Design et synthèse de nouveaux sels organiques pour le développement de polyélectrolytes

Charline Chardin

▶ **To cite this version:**

Charline Chardin. Design et synthèse de nouveaux sels organiques pour le développement de polyélectrolytes. Organic chemistry. Normandie Université, 2018. English. NNT : 2018NORMC278 . tel-02418610

HAL Id: tel-02418610
https://theses.hal.science/tel-02418610

Submitted on 19 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Design et synthèse de nouveaux sels organiques pour le développement de polyélectrolytes.

Présentée et soutenue par
Charline CHARDIN

Thèse soutenue publiquement le 18/12/2018 devant le jury composé de		
Mme SANDRINE BOUQUILLON	Professeur des universités, Université Reims Champagne Ardenne	Rapporteur du jury
Mme LYDIE VIAU	Chargé de recherche HDR, Université de Besançon Franche-Comté	Rapporteur du jury
M. JEROME BAUDOUX	Maître de conférences, Université Caen Normandie	Membre du jury
Mme JANNICK DUCHET-RUMEAU	Professeur des universités, INSA Lyon	Membre du jury
M. FREDERIC GUILLEN	Professeur des universités, Université Toulouse 3 Paul Sabatier	Président du jury
M. SEBASTIEN LIVI	Maître de conférences, INSA Lyon	Membre du jury
M. JACQUES ROUDEN	Professeur des universités, 14 ENSI de Caen	Directeur de thèse

Thèse dirigée par JACQUES ROUDEN, Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique (Caen)

UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

ED 508 NC Normande de Chimie

lcmt

Remerciements

Je n'aurais pas pensé un jour m'engager dans une telle aventure comme celle-ci. Cependant, une belle opportunité s'est présentée, celle de réaliser une thèse, alors je ne pouvais pas la laisser passer...

A ce stade, ce sont trois années de recherche qui se sont écoulées avec de jolies expériences réalisées au sein du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) de Caen et de nombreuses découvertes au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de Lyon. Ainsi, j'exprime ma reconnaissance envers ces deux organismes de recherche et toutes les personnes qui ont contribué à l'élaboration de l'ensemble de ces travaux de recherche. Par ailleurs, cette thèse n'aurait pas été possible sans le financement de la Région Normandie et l'aide précieuse du laboratoire lyonnais.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à mon directeur de thèse, Pr. Jacques ROUDEN, pour son accueil au sein de son équipe, son aide et ses conseils. Je ne saurais jamais assez remercier mon encadrant, Dr. Jérôme BAUDOUX, de m'avoir accordé sa confiance, apporté ses brillantes intuitions et donné ses encouragements durant ces trois années de thèse. D'une grande générosité, il a su m'apporter tout ce dont j'avais besoin afin de réaliser ce projet dans les meilleurs conditions. Je tenais également à remercier le Dr. Sébastien LIVI pour sa gentillesse, ses précieux conseils et son encadrement lors des différents séjours réalisés au sein du laboratoire lyonnais qui m'ont permis d'élargir mes compétences et de me performer sur la mise en œuvre et les techniques de caractérisation des matériaux polymères. Grâce à cette collaboration, j'ai pu comprendre l'important lien qui relie la chimie organique à la chimie des matériaux.

J'exprime toute ma gratitude aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail. Un grand merci aux rapporteurs, Pr. Sandrine BOUQUILLON et Dr. Lydie VIAUX pour leur suggestions et remarques scientifiques. Je remercie également Pr. Frédéric GUILLEN pour avoir accepté la présidence de ce jury ainsi que pour ces précieux conseils. Je remercie également Pr. Jannick DUCHET-RUMEAU pour avoir apporter ses conseils et permis d'élargir la discussion.

Je n'oublie pas mes collègues, Dr. Aurélien CHARDON et Eléonore Morisset, pour leur grand soutien et leur bonne humeur au sein de l'équipe. Merci pour tous ces moments de rire et de partage malgré une atmosphère studieuse. Je souhaite également remercier tous les stagiaires qui ont participé à ce projet.

Enfin, une grande pensée à ma famille et mes proches qui m'ont toujours vivement soutenus et donnés la force et le courage de réaliser cette thèse.

Finalement, je suis ravie d'avoir vécu cette fabuleuse expérience par la réalisation d'un doctorat en chimie. C'est la fin d'une belle aventure enrichissante et qui permet de faire de très belles rencontres...

Table des Matières

Introduction générale 1

Références introduction générale.....9

Partie I : Accès à des monomères ioniques porteurs de fonctions époxydes

Chapitre I : Synthèse et aménagement fonctionnel de l'hétérocycle imidazolium .. 15

1. Introduction.....17

2. Etat de l'art 19

2.1. Accès à des sels d'imidazolium 20
2.1.1. Synthèse de sels d'imidazolium à partir de *N*-aryl- ou *N*-alkyl(acyl)imidazoles 20
2.1.1.1. *N*-arylation du cycle imidazole 20
2.1.1.2. *N*-alkyl(acyl)ation du cycle imidazole 29
2.1.1.3. Quaternarisation d'imidazoles par *N*-alkyl(acyl)ation 29
2.1.1.4. Quaternarisation d'imidazoles par *N*-arylation 32
2.1.2. Synthèse de sels d'imidazolium par cyclisation 37
2.1.2.1. Préparation de 1,3-diarylimidazoliums symétriques..... 37
2.1.2.2. Préparation d'imidazoliums dissymétriques 43
2.2. Synthèse d'époxyde à partir d'une double liaison C=C ou C=O..... 45
2.2.1. Réaction de Corey- Chaykovsky 46
2.2.2. Epoxydation de Prilezhaev..... 47
2.2.3. Réaction de Williamson intramoléculaire..... 48
2.2.4. Epoxydation utilisant des dioxiranes 49
2.3. Epoxydation d'alcènes en présence d'un liquide ionique 50
2.3.1. Utilisation de LIs comme solvant pour l'époxydation d'alcènes..... 50
2.3.2. Utilisation de LIs comme oxydant pour l'époxydation d'alcènes 52
2.3.3. Utilisation de LIs comme catalyseur pour l'époxydation d'alcènes..... 52
2.4. Les liquides ioniques comme acteurs pour l'ouverture d'époxydes 53

3. Conclusion et objectifs 55

Chapitre II : Synthèse de sels d'imidazolium porteurs de fonctions époxydes 57

1. Introduction.....59

2. Mise au point de la méthodologie d'oxydation de sels.....59

2.1. Preuve de concept : Synthèse et purification de sels porteurs d'une fonction époxyde..... 60
2.1.1. Synthèse du substrat référence 60
2.1.2. Extraction sélective et exclusive du produit 62
2.2. Influence de la longueur de la chaîne sur l'oxydation..... 63
2.2.1. Synthèse de sels avec différentes chaînes aliphatiques 63
2.2.2. Etude des propriétés thermiques des sels avec différentes chaînes aliphatiques..... 65
2.3. Influence de l'anion 66
2.3.1. Epoxydation de sels avec différents anions..... 66
2.3.2. Etude des propriétés thermiques des sels avec différents anions 67
2.4. Influence du cation sur les propriétés du sel..... 68
2.4.1. Synthèse d'un sel phényl- et benzylimidazolium 68

2.4.2. Synthèses de sels pyridinium et méthylpyrrolidinium 71
2.5. Discussion - Limitation de la méthodologie 72
3. Optimisation de la méthodologie d'oxydation des sels 73
3.1. Etude des agents oxydants 73
3.1.1. Oxydation avec le peroxyde d'hydrogène-urée 73
3.1.2. Oxydation avec l'acide trifluoroperacétique ou l'acide peracétique 74
3.1.3. Oxydation avec le diméthyldioxirane 75
3.1.3.1. Influence du bras espaceur 76
3.1.3.2. Influence de l'anion 76
3.1.3.3. Influence du cation 76
3.2. Etude cinétique de la conversion du sel **2a** en époxyde 77
3.3. Conclusion : Ouverture de la méthodologie 78
4. Synthèse des sels porteurs de deux fonctions époxydes 78
4.1. Synthèse de sels diépoxydes symétriques 78
4.2. Présentation des cibles 80
4.3. Synthèses de sels avec un squelette carboné 80
4.3.1. Synthèse d'un sel aryl-imidazolium porteur de chaînes aliphatiques 80
4.3.2. Synthèse d'un sel bis-imidazolium 81
4.3.3. Synthèse d'un sel porteur d'une chaîne aliphatique plus longue 82
4.3.4. Analyse du comportement thermique des sels **25**, **28**, **31** et **39** 83
4.4. Accès à des sels diépoxydes fonctionnalisés 84
4.4.1. Synthèses de sels possédant une fonction éther 84
4.4.2. Synthèse d'un sel avec une fonction ester 86
4.4.3. Synthèse d'un sel avec un bras espaceur court entre l'aromatique et une fonction oxygénée 87
4.4.4 Synthèse d'un sel avec un bras espaceur court le cœur ionique et l'aromatique 88
4.4.5. Synthèse d'un sel comportant deux groupements aromatiques 89
5. Discussion et interprétation 90
6. Conclusion 92
7. Synthèse de sels symétriques par formation « one pot » du cycle imidazolium 92
7.1. Introduction 92
7.2. Synthèses d'imidazoliums diaryles porteurs de fonctions acides 92
7.3. Synthèse d'un sel diaryle porteurs de deux fonctions ester 94
7.4. Discussion : Limitation de la méthodologie 97
8. Conclusion 97
9. Perspectives 98
9.1. Développement de l'accès à des imidazoliums diaryles 98
9.2. Développement de nouveaux imidazoliums avec une fonction chélatante 100

Chapitre III : Synthèse de sulfonimides inédits 101

1. Introduction 103
2. Etat de l'art 103
2.1. Les anions des poly(liquides ioniques) 103
2.2. Principales spécificités des anions de monomères LIs 105
2.2.1. Influence sur la solubilité des PILs 105

2.2.2. Influence sur les caractéristiques physiques des PILs 106
2.2.3. Influence sur la conductivité ionique des PILs 107
2.2.4. Influence sur la stabilité thermique 107
2.3. Développement de PILs anioniques 108
2.4. Les anions sulfonimides 110
2.4.1. Le bis(fluorosulfonyl)imide 110
2.4.1.1. Préparation du bis(chlorosulfonyl)imide 110
2.4.1.2. Préparation du bis(fluorosulfonyl)imide 111
2.4.2. Les (fluorosulfonyl)(perfluoroalkanesulfonyl)imides 113
2.4.2.1. Préparation du (chlorosulfonyl)(trifluoroalkanesulfonyl)imide 114
2.4.2.2. Accès aux (fluorosulfonyl)(perfluoroalkanesulfonyl)imides 115
2.5. Principales voies d'accès aux sulfonimides 115
2.5.1. Préparation de RSO_2Cl 115
2.5.1.1. Chlorosulfonylation d'aromatiques 116
2.5.1.2. Oxyhalogénation de thiols 117
2.5.1.3. Réaction de Meerwein et catalyse photoredox 119
2.5.2. Préparation de RSO_2NHR 120
2.5.3. Synthèses de composés sulfonimides 122
2.5.3.1. Accès à des sulfonimides monoaryles 122
2.5.3.2. Accès à des sulfonimides biaryles 123
2.5.3.3. Accès à des sulfonimides dialkyles 123
2.6. Conclusion 125
3. Résultats 125
3.1. Introduction 125
3.2. Préparation de sulfonimides 125
3.2.1. A partir du bis(chlorosulfonyl)imide 125
3.2.1.1. Préparation du réactif 126
3.2.1.2. Tests de la réactivité du bis(chlorosulfonyl)imide 126
3.2.1.3. Synthèse d'un sel sulfonimide aromatique fluoré 127
3.2.1.4. Synthèse d'un sel sulfonimide aromatique porteur de fonctions époxydes 129
3.2.2. A partir de chlorure de sulfonyle et de sulfonamide 130
3.2.2.1. Synthèse d'un sulfonimide symétrique à partir de l'anisole 130
3.2.2.2. Synthèse d'un anion sulfonimide fluoré à partir du trifluorométhanesulfonamide 132
3.2.2.3. Synthèse d'anions sulfonimides à partir d'un chlorure de sulfonyle fluoré ou trifluoré 133
3.2.2.4. Synthèse de sels diépoxydes avec des anions fluorés 134
3.2.3. A partir d'un arylsulfonate commercial 136
3.2.3.1. Synthèse d'un monoépoxyde imidazolium sulfonate 136
3.2.3.2. Synthèse d'un diépoxyde imidazolium sulfonate 138
3.3. Conclusion et perspectives 139
Chapitre IV : Partie expérimentale 143
Références 195

Partie II : Design de polyélectrolytes à partir de nouveaux monomères liquides ioniques imidazolium

Chapitre I : Etat de l'art 225

1. Introduction 227

2. Les polymères époxy 229

2.1. Les prépolymères époxy 230
2.2. Les durcisseurs 232
2.2.1. Les durcisseurs amines 232
2.2.1.1. Les amines (cyclo)aliphatiques 233
2.2.1.2. Les amines aromatiques 233
2.2.1.3. Les polyétheramines « Jeffamine » 235
2.2.1.4. Des amines modifiées : les cétimines 235
2.2.2. Les durcisseurs polyamides 236
2.2.3. Le dicyandiamide 236
2.3. Les catalyseurs ou amorceurs 237
2.3.1. Les amines tertiaires 237
2.3.2. Les imidazoles 238
2.3.3. Les complexes d'amine-trifluorure de bore 239
2.4. Les mécanismes de polymérisation 239
2.4.1. La polymérisation par étapes 240
2.4.2. L'homopolymérisation en chaîne 241
2.4.3. Copolymérisation en chaîne 242
2.4.4. Polymérisation double 243

3. Propriétés générales et applications des polymères époxy 243

3.1. Propriétés des réseaux époxy 243
3.2. Applications des réseaux époxy 244
3.2.1. Peinture et revêtements 245
3.2.2. Electrique et électronique 245
3.2.3. Composites 245

4. Les polyélectrolytes 246

5. Les électrolytes polymères gélifiés 248

5.1. Méthodes de préparation d'électrolytes polymères à base de LIs 251
5.1.1. Dopage du polymère par des liquides ioniques 251
5.1.2. Polymérisation/réticulation de monomères dans des LIs 252

6. Les poly(liquides ioniques) 253

6.1. Synthèse des poly(liquides ioniques) 254
6.1.1. Les PILs cationiques 255
6.1.2. Les PILs anioniques 259
6.2. Propriétés et applications des poly(liquides ioniques) 261
6.2.1. Domaine énergétique 261
6.2.2. Domaine biologique 262
6.2.3. Chimie Analytique 263
6.2.4. Capteurs 264
6.2.5. Membranes perm-sélectives 264
6.2.6. Catalyse 264

7. Systèmes époxy-LI.....266
8. Electrolytes gélifiés composés d'un réseau époxy-amine contenant des LIs.....268
9. Développement de polymères à partir de monomères époxydes liquides ioniques 271
10. Conclusion 275

Chapitre II : Mise en œuvre et caractérisation de matériaux polymères architecturés par des liquides ioniques.....277

1. Introduction.....279
2. Etude mécanistique de l'ouverture d'un époxyde 280
2.1. Test de stabilité de l'époxyde-imidazolium 281
2.2. Etude avec une amine primaire..... 281
2.2.1. Cinétique de l'ouverture de l'époxyde à différentes températures..... 282
2.2.2. Cinétique de l'ouverture de l'époxyde en défaut d'amine primaire 285
2.3. Cinétique de l'ouverture de l'époxyde par une amine secondaire 287
2.4. Etude avec une amine tertiaire 289
2.5. Etude avec des aminoalcools..... 291
2.5.1. Ouverture de l'époxyde par le dimépranol..... 291
2.5.2. Ouverture de l'époxyde par la *N*-méthyl éthanolamine..... 294
2.6. Rôle de la fonction alcool dans l'ouverture des époxydes 295
2.7. Ouverture de l'époxyde par une diamine..... 296
2.8. Tests avec un durcisseur amine : la « Jeffamine D230 » 299
2.9. Discussion 299
3. Mise en œuvre d'un réseau époxy 301
4. Méthodes de caractérisation.....301
4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)..... 301
4.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 301
4.3. Energie de surface 302
4.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 302
4.5. Analyse mécanique dynamique (AMD) 302
4.6. Microscopie électronique à transmission (MET) 302
4.7. Caractérisations diélectriques 302
5. Etude du comportement à la réticulation du système époxyde-amine 303
5.1. Etude de la réactivité du système..... 303
5.2. Evaluation de la conversion des fonctions époxydes 304
6. Etudes des propriétés finales du réseau époxy-amine.....306
6.1. Propriétés thermomécaniques du réseau époxy-amine 306
6.2. Stabilité thermique du réseau époxy-amine 308
6.3. Energie de surface du réseau époxy..... 309
6.4. Conductivité ionique du réseau époxy 310
7. Conclusion 312
Annexe Partie II 313
Références..... 349
Conclusion générale.....369

Glossaire

Réactifs

Ac_2O : Anhydride acétique
AIBN : Azobisisobutyronitrile
DAD : 1,4-diaryl-1,4-diazadiènes
DCC : *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide
DCDMH : 1,3-dichloro-5,5-diméthylhydantoïne
DMDO : Diméthyldioxirane
DICY : Dicyandiamide (ou cyanoguanidine)
ECH (ou EPI) : Epichlorhydrine
LiHMDS : Bis-triméthylsilylamidure de lithium
*m*CPBA : Acide *m*étachloroperoxybenzoïque
NCS : *N*-Chlorosuccinimide
NMP : *N*-méthyl-2-pyrrolidone
PAA : Acide peracétique
TAPC : 1,3,5-triazo-2,4,6-triophosphorine 2,2,4,4,6,6-hexachlorure
TEBAC : Chlorure de benzyltriéthylammonium
TFA : 1,1,1-trifluoroacétone
TFAA : Acide trifluoroacétique
TFPAA : Acide trifluoroperacétique
TMEDA : Tétraméthylèthylènediamine
TMSCl : Chlorotriméthylsilane
UHP : Peroxyde d'hydrogène-urée

Techniques de caractérisation

ATG : Analyse thermogravimétrique (TGA, Thermogravimetric analysis)
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry)
DMA : Analyse mécanique dynamique (Dynamical mechanical analysis)
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
MET : Microscopie électronique à transmission (TEM, Transmission electron microscopy)
RMN : Résonnance magnétique nucléaire (NMR, Nuclear magnetic resonance)

Electrodes

LFP : $LiFePO_4$
LMO : $LiMn_2O_4$
LTO : $Li_4Ti_5O_{12}$

Monomères

DGEBA (ou BADGE) : Diglycidyl éther de bisphénol A
D230 : Polyétheramine (Jeffamine)
DGEBD : Diglycidyl éther du 1,4-butanediol
TGETMP : Triglycidyl éther du triméthylolpropane

Polymères

LPEI : Poly(éthylène imine) linéaire
PDOX : Polydioxirane
PEGDM : Poly(éthylène glycol diméthacrylate)

PES : Polyéthersulfone
POE : Poly(oxyéthylène)
POM-LIs : Péroxopolyoxométalate-liquides ioniques
PPSU : Polyphénylsulfone
PP : Polypropylène
PVDF : Polyvinylidène fluorure
PVDF-HFP : Poly(vinylidène fluorure-hexafluoropropylène)
PAH Poly(allylamine hydrochlorure)
PDDA Poly(diméthyl diallylammonium) chlorure
PVMP Poly(4-vinyl-1-méthyl-pyrridinium) bromure
PPS Poly(styrène sulfonate)
PVS Poly(vinyl sulfonate)
PAA Poly(acide acrylique)
PMA Poly(acide méthacrylique)

Cations

BMIM (ou BMI) : 1-Butyl-3-méthylimidazolium
BMPy (ou B4MePy) : 1-Butyl-4-méthylpyridinium
BMPyrr (ou PYR_{14}) : 1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium
BMPip : 1-Butyl-1-methylpipéridinium
EMIM (ou EMI) : 1-éthyl-3-méthylimidazolium
EVIM : 1-éthyl-3-vinylimidazolium
HTMA : Hexyltriméthylammonium
$IM(2o2)_{11}$: 1,2-diméthyl-3-éthoxyéthyl imidazolium
MPPip : 1-meéthyl-1-prol pipéridinium
PIP_{13} : 1-propyl-1-méthylpipéridinium
Pyr_{13} : 1-propyl-1-méthylpyrrolidinium
PYR_{1201} : 1-éthyl(méthyléther)-1-méthylpyrrolidinium
PYR_{24} : 1-éthyl-butylpyrrolidinium

Anions

ACE : Acétate
BETI : Bis(perfluoroéthylsulfonyl)imide
DCA : Dicyanamide
DCT : Dicyanotriazolate
DMP : Diméthylphosphate
$FPFSI^-$: Fluorosulfonyl(pentafluoroalkanesulfonyl)imide
FSI^- : Bis(fluorosulfonyl)imide
$FTFSI^-$: Fluorosulfonyl(trifluoroalkanesulfonyl)imide
HCSI : Bis(chlorosulfonyl)imide
HFSI : Bis(fluorosulfonyl)imide
MSF : Méthylsufonate
MSU : Méthylsulfate
TFA : Trifluoroacétate
TFO : Trifluorométhylsulfonate
TFSAM : Trifluorométhylsulfonyl-*N*-cyanoamide
$TFSI^-$ (ou NTf_2^-) : Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, les sels organiques représentent un vaste domaine de recherche et de développement dans les secteurs académiques et industriels.[1] Depuis le début du 21ème siècle, l'émergence de nouveaux composés ioniques aux propriétés inédites dont une majorité sont appelés « liquides ioniques » (LIs) a engendré un vaste engouement de la communauté scientifique mais également des pouvoirs publics. En effet, ces sels favorisent une approche plus écologique de la chimie puisqu'ils interviennent à différents niveaux des 12 principes de la chimie verte.[2]

1. Les liquides ioniques : une nouvelle source d'innovation depuis plus de 20 ans

Entre les années 1950 et 1980, une première série de LIs est apparue avec notamment les chloroaluminates (Sel/$AlCl_3$), conçus pour des applications électrolytiques et pour l'armement.[3] A partir de 1982, la stabilité électrochimique plus importante des cations imidazolium contrairement aux cations pyridinium[4] a favorisé le développement de batteries à partir notamment du chloroaluminate d'1-éthyl-3-méthylimidazolium.[5] Cependant, l'anion chloroaluminate est facilement hydrolysable et engendre la libération d'acide chlorhydrique. C'est pourquoi, dans les années 1990, les LIs de deuxième génération sont apparus tels que les sels de dialkylimidazolium associés aux anions tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, sulfate, nitrate et acétate plus stables à l'air et à l'eau.[6]

De nos jours, les liquides ioniques représentent une large famille de sels fondus avec une température de fusion inférieure à 100 °C, généralement constitués d'un cation organique volumineux et d'un anion organique ou inorganique (**Figure 1**).[7] Il est à noter que les cations les plus étudiés et utilisés sont des hétérocycles de type imidazolium, pyridinium voire pyrrolidinium mais aussi des espèces de type alkylammonium ou alkylphosphonium (**Figure 1 - Cations**).

---

[1] Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123-150. DOI: 10.1039/B006677J.

[2] (a) Freemantle, M. An Introduction to Ionic Liquids. *RSC Publishing*, **2010**. ISBN: 978-1-84755-161-0. (b) Mallakpour S.; Dinari M. Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects. In: Mohammad A., Inamuddin D. (eds) Green Solvents II. Springer, Dordrecht, **2012**. DOI: 10.1007/978-94-007-2891-2_1.

[3] Plaquevent, J.-C. « Qu'attendre des liquides ioniques en chimie organique ? », *Histoire de la recherche contemporaine.* Tome I-N°2 **2012**, 126-123. DOI : 10.4000/hrc.162.

[4] Gale, R. J; Osteryoung, R. A. Electrochemical Reduction of Pyridinium Ions in ionic Aluminum Chloride: Alkylpyridinium Halide Ambient Temperature Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 2167-2172. DOI: 10.1149/1.2129366.

[5] Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263-1264. DOI: 10.1021/ic00133a078.

[6] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967. DOI: 10.1039/C39920000965.

[7] Earle, M. J.; Seddon, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391-1398. DOI: 10.1351/pac200072071391.

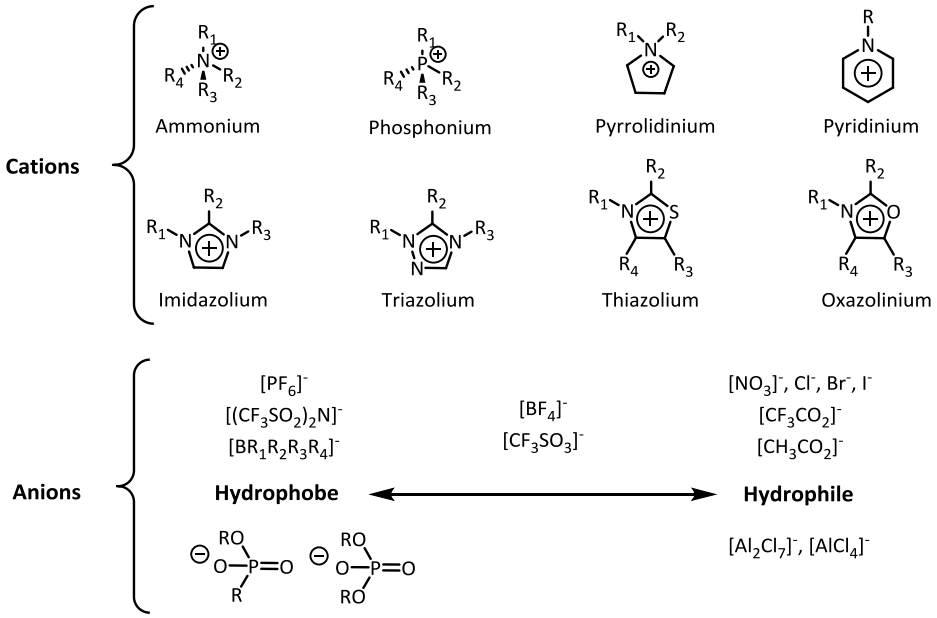


Figure 1 : Principaux cations et anions des LIs[8]

Les anions jouent un grand rôle dans les propriétés finales des LIs, l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ($TFSI^-$) conduira à des sels hydrophobes alors que ceux avec les anions bromure (Br^-) ou chlorure (Cl^-) seront hydrophiles (**Figure 1 - Anions**). Ainsi, ces sels organiques peuvent être synthétisés et modulés très facilement par un choix multiple de combinaisons cations/anions possibles selon le domaine d'application visé.

2. Propriétés inédites et grandes applications des LIs

Initialement, les liquides ioniques ont été largement promus en tant que nouveaux solvants « verts » pour de nombreuses synthèses organiques[9] ainsi que procédés de polymérisation et d'extraction.[10] Ces solvants sont bien souvent recyclables (récupération des catalyseurs) et ils possèdent de nombreuses caractéristiques intéressantes comme une viscosité plus ou moins importante, une faible pression de vapeur saturante, une bonne stabilité thermique et chimique, une ininflammabilité et une miscibilité maîtrisable vis-à-vis de certains solvants traditionnels.[11] Bien souvent, ces milieux augmentent la vitesse et la sélectivité d'une réaction dans des conditions expérimentales plus douces.[12]

[8] Yuan, J.; Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. *Polymer* **2011**, *52*, 1469-1482. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.01.043.

[9] (a) Bouquillon, S.; Courant, T.; Dean, D.; Gathergood, N.; Morrissey, S.; Pegot, B.; Scammells, P. J.; Singer, R. D. Biodegradable Ionic Liquids: Selected Synthetic Applications. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 843-847. DOI: 10.1071/CH07257. (b) Hayouni, S.; Ferlin, N.; Bouquillon, S. High catalytic and recyclable systems for heck reactions in biosourced ionic liquids. *Mol. Catal.* **2017**, *437*, 121-129. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.05.007.

[10] Kubisa, P. Ionic liquids as solvents for polymerization processes—Progress and challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1333-1347. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.001.

[11] Lei, Z; Chen, B.; Koo, Y.-M.; MacFarlane, D. R. Introduction: Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6633-6635. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00246.

[12] Chiappe, C.; Pieraccini, D. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275-297. DOI: 10.1002/poc.863.

Au cours des dernières années, de nombreuses applications autour des LIs ont émergé en partie grâce à ces différentes propriétés (**Figure 2**).[13] Rien que dans le domaine des matériaux polymères,[14] les LIs peuvent être utilisés comme auxiliaires technologiques de ressources renouvelables,[15] solvants de polymérisation,[10,12] lubrifiants[16] ou plastifiants,[17] compatibilisants de mélange de thermoplastiques[18] et biopolymères,[19] blocs de construction pour le design de polymères nanostructurés[20] ou encore comme agents tensio-actifs dans les nanocomposites.[21]

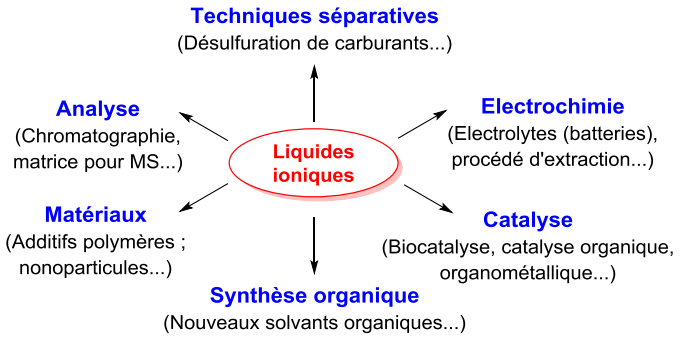


Figure 2 : Principaux domaines d'applications des liquides ioniques

En parallèle de ces nombreux domaines, les LIs forment des candidats idéaux pour les dispositifs électrochimiques[22] et pour la mise en œuvre de nouveaux électrolytes.[23] En effet, ces sels peuvent intervenir dans le développement d'électrolytes polymères solides[24] pour la conversion et le

[13] (a) Tourné-Péteilh, C.; Devoisselle, J.-M.; Vioux, A.; Judeinstein, P.; In, M.; Viau, L. Surfactant properties of ionic liquids containing short alkyl chain imidazolium cations and ibuprofenate anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15523-15529. DOI: 10.1039/C1CP21057B. (b) Kaoukabi, A.; Guillen, F.; Qayouh, H.; Bouyahya, A.; Balieu, S.; Belachemi, L.; Gouhier, G.; Lahcini, M. The use of ionic liquids as an organocatalyst for controlled ring-opening polymerization of ϵ-caprolactone. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *72*, 16-23. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.02.002.

[14] Lu, J; Yan, F.; Texter, J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 431-448. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.001.

[15] (a) Wang, H.; Gurau, G.; Rogers, R. D. Ionic liquid processing of cellulose. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1519-1537. DOI: 10.1039/C2CS15311D. (b) Isik, M.; Sardon, H.; Mecerreyes, D. Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*, 11922-11940. DOI: 10.3390/ijms150711922.

[16] (a) Sanes, J.; Carrión, F. J.; Jiménez, A. E.; Bermúdez, M. D. Influence of temperature on PA 6–steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant. *Wear* **2007**, *263*, 658-662. DOI: 10.1016/j.wear.2006.11.034. (b) Park, K.; Ha, J. U.; Xanthos, M. Ionic liquids as plasticizers/lubricants for polylactic acid. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 1105-1110. DOI: 10.1002/pen.21629.

[17] (a) Scott, M. P.; Rahman, M.; Brazel, C. S. Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1947-1953. DOI: 10.1016/S0014-3057(03)00129-0. (b) Rahman, M.; Brazel, C. S. Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride). *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 3371-3382. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.012.

[18] Yousfi, M.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J. Ionic liquids: A new way for the compatibilization of thermoplastic blends. *Chem. Eng. J.* **2014**, *255*, 513-524. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.080.

[19] (a) Livi, S.; Bugatti, V.; Marechal, M.; Soares, B. G.; Barra, G. M. O.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Ionic liquids-lignin combination: an innovative way to improve mechanical behaviour and water vapour permeability of eco-designed biodegradable polymer blends. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 1989-1998. DOI: 10.1039/C4RA11919C. (b) Lins, L. C.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butylene-adipate-co-terephtalate)/poly(lactic acid) (PBAT/PLA). *RSC Adv.* **2015**, *5*, 59082-59092. DOI: 10.1039/C5RA10241C.

[20] (a) Livi, S.; Gérard, J.-F.; Duchet-Rumeau, J. Ionic liquids: structuration agents in a fluorinated matrix. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3589-3591. DOI: 10.1039/C0CC04273K. (b) Livi, S.; Bugatti, V.; Soares, B. G.; Duchet-Rumeau, J. Structuration of ionic liquids in a poly(butylene-adipate-co-terephtalate) matrix: its influence on the water vapour permeability and mechanical properties. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3758-3762. DOI: 10.1039/C4GC00969J.

[21] Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid extraction. *Chem. Commun.* **1998**, *0*, 1765-1766. DOI: 10.1039/A803999B.

[22] Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621-629. DOI: 10.1038/nmat2448.

[23] Ohno, H. Electrochemical aspects of ionic liquids. Eds. Wiley, **2011**. ISBN: 978-0-470-64781-3.

[24] (a) Ueki, T.; Watanabe, M. Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3739-3749. DOI: 10.1021/ma800171k. (b) Nakajima, H.; Ohno, H. Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives. *Polymer* **2005**, *46*, 11499-11504. DOI:10.1016/j.polymer.2005.10.005.

stockage de l'énergie,[25] ou encore dans des cellules solaires photo-électrochimiques.[26] Pour les électrolytes de batteries, des matériaux conducteurs d'ions sous forme de films sont généralement préférés aux matériaux liquides. Néanmoins, l'utilisation de LIs comme électrolyte augmente la performance, la sécurité, la cyclabilité et la stabilité à long terme de divers dispositifs électrochimiques. Pour préparer des matériaux sous formes de films conducteurs d'ions basés sur les LIs, la polymérisation de LIs est l'une des meilleures stratégies dont la méthode la plus utilisée est la gélification de LIs. Cependant, un bon confinement du liquide ionique à l'intérieur de la matrice polymère est nécessaire pour prévenir les éventuelles fuites de l'électrolyte. Une autre stratégie consiste à préparer des électrolytes polymères solides ayant une moitié de LIs (partie cationique ou anionique) dans la structure du polymère.[27] Ces électrolytes peuvent montrer une bonne conductivité ionique sans composant liquide et leurs propriétés sont généralement favorables à certaines applications de matériaux conducteurs d'ions.

A ce jour, les liquides ioniques sont principalement étudiés en tant qu'additifs dans les réseaux époxy pour développer de nouveaux électrolytes polymères, revêtements anticorrosifs ou pour des applications composites.[28] Deux méthodes peuvent intervenir pour combiner les liquides ioniques avec un réseau époxy. L'une repose sur l'utilisation de LIs fonctionnalisés en tant que prépolymères époxy afin d'assurer une conductivité ionique aux électrolytes polymères basés sur un réseau époxy/amine.[29] En revanche, l'autre méthode consiste à mélanger les LIs en tant qu'additifs aux systèmes époxy.[30] Dans la large gamme de liquides ioniques polymérisés, appelés aussi poly(liquides ioniques) (PILs), ceux basés sur le fragment imidazolium ont notamment reçu une attention croissante.[31] La préparation de PILs-imidazoliums est principalement réalisée par polymérisation directe de monomère liquide ionique ou par modification post-synthèse de polymères préformés par ajout d'imidazoliums. Ainsi, plusieurs réseaux polymères ont été conçus pour accueillir des liquides ioniques[32] dont les réseaux à base de monomères époxydes[33] en raison d'une mise en œuvre simple et d'excellentes propriétés.[34]

---

[25] Ritchie, A. G.; Recent developments and likely advances in lithium rechargeable batteries. *J. Power Sources* **2004**, *136*, 285-289. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.013.

[26] Ileperuma, O. A.; Dissanayake, M. A. K. L.; Somasunderam, S.; Bandara, L. R. A. K. Photoelectrochemical solar cells with polyacrylonitrile-based and polyethylene oxide-based polymer electrolytes. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **2004**, *84*, 117-124. DOI: 10.1016/j.solmat.2004.02.040.

[27] (a) Ohno, H. Ito, K. Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 751-752. DOI: 10.1246/cl.1998.751. (b) Ohno, H. Molten salt type polymer electrolytes. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1407-1411. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00733-7.

[28] (a) Silva, A. A.; Livi, S.; Netto, D. B.; Soares, B. G.; Duchet, J.; Gérard, J-F. New epoxy systems based on ionic liquid. *Polymer* **2013**, *54*, 2123-2129. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.021. (b) Maka, H.; Spychaj, T.; Zenker, M. High performance epoxy composites cured with ionic liquids. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *31*, 192-198. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.06.023.

[29] (a) Matsumoto, K.; Endo, T. Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers. *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 278-282. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.018. (b) McDanel, W. M. Cowan, M. G.; Carlisle, T. K.; Swanson, A. K.; Noble, R. D.; Gin, D. L. Cross-linked ionic resins and gels from epoxide-functionalized imidazolium ionic liquid monomers. *Polymers* **2014**, *55*, 3305-3313. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.04.039.

[30] (a) Matsumoto, K; Endo, T. Confinement of ionic liquid by networked polymers based on multifonctional epoxy resins. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6981-6986. DOI: 10.1021/ma801293j. (b) Nguyen, T. K. L.; Livi, S.; Pruvost, S.; Soares, B. G.; Duchet-Rumeau, J. Ionic liquids as reactive additives for the preparation and modification of epoxy networks. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 3463-3471. DOI: 10.1002/pola.27420.

[31] (a) Oh, W. S. Synthesis and applications of imidazolium-based ionic liquids and their polymer derivatives (2012). Doctoral Dissertations. **1958**. (b) Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochim. Acta* **2000**, *357-358*, 97-102. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00373-7.

[32] Zhang, S.; Lee, K. H.; Frisbie, C. D.; Lodge, T. P. Ionic Conductivity, Capacitance, and Viscoelastic Properties of Block Copolymer-Based Ion Gels. *Macromolecules* **2011**, *44*, 940-949. DOI: 10.1021/ma102435a.

[33] Matsumoto, K.; Endo, T. Confinement of Ionic Liquid by Networked Polymers Based on Multifunctional Epoxy Resins. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6981-6986. DOI: 10.1021/ma801293j.

[34] Pascault, J. P.; Williams, R. J. J. In Epoxy Polymers: New Materials and Innovations; Wiley, **2010**. ISBN: 978-3-527-62871-1.

3. Positionnement de l'étude

Dans la littérature, le prépolymère époxy le plus répandu est l'éther diglycidique du bisphénol A.[35] Ce monomère couramment nommé DGEBA ainsi que ces dérivés ont été très utilisés en raison d'un bon comportement vis-à-vis des diamines pour conduire à différents polymères époxy.[36] Cependant, celui-ci est obtenu à partir de bisphénol A (BPA) reconnu perturbateur endocrinien[37] et d'épichlorhydrine (ECH ou EPI) également classée composé cancérogène, mutagène et reprotoxique (CMR) (**Figure 3**).

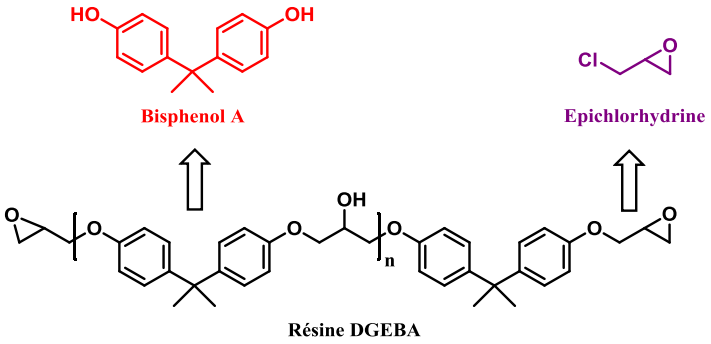


Figure 3 : Représentation schématique de la composition du DGEBA

Pour ces raisons, le BPA a été interdit en France depuis 2015 dans tous les matériaux au contact de l'alimentation poussant les fabricants à trouver de nouvelles solutions comme l'utilisation de polypropylène (PP), polyéthersulfone (PES), polyphénylsulfone (PPSU) et copolyester. Actuellement, des produits de substitution sont développés pour des applications comme les adhésifs dentaires[38] et les papiers thermiques.[39] Cependant, ceux-ci posent tout autant d'interrogation que le bisphénol A, ce qui complique la tâche des industriels.[40]

Ainsi, le projet mis en place consiste à utiliser des procédés performants de polymérisation d'époxydes réalisés en présence de liquides ioniques[41] et d'ajouter une interaction supplémentaire avec l'ajout d'une partie ionique à de nouveaux prépolymères époxydes. Ceux-ci devront permettre la préparation de réseau époxy avec des propriétés améliorées par rapport aux réseaux classiques de

---

[35] (a) Dewprashad, B.; Eisenbraun, E. J. Fundamentals of Epoxy Formulation. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 290-294. DOI: 10.1021/ed071p290. (b) Souza, J. P. B.; Reis, J. M. L. Thermal behavior of DGEBA (Diglycidyl Ether of Bisphenol A) adhesives and its influence on the strength of joints. *Appl. Adhes. Sci.* **2013**, 1: 6. DOI: 10.1186/2196-4351-1-6.

[36] (a) Barrère, C.; Dal Maso, F. RÉSINES ÉPOXY RÉTICULÉES PAR DES POLYAMINES : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS. Revue de l'institut français du pétrole **1997**, *52*, 317-355. (b) McCoy, J. D.; Ancipink, W. B.; Clarkson, C. M.; Kropka, J. M.; Celina, M. C.; Giron, N. H.; Hailesilassie, L.; Fredj, N. Cure mechanisms of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine. *Polymer* **2016**, *105*, 243-254. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.10.028.

[37] Schierow, L.- J.; Lister, S. A. Bisphenol A (BPA) in Plastics and Possible Human Health Effects. Congressional Research Service, **2010**.

[38] Ely, G.; Sotto, G.; Lequeux, T.; Pham, T. N.; Ho, T. H. Utilisation de dérivés de monomères issus de l'isosorbide comme substituts des dérivés du bis-phénol A, FR3031976A1, **2016**.

[39] (a) Christensen, F. M.; Lithner, D.; Christensen, U.; Tordrup, S. W.; Krzywkowski, K. Alternative technologies and substances to bisphenol A (BPA) in thermal paper receipts. The Danish Environmental Protection Agency, Environmental Project No. 1553, **2014**. ISBN: 978-87-93178-20-5. (b) Liao, C.; Liu, F.; Kannan, K. Bisphenol S, a New Bisphenol Analogue, in Paper Products and Currency Bills and Its Association with Bisphenol A Residues. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6515-6522. DOI: 10.1021/es300876n.

[40] (a) Rosenmai, A. K.; Dybdahl, M.; Pedersen, M.; van Vugt-Lussenburg, B. M. A.; Wedebye, E. B.; Taxvig, C.; Vinggaard, A. M. Are Structural Analogues to Bisphenol A Safe Alternatives? *Toxicological Sciences* **2014**, *139*, 35-47. DOI: 10.1093/toxsci/kfu030. (b) Eladak, S.; Grisin, T.; Moison, D.; Guerquin, M.-J.; N'Tumba-Byn, T.; Pozzi-Gaudin, S.; Benachi, A.; Livera, G.; Rouiller-Fabre, V.; Habert, R. A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. *Fertility and Sterility* **2015**, *103*, 11-21. DOI: 10.1016/j.fertnstert.2014.11.005.

[41] (a) Guenther Soares, B.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Preparation of epoxy/MCDEA networks modified with ionic liquids. *Polymer.* **2012**, *53*, 60-66. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.11.043. (b) Guenther Soares, B.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Synthesis and Characterization of Epoxy/MCDEA Networks Modified with Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 826-834. DOI: 10.1002/mame.201000388.

type DGEBA et favoriser par la même occasion la compatibilité, l'organisation et donc la réticulation entre les réactifs.

4. Objectifs du projet et domaines visés

Dans ce contexte, l'incorporation rapide et efficace d'un ou plusieurs groupes époxydes sur un cation imidazolium représente un réel challenge synthétique. Pour atteindre ces objectifs, ce projet de thèse s'appuiera sur l'expertise du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) de Caen pour synthétiser des monomères ioniques inédits et du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymère (IMP) de l'INSA de Lyon pour l'étude et la mise en œuvre de nouveaux matériaux polymères. La première phase du projet a donc été consacrée à la mise au point d'une stratégie de synthèse flexible pouvant permettre un accès efficace à des monomères ioniques fonctionnalisés par des époxydes. A partir de ce travail de recherche fondamentale, le projet s'est ensuite dirigé vers la préparation et la caractérisation de nouveaux réseaux époxy ioniques en tant que futures alternatives inédites aux électrolytes polymères solides actuels (**Figure 4**).[42]

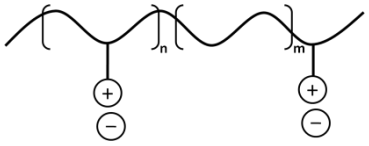


Figure 4 : Réseau ionique envisagé à base d'un monomère LI

En rapport aux deux parties précédemment citées, ce mémoire de thèse présentera tout d'abord un état de l'art portant sur l'aménagement fonctionnel de l'hétérocycle imidazolium. Dans un second chapitre, la mise en œuvre d'une méthodologie permettant l'accès à des imidazoliums porteurs de fonctions époxydes sera exposée pour aboutir à de nouveaux monomères ioniques. Les analyses du comportement thermique de ces nouveaux sels seront présentées et discutées pour conclure sur leur potentiel. Par la suite, la synthèse de sulfonimides pour l'élaboration d'anions inédits avec ou sans fonctions époxydes sera abordée avec un état de l'art de ce domaine. Enfin, le dernier chapitre sera constitué des différents modes opératoires ainsi que de la caractérisation de chacun des nouveaux composés (partie expérimentale).

La seconde partie débutera avec un état de l'art sur les polymères époxy, leurs propriétés et applications ainsi que sur les différentes voies de préparation de polyélectrolytes basés sur des liquides ioniques. Cette étude permettra de positionner notre recherche vis-à-vis des connaissances actuelles dans ce domaine. Un deuxième chapitre sera ensuite dédié à la mise en œuvre et à la caractérisation de matériaux polymères architecturés par des liquides ioniques. Une conclusion résumant les résultats obtenus et des perspectives établies terminera cette partie.

Enfin, une conclusion générale mettra en évidence les principaux résultats obtenus au cours de ces travaux et permettra d'en dégager des perspectives.

Note aux lecteurs :

La numérotation des références, des figures et des schémas débutera de façon indépendante au début des différentes parties. Par conséquent, certaines publications peuvent être référencées plusieurs fois. Ceci est dans le but de faciliter la lecture du manuscrit.

[42] Ohno, H. Design of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids. *Macromol. Symp.* **2007**, *249-250*, 551-556. DOI: 10.1002/masy.200750435.

Références
Introduction générale

Références introduction générale

[1] Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev*. **2008**, *37*, 123-150. DOI: 10.1039/B006677J.

[2] (a) Freemantle, M. An Introduction to Ionic Liquids. *RSC Publishing*, **2010**. ISBN: 978-1-84755-161-0. (b) Mallakpour S.; Dinari M. Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects. In: Mohammad A., Inamuddin D. (eds) Green Solvents II. Springer, Dordrecht, **2012**. DOI: 10.1007/978-94-007-2891-2_1.

[3] Plaquevent, J.-C. « Qu'attendre des liquides ioniques en chimie organique ? », *Histoire de la recherche contemporaine.* Tome I-N°2 **2012**, 126-123. DOI : 10.4000/hrc.162.

[4] Gale, R. J; Osteryoung, R. A. Electrochemical Reduction of Pyridinium Ions in ionic Aluminum Chloride: Alkylpyridinium Halide Ambient Temperature Liquids. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 2167-2172. DOI: 10.1149/1.2129366.

[5] Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263-1264. DOI: 10.1021/ic00133a078.

[6] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. ***J.*** *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967. DOI: 10.1039/C39920000965.

[7] Earle, M. J.; Seddon, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391-1398. DOI: 10.1351/pac200072071391.

[8] Yuan, J.; Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. *Polymer* **2011**, *52*, 1469-1482. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.01.043.

[9] (a) Bouquillon, S.; Courant, T.; Dean, D.; Gathergood, N.; Morrissey, S.; Pegot, B.; Scammells, P. J.; Singer, R. D. Biodegradable Ionic Liquids: Selected Synthetic Applications. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 843-847. DOI: 10.1071/CH07257. (b) Hayouni, S.; Ferlin, N.; Bouquillon, S. High catalytic and recyclable systems for heck reactions in biosourced ionic liquids. *Mol. Catal.* **2017**, *437*, 121-129. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.05.007.

[10] Kubisa, P. Ionic liquids as solvents for polymerization processes—Progress and challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1333-1347. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.001.

[11] Lei, Z; Chen, B.; Koo, Y.-M.; MacFarlane, D. R. Introduction: Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6633-6635. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00246.

[12] Chiappe, C.; Pieraccini, D. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275-297. DOI: 10.1002/poc.863.

[13] (a) Tourné-Péteilh, C.; Devoisselle, J.-M.; Vioux, A.; Judeinstein, P.; In, M.; Viau, L. Surfactant properties of ionic liquids containing short alkyl chain imidazolium cations and ibuprofenate anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15523-15529. DOI: 10.1039/C1CP21057B. (b) Kaoukabi, A.; Guillen, F.; Qayouh, H.; Bouyahya, A.; Balieu, S.; Belachemi, L.; Gouhier, G.; Lahcini, M. The use of ionic liquids as an organocatalyst for controlled ring-opening polymerization of ϵ-caprolactone. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *72*, 16-23. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.02.002.

[14] Lu, J; Yan, F.; Texter, J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 431-448. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.001.

[15] (a) Wang, H.; Gurau, G.; Rogers, R. D. Ionic liquid processing of cellulose. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1519-1537. DOI: 10.1039/C2CS15311D. (b) Isik, M.; Sardon, H.; Mecerreyes, D. Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials. *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, *15*, 11922-11940. DOI: 10.3390/ijms150711922.

[16] (a) Sanes, J.; Carrión, F. J.; Jiménez, A. E.; Bermúdez, M. D. Influence of temperature on PA 6–steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant. *Wear* **2007**, *263*, 658-662. DOI: 10.1016/j.wear.2006.11.034. (b) Park, K.; Ha, J. U.; Xanthos, M. Ionic liquids as plasticizers/lubricants for polylactic acid. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 1105-1110. DOI: 10.1002/pen.21629.

[17] (a) Scott, M. P.; Rahman, M.; Brazel, C. S. Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1947-1953. DOI: 10.1016/S0014-3057(03)00129-0. (b) Rahman, M.; Brazel, C. S. Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride). *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 3371-3382. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.012.

[18] Yousfi, M.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J. Ionic liquids: A new way for the compatibilization of thermoplastic blends. *Chem. Eng. J.* **2014**, *255*, 513-524. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.080.

[19] (a) Livi, S.; Bugatti, V.; Marechal, M.; Soares, B. G.; Barra, G. M. O.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Ionic liquids-lignin combination: an innovative way to improve mechanical behaviour and water vapour permeability of eco-designed biodegradable polymer blends. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 1989-1998. DOI: 10.1039/C4RA11919C. (b) Lins, L. C.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butylene-adipate-co-terephtalate)/poly(lactic acid) (PBAT/PLA). *RSC Adv.* **2015**, *5*, 59082-59092. DOI: 10.1039/C5RA10241C.

[20] (a) Livi, S.; Gérard, J.-F.; Duchet-Rumeau, J. Ionic liquids: structuration agents in a fluorinated matrix. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3589-3591. DOI: 10.1039/C0CC04273K. (b) Livi, S.; Bugatti, V.; Soares, B. G.; Duchet-Rumeau, J. Structuration of ionic liquids in a poly(butylene-adipate-co-terephtalate) matrix: its influence on the water vapour permeability and mechanical properties. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3758-3762. DOI: 10.1039/C4GC00969J.

[21] Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid extraction. *Chem. Commun.* **1998**, *0*, 1765-1766. DOI: 10.1039/A803999B.

[22] Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621-629. DOI: 10.1038/nmat2448.

[23] Ohno, H. Electrochemical aspects of ionic liquids. Eds. Wiley, **2011**. ISBN: 978-0-470-64781-3.

[24] (a) Ueki, T.; Watanabe, M. Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3739-3749. DOI: 10.1021/ma800171k. (b) Nakajima, H.; Ohno, H. Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives. *Polymer* **2005**, *46*, 11499-11504. DOI:10.1016/j.polymer.2005.10.005.

[25] Ritchie, A. G.; Recent developments and likely advances in lithium rechargeable batteries. *J. Power Sources* **2004**, *136*, 285-289. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.013.

[26] Ileperuma, O. A.; Dissanayake, M. A. K. L.; Somasunderam, S.; Bandara, L. R. A. K. Photoelectrochemical solar cells with polyacrylonitrile-based and polyethylene oxide-based polymer electrolytes. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells* **2004**, *84*, 117-124. DOI: 10.1016/j.solmat.2004.02.040.

[27] (a) Ohno, H. Ito, K. Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 751-752. DOI: 10.1246/cl.1998.751. (b) Ohno, H. Molten salt type polymer electrolytes. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1407-1411. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00733-7.

[28] (a) Silva, A. A.; Livi, S.; Netto, D. B.; Soares, B. G.; Duchet, J.; Gérard, J-F. New epoxy systems based on ionic liquid. *Polymer* **2013**, *54*, 2123-2129. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.021. (b) Maka, H.; Spychaj, T.; Zenker, M. High performance epoxy composites cured with ionic liquids. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *31*, 192-198. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.06.023.

[29] (a) Matsumoto, K.; Endo, T. Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers. *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 278-282. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.018. (b) McDanel, W. M. Cowan, M. G.; Carlisle, T. K.; Swanson, A. K.; Noble, R. D.; Gin, D. L. Cross-linked ionic resins and gels from epoxide-functionalized imidazolium ionic liquid monomers. *Polymers* **2014**, *55*, 3305-3313. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.04.039.

[30] (a) Matsumoto, K; Endo, T. Confinement of ionic liquid by networked polymers based on multifonctional epoxy resins. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6981-6986. DOI: 10.1021/ma801293j. (b) Nguyen, T. K. L.; Livi, S.; Pruvost, S.; Soares, B. G.; Duchet-Rumeau, J. Ionic liquids as reactive additives for the preparation and modification of epoxy networks. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 3463-3471. DOI: 10.1002/pola.27420.

[31] (a) Oh, W. S. Synthesis and applications of imidazolium-based ionic liquids and their polymer derivatives (2012). Doctoral Dissertations. **1958**. (b) Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochim. Acta* **2000**, *357-358*, 97-102. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00373-7.

[32] Zhang, S.; Lee, K. H.; Frisbie, C. D.; Lodge, T. P. Ionic Conductivity, Capacitance, and Viscoelastic Properties of Block Copolymer-Based Ion Gels. *Macromolecules* **2011**, *44*, 940-949. DOI: 10.1021/ma102435a.

[33] Matsumoto, K.; Endo, T. Confinement of Ionic Liquid by Networked Polymers Based on Multifunctional Epoxy Resins. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6981-6986. DOI: 10.1021/ma801293j.

[34] Pascault, J. P.; Williams, R. J. J. In Epoxy Polymers: New Materials and Innovations; Wiley, **2010**. ISBN: 978-3-527-62871-1.

[35] (a) Dewprashad, B.; Eisenbraun, E. J. Fundamentals of Epoxy Formulation. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 290-294. DOI: 10.1021/ed071p290. (b) Souza, J. P. B.; Reis, J. M. L. Thermal behavior of DGEBA (Diglycidyl Ether of Bisphenol A) adhesives and its influence on the strength of joints. *Appl. Adhes. Sci.* **2013**, 1: 6. DOI: 10.1186/2196-4351-1-6.

[36] (a) Barrère, C.; Dal Maso, F. RÉSINES ÉPOXY RÉTICULÉES PAR DES POLYAMINES : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS. Revue de l'institut français du pétrole **1997**, *52*, 317-355. (b) McCoy, J. D.; Ancipink, W. B.; Clarkson, C. M.; Kropka, J. M.; Celina, M. C.; Giron, N. H.; Hailesilassie, L.; Fredj, N. Cure mechanisms of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine. *Polymer* **2016**, *105*, 243-254. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.10.028.

[37] Schierow, L.- J.; Lister, S. A. Bisphenol A (BPA) in Plastics and Possible Human Health Effects. Congressional Research Service, **2010**.

[38] Ely, G.; Sotto, G.; Lequeux, T.; Pham, T. N.; Ho, T. H. Utilisation de dérivés de monomères issus de l'isosorbide comme substituts des dérivés du bis-phénol A, FR3031976A1, **2016**.

[39] (a) Christensen, F. M.; Lithner, D.; Christensen, U.; Tordrup, S. W.; Krzywkowski, K. Alternative technologies and substances to bisphenol A (BPA) in thermal paper receipts. The Danish Environmental Protection Agency, Environmental Project No. 1553, **2014**. ISBN: 978-87-93178-20-5. (b) Liao, C.; Liu, F.; Kannan, K. Bisphenol S, a New Bisphenol Analogue, in Paper Products and Currency Bills and Its Association with Bisphenol A Residues. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6515-6522. DOI: 10.1021/es300876n.

[40] (a) Rosenmai, A. K.; Dybdahl, M.; Pedersen, M.; van Vugt-Lussenburg, B. M. A.; Wedebye, E. B.; Taxvig, C.; Vinggaard, A. M. Are Structural Analogues to Bisphenol A Safe Alternatives? *Toxicological Sciences* **2014**, *139*, 35-47. DOI: 10.1093/toxsci/kfu030. (b) Eladak, S.; Grisin, T.; Moison, D.; Guerquin, M.-J.; N'Tumba-Byn, T.; Pozzi-Gaudin, S.; Benachi, A.; Livera, G.; Rouiller-Fabre, V.; Habert, R. A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. *Fertility and Sterility* **2015**, *103*, 11-21. DOI: 10.1016/j.fertnstert.2014.11.005.

[41] (a) Guenther Soares, B.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Preparation of epoxy/MCDEA networks modified with ionic liquids. *Polymer.* **2012**, *53*, 60-66. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.11.043. (b) Guenther Soares, B.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Synthesis and Characterization of Epoxy/MCDEA Networks Modified with Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Macromol. Mater. Eng*. **2011**, *296*, 826-834. DOI: 10.1002/mame.201000388.

[42] Ohno, H. Design of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids. *Macromol. Symp.* **2007**, *249-250*, 551-556. DOI: 10.1002/masy.200750435.

Partie I

Accès à des monomères ioniques porteurs de fonctions époxydes

Chapitre I

Synthèse et aménagement fonctionnel de l'hétérocycle imidazolium

Partie I : Accès à des monomères ioniques porteurs de fonctions époxydes

Chapitre I : Synthèse et aménagement fonctionnel de l'hétérocycle imidazolium

1. Introduction

Lors de ces dernières années, l'un des défis de la recherche académique et industrielle dans le domaine des polymères a été dédié au développement de nouveaux matériaux avec des propriétés uniques et modulables. A ce jour, une stratégie particulièrement innovante est d'utiliser des LIs en tant qu'additifs dans les matrices polymères.

De part leurs propriétés uniques, les LIs constituent actuellement des composés originaux pour le remplacement des solvants conventionnels (toxiques, volatils et inflammables).[1] En effet, ils présentent une excellente stabilité chimique et thermique, une faible pression de vapeur et une ininflammabilité qui peuvent se combiner à une conductivité ionique importante ainsi qu'une capacité à dissoudre beaucoup de polymères. Ces dernières années, les LIs qui possèdent un point de fusion inférieur à 100 °C ont été largement promus comme des solvants « verts » en raison de leur recyclabilité, c'est-à-dire leur capacité à être réutilisés à plusieurs reprises. Enfin, l'avantage principal des LIs est le nombre infini de combinaisons cation/anion qui permettra la synthèse de liquides ioniques spécifiques selon le domaine et les applications envisagées. Parmi cette multitude de possibilités, les LIs porteurs d'un cation imidazolium restent les plus étudiés et décrits dans la littérature,[2] particulièrement en raison de leur stabilité à la dégradation.[3]

Ainsi, le noyau imidazole est une plateforme architecturale unique aisément fonctionnalisable notamment en position 1 et 3 (**Figure 1**). De structure plane, l'imidazole est un composé aromatique qui présente une très grande stabilité thermique puisque celui-ci ne se décompose qu'à partir de 500 °C.

Figure 1 : Imidazole

L'imidazole et ses dérivés sont notamment retrouvés dans des molécules d'intérêt biologique[4] et sont présents dans la structure de nombreux principes actifs pharmaceutiques.[5] Ils sont rencontrés dans divers composés à utilité thérapeutique avérée[6] (Kétoconazole[7] pour les infections de la peau ; Miconazole et Clotrimazole possédant des propriétés antifongiques[8] pour n'en

---

[1] Kubisa, P. Ionic liquids as solvents for polymerization processes-Progress and challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1333-1347. DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.001.

[2] (a) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967. DOI: 10.1039/C39920000965. (b) Guillen, F.; Brégeon, D.; Plaquevent, J.-C. (*S*)-Histidine: the ideal precursor for a novel family of chiral aminoacid and peptidic ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1245-1248. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.12.090.

[3] Kulkarni, P. S.; Branco, L. C.; Crespo, J. G.; Nunes, M. C.; Raymundo, A.; Afonso, C. A. M. Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Bades on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8478-8488. DOI: 10.1002/chem.200700965.

[4] Boiani, M. Gonzalez, M. Imidazole and Benzimidazole Derivatives as Chemotherapeutic Agents. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2005**, *5*, 409-424. DOI: 10.2174/1389557053544047.

[5] (a) Brown, E. G. "Ring Nitrogen and Key Biomolecules"; Ed. Kluwer Academic Press, **1998**. (b) Brevet, D.; Jouannin, C.; Tourné-Péteilh, C.; Devoisselle, J.-M.; Vioux, A.; Viau, L. Self-encapsulation of a drug-containing ionic liquid into mesoporous silica monoliths or nanoparticles by a sol–gel process. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 82916-82923. DOI: 10.1039/C6RA17431K.

[6] Narasimhan, B.; Sharma, D.; Kumar, P. Biological importance of imidazole nucleus in the new millennium. *Med. Chem. Res.* **2011**, *20*, 1119-1140. DOI: 10.1007/s00044-010-9472-5.

[7] Greenblatt, H. K; Greenblatt, D. J. *J. Clin. Pharma.* **2014**, *54*, 1321-1329. Liver injury associated with ketoconazole: Review of the published evidence. DOI: 10.1002/jcph.400.

[8] Zampieri, D.; Mamolo, M. G.; Vio, L.; Banfi, E.; Scialino, G.; Fermeglia, M.; Ferrone, M.; Pricl, S. Synthesis, antifungal and antimycobacterial activities of new bis-imidazole derivatives, and prediction of their binding to P45014DM by molecular docking and MM/PBSA method. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 7444-7458. DOI: 10.1016/j.bmc.2007.07.023.

citer que quelques-uns) et dans certains anticancéreux[9] (Métronidazole, Mercaptopurine ou autre acide zolédrique). De nombreux composés d'importance industrielle et technologique en contiennent également.[10] Des dérivés de sels d'imidazolium ont montré des activités biologiques intéressantes[11] tandis que d'autres ont trouvé des applications dans le domaine de la synthèse organique en tant que solvants verts, et dans celui de la catalyse.[12,13] Les imidazoles ont aussi de nombreuses utilités synthétiques pour la préparation de produits naturels,[14] en tant que précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques[15] ou ligands pour la catalyse avec certains métaux de transition.[16] Certains imidazoliums fonctionnalisés sont aussi utilisés pour la synthèse de polymères.[17]

Aujourd'hui, les liquides ioniques suscitent un grand intérêt dans de nombreux domaines scientifiques et notamment pour les matériaux électrolytes.[18] Les LIs avec un squelette imidazolium montrent généralement une excellente conductivité ionique en raison de leur point de fusion très bas ou de leur faible température de transition vitreuse. Ainsi, des imidazoliums possédant des groupes vinyliques se sont révélés être de très bons conducteurs d'ion mais la conductivité chute après polymérisation.[19] Bien évidemment, ces propriétés vont dépendre également de la nature du contre-anion associé à l'imidazolium.

Le confinement de LIs dans des matrices polymères est une voie qui permettra d'obtenir des électrolytes gélifiés. A ce titre, les réseaux époxy-amine sont de bons hôtes pour obtenir ce type d'électrolytes. De plus, l'ajout de LIs dans ces systèmes combinera les propriétés de ceux-ci avec celles de la matrice polymère. En associant ces différents points, des prépolymères époxydes de type liquide ionique pourraient constituer des candidats idéaux pour la mise en œuvre de nouveaux électrolytes pour le stockage de l'énergie. En revanche, l'incorporation rapide et efficace d'un ou plusieurs groupes époxydes sur ces sels représente un réel challenge synthétique.

Nous avons fait le choix de baser notre stratégie exclusivement sur le noyau imidazolium qui présente le plus grand potentiel actuellement en termes de synthèse et d'aménagement fonctionnel mais aussi de propriétés intrinsèques. Il faudra alors trouver un bon compromis entre rigidité et flexibilité de la structure en tenant compte de la synthèse de ces sels, d'où l'insertion d'un ou plusieurs cycles aromatiques autour du cœur ionique. Des bras espaceurs pourront également être ajoutés afin d'étudier leur influence. De plus, l'introduction de fonctions réactives de type époxyde

[9] Refaat, H. M. Synthesis and anticancer activity of some novel 2-substituted benzimidazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 2949-2956. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.03.022.

[10] Ebel, K.; Koehler, H.; Gamer, A. O.; Jäckh, R. Imidazole and Derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2000**. DOI: 10.1002/14356007.a13_661.

[11] Demberelnyamba, D.; Kim, K. S.; Choi, S.; Park, S. Y.; Lee, H.; Kim, C. J.; Yoo, I. D. Synthesis and antimicrobial properties of imidazolium and pyrrolidinonium salts. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 853-857. DOI: 10.1016/j.bmc.2004.01.003.

[12] Seddon, K. R. Ionic Liquids for Clean Technology. *Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351-356. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4.

[13] Baltus, R. E.; Culbertson, B. H.; Dai, S.; Luo, H.; DePaoli, D. W. Low-Pressure Solubility of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids Measured with a Quartz Crystal Microbalance. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 721- 727. DOI: 10.1021/jp036051a.

[14] Zhang, H.; Cai, Q.; Ma, D. Amino Acid Promoted CuI-Catalyzed C–N Bond Formation between Aryl Halides and Amines or N-Containing Heterocycles. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5164 -5173. DOI: 10.1021/jo0504464.

[15] Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606 -5655. DOI: 10.1021/cr068372z.

[16] Schulz, T.; Torborg, C.; Schäffner, B.; Huang, J.; Zapf, A.; Kadyrov, R.; Börner, A.; Beller, M. Practical imidazole-based phosphine ligands for selective palladium-catalyzed hydroxylation of aryl halides**.** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 918 -921. DOI: 10.1002/anie.200804898.

[17] Marcilla, R.; de Geus, M.; Mecerreyes, D.; Duxbury, C. J.; Koning, C. E.; Heise, A. Enzymatic polyester synthesis in ionic liquids. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1215-1221. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.12.021.

[18] (a) Wilkes, J. S. A short history of ionic liquids-from molten salts to neotoric solvents. *Green Chemistry* **2002**, *4*, 73-80. DOI: 10.1039/b110838g. (b) Osada, I.; de Vries, H.; Scrosati, B.; Passerini, S. Ionic Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 500-513. DOI: 10.1002/anie.201504971.

[19] Ohno, H. Molten salt type polymer electrolytes. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1407-1411. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00733-7.

représente un défi en raison de leur fragilité intrinsèque et de l'incompatibilité potentielle avec le squelette imidazolium dans les conditions classiques d'insertion d'un époxyde (**Figure 2**).

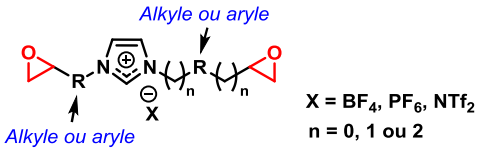


Figure 2 : Type de structure envisagé

Un point fondamental qu'il faudra résoudre et prendre en considération sera la purification particulièrement délicate des sels. Ainsi, il sera nécessaire d'éviter la présence de sous-produits neutres ou ioniques difficiles à extraire et à éliminer d'un milieu assimilé à celui d'un liquide ionique « classique ». Dans certains cas, il faudra trouver un protocole d'extraction et de purification efficace qui ne provoquera pas de dégradation du produit (voire un début d'homopolymérisation). Pour atteindre nos objectifs, les différentes synthèses devront être applicables à grande échelle et à un faible coût pour que celles-ci puissent devenir intéressantes.

En complément de l'étude sur les imidazoliums, une perspective de ce projet sera d'inverser le rôle des partenaires et d'utiliser l'anion comme squelette de base pour l'insertion des époxydes afin de libérer le cation qui deviendrait libre dans la matrice polymère. La synthèse d'analogues fonctionnalisés de l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide représente un nouveau challenge pour les chimistes surtout lorsque celui-ci doit coexister avec des fonctions aussi réactives que des époxydes.

Afin de présenter l'ensemble de ces points, la première partie de ce mémoire débutera par une présentation des différentes voies permettant la préparation du cation imidazolium qui sera fondamentale pour la suite du projet. Ainsi, une étude bibliographique permettra d'évaluer les connaissances actuelles sur ce noyau. Ensuite, nos principaux résultats seront présentés dans le second chapitre concernant l'accès à des imidazoliums fonctionnalisés et porteurs de fonctions époxydes. Ces résultats seront accompagnés des analyses du comportement thermique des différents monomères ioniques obtenus et d'une discussion. Le dernier chapitre de cette partie exposera la bibliographie et nos résultats concernant l'accès aux sulfonimides analogues du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (NTf_2) dans l'objectif de générer de nouveaux anions avec ou sans époxydes. Enfin, une partie expérimentale conclura cette partie dans laquelle seront détaillés tous les modes opératoires et caractérisations des nouveaux composés.

2. Etat de l'art

L'accès au squelette imidazolium pour la synthèse de liquides ioniques est bien décrit dans la littérature mais les structures sont généralement simples ou inadaptées, ce qui limite l'intérêt de ces séquences vis-à-vis de nos objectifs. D'une manière générale, l'hétérocycle peut être créé directement à partir de petites molécules pour obtenir des imidazoliums symétriques ou dissymétriques mais il est également possible de fonctionnaliser l'hétérocycle commercial.[20] Cette fonctionnalisation à l'avantage d'intervenir à différents stades de la synthèse en fonction des cas de figure. Ainsi, les azotes de l'hétérocycle imidazole présentant une bonne réactivité (nucléophilie), la

[20] (a) Wasserscheid, P.; Welton, T. Ionic Liquid in Synthesis, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**. ISBNs: 3-527-30515-7. (b) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3692. DOI: 10.1021/cr010338r.

fonctionnalisation initiale de l'imidazole par *N*-alkylation est possible bien que celle-ci se limite à la préparation d'imidazoliums de type *N,N'*-bis-alkyles. Pour diversifier la structure de l'hétérocycle, la *N*-arylation de l'imidazole est une alternative intéressante pour introduire un ou deux aromatiques sur le noyau imidazolium. Finalement, la présence d'époxydes étant la contrainte obligatoire pour la mise en place du projet, les différentes méthodes connues pour insérer ou créer une fonction époxyde seront exposées et discutées à la fin de cette partie bibliographique.

2.1. Accès à des sels d'imidazolium

Dans la littérature, deux stratégies sont bien connues pour accéder à des sels d'imidazolium. De ce fait, nous présenterons l'accès à ces sels par quaternarisation d'imidazole *N*-substitués[21] avant de développer les synthèses multi-composants « one-pot » impliquant une cyclisation.[22]

2.1.1. Synthèse de sels d'imidazolium à partir de *N*-aryl- ou *N*-alkyl(acyl)imidazoles

Des sels d'imidazolium symétriques et dissymétriques peuvent être préparés par *N*-alkylation d'imidazoles préalablement *N*-substitués par un groupement aryle ou alkyle.[23] Ainsi, nous présenterons dans un premier temps, les méthodes de préparation des imidazoles *N*-arylés et *N*-alkylés.

2.1.1.1. *N*-arylation du cycle imidazole

Afin de fonctionnaliser l'imidazole sur un des atomes d'azote par un groupement aryle, différents types de couplages peuvent être employés. La croissance exponentielle de la catalyse par les métaux de transition facilite le développement de méthodologies synthétiques simples pour le couplage direct d'imidazoles avec des arènes fonctionnalisés.[24] Depuis plusieurs années, de nombreux travaux décrivent la création de la liaison C-N avec des résultats particulièrement marquants lorsque le couplage est réalisé en présence de cuivre ou de palladium.[25] Parmi les méthodes les plus connues, nous pouvons citer les couplages d'Ullmann,[26] de Buchwald-Hartwig[27] et de Chan-Lam.[28]

---

[21] Aupoix, A.; Pégot, B.; Vo-Thanh, G. Synthesis of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids and application of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as pre-catalysts for the benzoin condensation using solvent-free and microwave activation. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1352-1356. DOI: 10.1016/j.tet.2009.11.110.

[22] (a) Hintermann, L. Expedient syntheses of the N-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr·HCl, IMes·HCl and IXy·HCl. *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22. DOI: 10.1186/1860-5397-3-22. (b) Hirano, K.; Urban, S.; Wang, C.; Glorius, F. A Modular Synthesis of Highly Substituted Imidazolium Salts. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1019-1022. DOI: 10.1021/ol8029609.

[23] De Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry. *Coord. Chem. Rew.* **2009**, *253*, 862-892. DOI: 10.1016/j.ccr.2008.05.018.

[24] a) Klapars, A.; Antilla, J. C.; Huang, X.; Buchwald, S. L. A General and Efficient Copper Catalyst for the Amidation of Aryl Halides and the *N*-Arylation of Nitrogen Heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7727-7729. DOI: 10.1021/ja016226z. (b) Correa, A.; Mancheño, O. G.; Bolm, C. Iron-catalysed carbon–heteroatom and heteroatom–heteroatom bond forming processes. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1108-1117. DOI: 10.1039/B801794H. (c) Taillefer, M.; Xia, N.; Ouali, A. Efficient Iron/Copper Co-Catalyzed Arylation of Nitrogen Nucleophiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 934-936. DOI: 10.1002/anie.200603173. (d) Fischer, C.; Koenig, B. Palladium- and copper-mediated *N*-aryl bond formation reactions for the synthesis of biological active compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 59-74. DOI: 10.3762/bjoc.7.10. (e) Raghuvanshi, D. S.; Gupta, A. K.; Singh, K. N. Nickel-Mediated *N*-Arylation with Arylboronic Acids: An Avenue to Chan-Lam Coupling. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4326-4329. DOI: 10.1021/ol3021836.

[25] Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. The Complementary Competitors: Palladium and Copper in C-N Cross-Coupling Reactions. *Organometallics* **2012**, *31*, 7753-7808. DOI: 10.1021/om300683c.

[26] Evano, G.; Blanchard, N. Copper-Mediated Cross-Coupling Reactions. Wiley, **2014**. DOI: 10.1002/978118690659.

[27] Heravi, M. M.; Kheilkordi, Z.; Zadsirjan, V.; Heydari, M.; Malmir, M. Buchwald-Hartwig reaction: An overwiew. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *861*, 17-104. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2018.02.023.

[28] Roy, S.; Sarma, M. J.; Kashyap, B.; Phukan, P. A quick Chan-Lam C-N and C-S cross coupling at room temperature in the presence of square pyramidal $[Cu(DMAP)_4I]I$ as a catalyst. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1170-1173. DOI: 10.1039/C5CC04619J.

2.1.1.1.1. Couplage d'Ullmann et dérivés

Depuis de nombreuses années, le couplage d'Ullmann est connu comme étant la méthode la plus pratique pour former une liaison C(aryl)-N. Historiquement, celui-ci a été mis au point par Fritz Ullmann et Jean Bielecki en 1901 et a permis de coupler des halogénures d'aryles en présence de cuivre pour former des liaisons C-C afin de préparer des biaryles substitués (**Schéma 1a**).[29] Par la suite, la condensation d'Ullmann a été élargie aux anilines, phénols ou thiophénols à l'aide d'une catalyse au cuivre introduit en quantité stœchiométrique ou sub-stœchiométrique pour atteindre les produits couplés correspondants (**Schéma 1b**).[30]

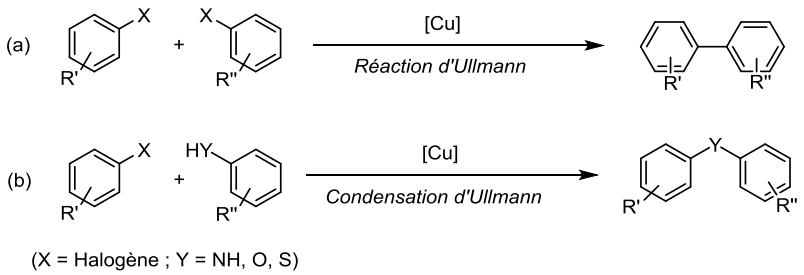


Schéma 1 : Représentation de la réaction d'Ullmann (a) et de la condensation d'Ullmann (b)

La condensation d'Ullmann[31] requiert un halogénure aromatique qui peut porter certaines fonctions (ex : OH, NH_2, CHO). Les substituants électro-attracteurs (NO_2, CO_2R) en *ortho* ou *para* de l'halogénure améliorent généralement la réactivité. Les conditions classiques de cette réaction imposent une haute température (entre 100 et 300 °C) limitant ainsi la fonctionnalisation des réactifs et conduisant à des rendements modérés. La réaction est réalisée dans un solvant polaire aprotique et ne requière pas nécessairement l'ajout d'un ligand. La source de cuivre est large (Cu(0), Cu(I) ou Cu(II)) et selon la nature du solvant et/ou du nucléophile (une amine par exemple), une réaction d'oxydoréduction peut intervenir pour générer l'espèce active. Ainsi, l'ajout d'un ligand comme un aminoacide va permettre un couplage avec une quantité sub-stœchiométrique de cuivre.[32] Des variantes de cette réaction ont été développées avec l'utilisation de nickel ou de palladium en remplacement du cuivre. Les conditions de réaction ont ainsi été adoucies et divers aryles peuvent être utilisés dans cette réaction.[33] Par la suite, il a été possible de coupler une amine en utilisant les conditions d'Ullmann. Pour cela, un dérivé halogéné et une amine sont additionnés en présence d'une base (souvent carbonate de potassium ou de césium, phosphate de potassium…), de solvant (DMF, DMSO, toluène…) et de cuivre (iodure de cuivre, trifluorométhane sulfonate de cuivre, sulfate

[29] (a) Fanta, P. E. THE ULLMANN SYNTHESIS OF BIARYLS, 1945-1963. *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 613-632. DOI: 10.1021/cr60232a002. (b) Fanta, P. E. The Ullmann Synthesis of Biaryls. *Synthesis* **1974**, *1*, 9-21. DOI: 10.1055/s-1974-23219.

[30] Sperotto, E.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G.; de Vries, J. G. The mechanism of the modified Ullmann reaction. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 10338-10351. DOI: 10.1039/c0dt00674b.

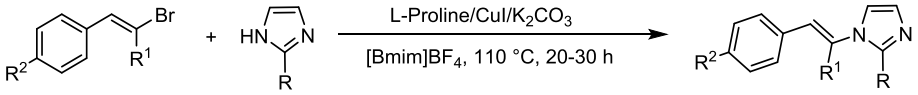
[31] Monnier, F.; Taillefer, M. Catalytic C-C, C-N, and C-O Ullmann-Type Coupling Reactions: Copper Makes a Difference. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3096-3099. DOI: 10.1002/anie.200703209.

[32] (a) Ma, D.; Zhang, Y.; Yao, J.; Wu, S.; Tao, F. Accelerating Effect Induced by the Structure of α-Amino Acid in the Copper-Catalyzed Coupling Reaction of Aryl Halides with α-Amino Acids. Synthesis of Benzolactam-V8. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12459-12467. DOI: 10.1021/ja981662f. (b) Ma, D.; Cai, Q.; Zhang, H. Mild Method for Ullmann Coupling Reaction of Amines and Aryl Halides. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2453-2455. DOI: 10.1021/ol0346584. (c) Zou, B.; Yuan, Q.; Ma, D. Synthesis of 1,2-Disubstituted Benzimidazoles by a Cu-Catalyzed Cascade Aryl Amination/Condensation Process. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2598-2601. DOI: 10.1002/anie.200700071. (d) Kürti, L.; Czako, B. Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis, **2005**.

[33] Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469. DOI: 10.1021/cr000664r.

de cuivre…).[34] En 2001, des nouveaux systèmes catalytiques cuivre/ligand ont notamment été développés par Buchwald et al.[24] ainsi que Taillefer et al.[35] pour la formation de liaisons C-C, C-N et C-O. Les réactions de couplage sont réalisées en présence d'une quantité sub-stœchiométrique de métal dans des conditions relativement douces avec une température comprise entre 90 et 110 °C.[36]

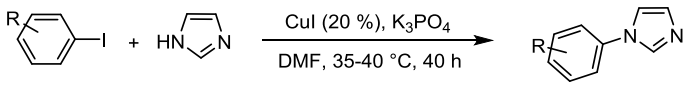
Si le couplage carbone-azote a été particulièrement étudié à partir d'amine non cyclique, l'utilisation du squelette imidazole dans le couplage d'Ullmann est bien moins décrite. En 2005, Jiang et al. ont réalisé une réaction de couplage d'Ullmann de bromures vinyliques et d'imidazoles dans un solvant LI ($[Bmim]BF_4$) à 110 °C conduisant à des *N*-vinylimidazoles avec de bons à excellents rendements en utilisant du cuivre (CuI) et un ligand (*L*)-proline en présence de carbonate de potassium (**Schéma 2**).[37]



$R = R^1 = R^2 = H$ (87 %) ; R = Me et $R^1 = R^2 = H$ (60 %) ; $R = R^2 = H$ et R^1 = Me (75 %)
$R = R^1 = H$ et R^2 = Me (86 %) ou R^2 = Cl (93 %)

Schéma 2 : Couplage d'Ullmann de bromures vinyliques et d'imidazoles dans un LI

Parallèlement, la *N*-arylation de l'imidazole selon Ullmann avec le bromobenzène a été réalisée par van Koten et al.[38] Le *N*-phénylimidazole est obtenu avec un rendement de 98 % lorsque le couplage est effectué dans la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) en présence d'un complexe de cuivre(I)-aminoarènethiolate (2.5 mol %) et d'une base (K_2CO_3) à 160 °C pendant 16 h. Par la suite, la *N*-arylation d'hétérocycles azotés par un iodure d'aryle catalysée par du cuivre (I) en l'absence de ligands dans des conditions très douces (35-40 °C) a été décrite par You et al. (**Schéma 3**).[39] Elle permet de conduire à des *N*-arylimidazoles avec de bons à excellents rendements. Généralement, la *N*-arylation d'hétérocycles avec des halogénures d'aryles s'effectue à des températures nettement plus élevées allant de 100 °C à 130 °C.[40]



R = H (93 %), 4-Me (80 %), 2-Me (62 %), 4-CCC(Me)$_2$OH (93 %), 4-HCC (82 %), 4-CH_2OH (60 %), 3-CH_2OH (54 %), 4-OH (63 %), 4-NH_2 (73 %), 3-NH_2 (66 %), 4-$NHCOCH_3$ (98 %), 4-CHO (98 %), 4-CO_2Et (91 %), 4-Br (87 %), 4-NO_2 (94 %), 4-MeO (95 %), 2-MeO (78 %)

Schéma 3 : *N*-arylation de l'imidazole catalysée au cuivre (CuI) avec des iodures d'aryles

[34] (a) Corbet, J.-P.; Mignani, G. Selected Patented Cross-Coupling Reaction Technologies. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651-2710. DOI: 10.1021/cr0505268. (b) Monnier, F.; Taillefer, M. Catalytic C-C, C-N, and C-O Ullmann-Type Coupling Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954-6971. DOI: 10.1002/anie.200804497.

[35] (a) Taillefer, M.; Cristau, H.-J.; Cellier, P. P.; Spindler, J.-F. Env. SAU2001-1009 and SAU2001-01044; patents Fr2833947-WO0353225 (Pr. Nb. Fr 2001 16547) (b) Taillefer, M.; Cristau, H.-J.; Cellier, P. P.; Spindler, J.-F.; Ouali, A. Fr2840303- WO03101966 (Pr. Nb. Fr200206717).

[36] Antilla, J. C.; Baskin, J. M.; Barder, T. E.; Buchwald, S. L. Copper-Diamine-Catalyzed N-Arylation of Pyrroles, Pyrazoles, Indazoles, Imidazoles, and Triazoles. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5578-5587. DOI: 10.1021/jo049658b.

[37] Wang, Z.; Bao, W.; Jiang, Y. L-Proline promoted Ullmann-type reaction of vinyl bromides with imidazoles in ionic liquids. *Chem. Commun.* **2005**, 2849-2851. DOI: 10.1039/b501628b.

[38] Jerphagnon, T.; van Klink, G. P. M.; de Vries, J. G.; van Koten, G. Aminoarenethiolate-Copper(I)-Catalyzed Amination of Aryl Bromides. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5241-5244. DOI: 10.1021/ol052113z.

[39] Zhu, L.; Li, G.; Luo, L.; Guo, P.; Lan, J.; You, J. Highly Functional Group Tolerance in Copper-Catalyzed *N*-Arylation of Nitrogen-Containing Heterocycles under Mild Conditions. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2200–2202. DOI: 10.1021/jo802669b.

[40] (a) Xue, F.; Cai, C.; Sun, H.; Shen, Q.; Rui, J. β-Ketoimine as an efficient ligand for copper-catalyzed *N*-arylation of nitrogen-containing heterocycles with aryl halides. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4386-4389. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.05.008. (b) Zhu, L.; Cheng, L.; Zhang, Y.; Xie, R.; You, J. Highly Efficient Copper-Catalyzed *N*-Arylation of Nitrogen-Containing Heterocycles with Aryl and Heteroaryl Halides. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2737-2743. DOI: 10.1021/jo062059f. (c) Liu, Y.; Zhang, Q.; Ma, X.; Liu, P.; Xie, J.; Dai, B.; Liu, Z. Salen-Cu(II) Complex Catalyzed N-Arylation of Imidazoles under Mild Conditions. *Int. J. Org. Chem.* **2013**, *3*, 185-189. DOI: 10.4236/ijoc.2013.33023.

Le couplage fonctionne en présence de groupements électro-donneurs ou électro-attracteurs sur l'aryle. L'iodure d'aryle peut être substitué par plusieurs fonctions (alcool, alcyne, amine, amide, aldéhyde, éther, ester et halogène). Ainsi, ce couplage présente un réel avantage pratique avec des conditions de réaction relativement simples et intéressantes dans le cadre de notre projet.

2.1.1.1.2. Couplage de Buchwald-Hartwig

Malgré de bons résultats avec l'emploi de cuivre, le couplage C-N peut aussi être réalisé à partir d'une catalyse au palladium.[41] La première formation d'une liaison C-N catalysée par le palladium a été décrite en 1983 par Migita et al. à partir d'un bromure d'aryle et d'un aminoétain.[42] En 1994, Buchwald et Guram ont développé une procédure catalysée inspirée de l'amination développée par Migita dans laquelle un aminostannane peut être généré *in situ* par une transamination (réaction d'échange avec une amine) (**Schéma 4**).[43]

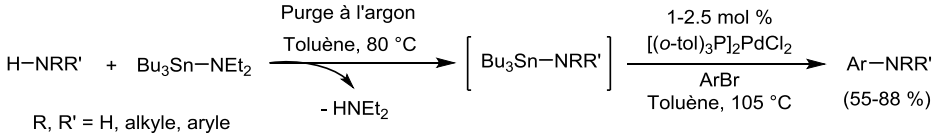


Schéma 4 : *N*-arylation de Buchwald et Guram

La réaction d'un *N,N'*-diéthylaminostannane avec une amine suivie de l'élimination de la diéthylamine volatile sous atmosphère inerte conduit à l'intermédiaire aminoétain. Le couplage avec différents bromures d'aryle en présence de $[(o\text{-tol})_3P]_2PdCl_2$ conduit aux produits avec de bons rendements. Néanmoins, cette procédure nécessite l'utilisation de diéthylamidure de tributylétain en quantité stœchiométrique.

Suite aux limitations précédentes, Buchwald et al. ainsi que Hartwig et al. ont modifié cette méthode de couplage C-N. En 1995, Buchwald et al. ont réalisé la déprotonation d'une amine par NaO*t*-Bu permettant de générer *in situ* l'amidure de sodium au lieu d'utiliser l'aminoétain. Le couplage en présence d'un complexe $[(o\text{-tol})_3P]_2PdCl_2$ ou d'un catalyseur généré par mélange du $Pd_2(dba)_2$ avec deux équivalents de $(o\text{-tol})_3P$ a ensuite permis de former la liaison C-N avec une grande efficacité (**Schéma 5**).[44]

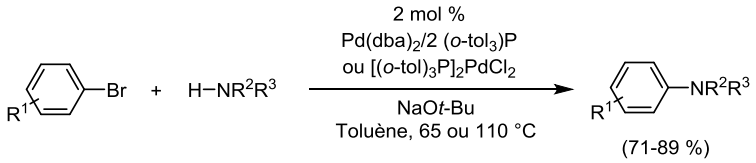


Schéma 5 : Couplage C-N sans aminoétain

Similairement, Hartwig et Louie ont rapporté que LiHMDS peut également être utilisé comme base.[45]

---

[41] Muci, A. R.; Buchwald, S. L. Pratical Palladium Catalysts for C-N and C-O Bond Formation. *Cross-Coupling Reactions* **2002**, *219*, 131-209. DOI: 10.1007/3-540-45313-X_5.

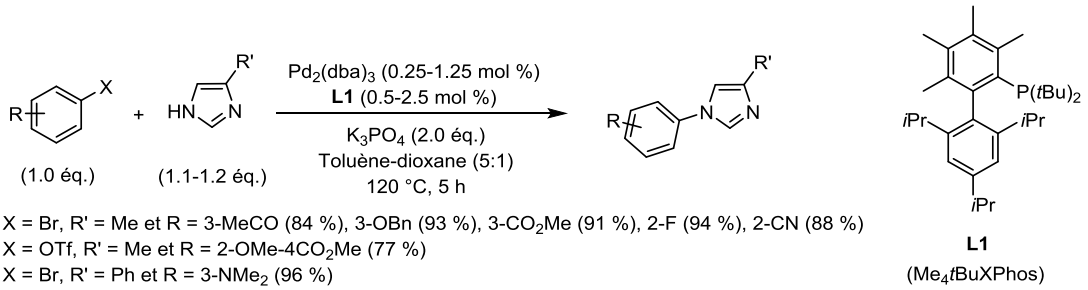
[42] Kosugi, M.; Kameyama, M.; Migita, T. Palladium-Catalyzed aromatic amination of aryl bromides with N,N-di-ethylaminotributyltin. *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 927-928. DOI: 10.1246/cl.1983.927.

[43] Guram, A. S.; Buchwald, S. L. Palladium-Catalyzed Aromatic Aminations with in situ Generated Aminostannanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902. DOI: 10.1021/ja00096a059.

[44] Guram, A. S.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L. A simple Catalytic Method for the Conversion of Aryl Bromides to Arylamines. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1995**, *34*, 1348-1350. DOI: 10.1002/anie.199513481.

[45] Louie, J.; Hartwig, J. F. Palladium-catalyzed synthesis of arylamines from aryl halides. Mechanistic studies lead to coupling in the absence of tin reagents. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612. DOI: 10.1016/0040-4039(95)00605-C.

En 2012, Buchwald et al. ont décrit une méthode pour une *N*-arylation sélective du 4-méthylimidazole et du 4-phénylimidazole (**Schéma 6**).[46]



X = Br, R' = Me et R = 3-MeCO (84 %), 3-OBn (93 %), 3-CO_2Me (91 %), 2-F (94 %), 2-CN (88 %)
X = OTf, R' = Me et R = 2-OMe-4CO_2Me (77 %)
X = Br, R' = Ph et R = 3-NMe_2 (96 %)

L1
(Me_4*t*BuXPhos)

Schéma 6 : *N*-arylation sélective du 4-méthylimidazole et du 4-phénylimidazole

L'imidazole est couplé avec différents halogénures d'aryle (X = Br ou OTf) en utilisant le tris(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) ($Pd_2(dba)_3$) et le ligand **L1**. Ces auteurs ont montré que l'imidazole a un fort effet inhibiteur sur la formation *in situ* du complexe actif Pd(0)-ligand. Il est donc nécessaire de chauffer le $Pd_2(dba)_3$ et son ligand avant l'ajout de l'imidazole afin de préparer le catalyseur et ainsi pouvoir réaliser une *N*-arylation performante.

Finalement, les couplages au palladium dont celui développé par Buchwald-Hartwig ont permis la préparation de nombreux produits bioactifs et à fort potentiel d'applications possédant une structure comprenant des cycles aromatiques porteurs d'une liaison carbone-azote.[47]

2.1.1.1.3. Couplage de Chan-Lam et dérivés

Chan et al.[48] ainsi que Lam et al.[49] ont développé une nouvelle procédure utilisant le cuivre pour réaliser des réactions de couplages induisant la formation de liaisons C-N à partir d'acides arylboroniques. Nous noterons que les acides boroniques peuvent être préparés selon différentes stratégies. La méthode traditionnelle de préparation de ces réactifs est la réaction d'un intermédiaire aryllithium ou arylmagnésium avec un trialkylborate à basse température (typiquement -78 °C pour les composés lithium et -10 °C pour les organomagnésiens) suivie par une hydrolyse acide.[50] Cependant, cette approche peut difficilement être appliquée à des substrats porteurs de groupements fonctionnels (esters, nitriles). Colobert et al. ont toutefois développé un protocole général et efficace pour la borylation électrophile de réactifs de Grignard aryles (**Schéma 7**).[51]

[46] Ueda, S.; Su, M.; Buchwald, S. L. Completely N^1-Selective Palladium-Catalyzed Arylation of Unsymmetric Imidazoles: Application to the Synthesis of Nilotinib. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 700-706. DOI: 10.1021/ja2102373.
[47] Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. Applications of Palladium-Catalyzed C-N Cross-Coupling Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564-12649. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00512.
[48] Chan, D. M. T.; Monaco, K. L.; Wang, R.-P.; Winters, M. P. New N- and O-Arylations with Phenylboronic Acids and Cupric Acetate. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2933-2936. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)00503-6.
[49] (a) Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Winters, M. P.; Chan, D. M. T.; Combs, A. New Aryl/Heteroaryl C-N Bond Cross-coupling Reactions via Arylboronic Acid/Cupric Acetate Arylation. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941-2944. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)00504-8. (b) Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Averill, K. M.; Chan, D. M. T.; Combs, A. Copper Promoted Aryl/Saturated Heterocyclic C-N Bond Cross-Coupling with Arylboronic Acid and Arylstannane. *Synlett* **2000**, *5*, 674-676. DOI: 10.1055/s-2000-6628.
[50] Hall, D. G. Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis Medicine and Materials, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**. ISBN: 978-3-527-32598-6.
[51] Leermann, T.; Leroux, F. R.; Colobert, F. Highly Efficient One-Pot Access to Functionalized Arylboronic Acids via Noncryogenic Bromine/Magnesium Exchanges. *Org. Lett.* **2001**, *13*, 4479-4481. DOI: 10.1021/ol2016252.

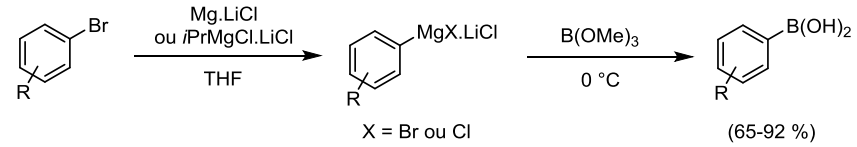


Schéma 7 : Borylation de réactifs de Grignard en présence de LiCl

Molander et al. ont décrit une méthode utilisant $B_2(OH)_4$ qui permet la borylation d'halogénures d'aryles diversement fonctionnalisés (**Schéma 8**).[52]

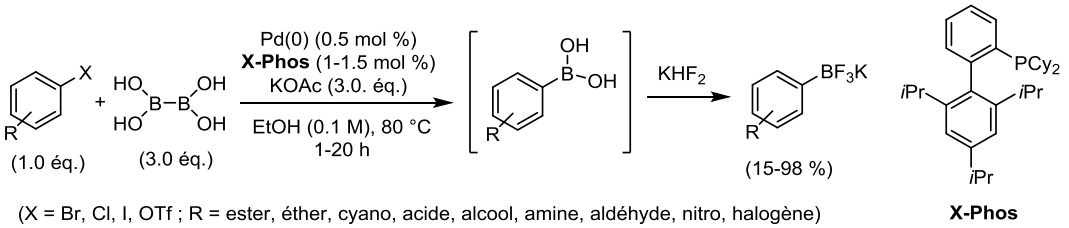


Schéma 8 : Méthode de borylation d'halogénure d'aryle avec $B_2(OH)_4$

De plus, il est possible de transformer des intermédiaires aryl(amino)boranes en acides boroniques (**Schéma 9**). Ces intermédiaires sont obtenus par le couplage directe entre un sel d'aryldiazonium et le diisopropylaminoborane catalysé par le ferrocène (0.1 %).[53]

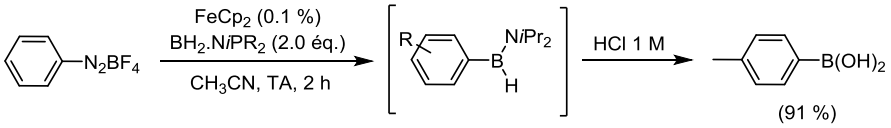
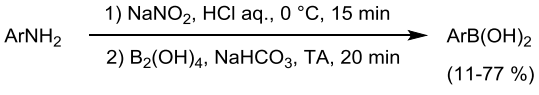


Schéma 9 : Synthèse d'un acide boronique à partir d'un aminoborane

La borylation sans métaux (catalyseur) de sels de diazonium a également été développée. Récemment, notre laboratoire a développé la synthèse directe d'acides arylboroniques à partir d'(hétéro)arylamines.[66] La réaction est rapide (35 min), peu onéreuse et tolère une large gamme de groupements fonctionnels (halogène, nitro, nitrile, acide carboxylique, cétone...) (**Schéma 10**).



(Ar = PhOMe, PhCOMe, 4-FPh, 4-ClPh, 4-BrPh, 4-IPh, 4-NO_2Ph, 4-CNPh, 3-FPh, 3-NO_2Ph, 3-CO_2HPh, 3-CO_2MePh, 3,3'-Me_2Ph,3,3'-CF_3Ph, 2-MePh, 2-FPh, 2-OMePh)

Schéma 10 : Borylation de divers diazoniums

Ainsi, l'accès aux acides boroniques ne se limite plus aux halogénures d'aryles[54] qui restent des réactifs accessibles mais qui nécessitent des conditions particulières et pas forcément toujours

[52] (a) Molander, G. A.; Trice, S. L.; Dreher, S. D. Palladium-Catalyzed, Direct Boronic Acid Synthesis from Aryl Chlorides: A simplified Route to Diverse Boronate Ester Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17701-17703. DOI: 10.1021/ja1089759. (b) Molander, G. A.; Trice, S. L.; Kennedy, S. M.; Dreher, S. D.; Tudge, M. T. Scope of the Palladium-Catalyzed Aryl Borylation Utilizing Bis-Boronic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11667-11673. DOI: 10.1021/ja303181m.

[53] Marciasini, L. D.; Richy, N.; Vaultier, M.; Pucheault, M. Iron-Catalysed Borylation of Arenediazonium Salts to Give Access to Arylboron Derivatives via Aryl(amino)boranes at Room Temperature. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1083-1088. DOI: 10.1002/adsc.201200942.

applicables.[55] Depuis quelques années, des voies complémentaires par activation C-H[56] ou par transformation d'une fonction azoté (amine, diazonium)[57] complètent l'accès à ces réactifs. Ces résultats récents confirment ainsi notre intérêt pour le couplage direct de l'imidazole comme le précise les résultats de la littérature ci-dessous.

En effet, Chan et al. ainsi que Lam et al. ont décrit la *N*-arylation d'imidazoles avec l'utilisation d'acides arylboroniques (**Schéma 11**) à température ambiante en présence de $Cu(OAc)_2$.[49a-b,58]

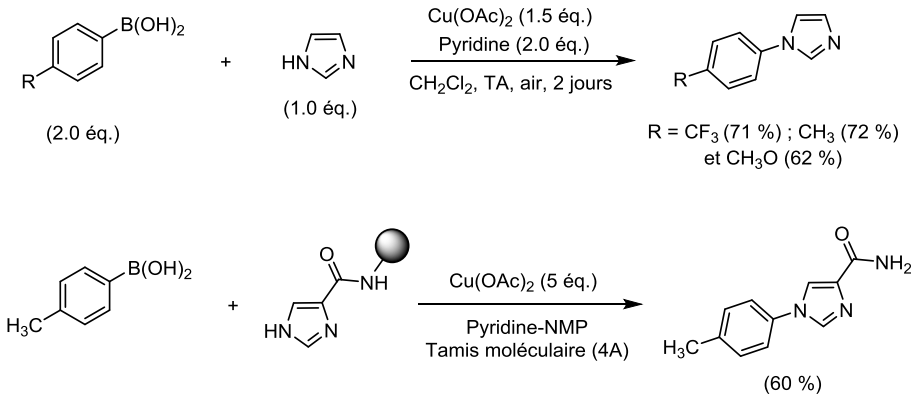


Schéma 11 : *N*-arylation d'imidazoles réalisée par les groupes de Chan et Lam.

Comme l'ont démontré Collman et al., ce même couplage peut aussi être réalisé en présence d'une quantité stœchiométrique de $[Cu(OH).TMEDA]_2Cl_2$ sans ajout de base à température ambiante (**Schéma 12**).[59] Ce couplage a aussi été réalisé dans l'eau.[60]

---

[54] (a) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. Palladium(0)-catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A direct Procedure for Arylboronic Esters. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510. DOI: 10.1021/jo00128a024. (b) Chow, W. K.; Yuen, O. Y.; Choy, P. Y.; So, C. M.; Lau, C. P.; Wong, W. T.; Kwong, F. Y. A decade advancement of transition metal-catalyzed borylation of aryl halides and sulfonates. *RSC. Adv.* **2013**, *3*, 12518-12539. DOI: 10.1039/C3RA22905J. (c) Murata, M.; Oyama, T.; Watanabe, S.; Masuda, Y. Palladium-catalyzed borylation of aryl halides or triflates with dialkoxyborane: A novel and facile synthetic route to arylboronates. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 164-168. DOI: 10.1021/jo991337q. (d) Billingsley, K. L.; Buchwald, S. L. An Improved System for the Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Halides with Pinacol Borane. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5589-5591. DOI: 10.1021/jo800727s.

[55] Brown, H. C.; Cole, T. E. Organoboranes. 31. A simple preparation of boronic esters from organolithium reagents and selected trialkoxyboranes. *Organometallics* **1983**, *2*, 1316-1319. DOI: 10.1021/om50004a009.

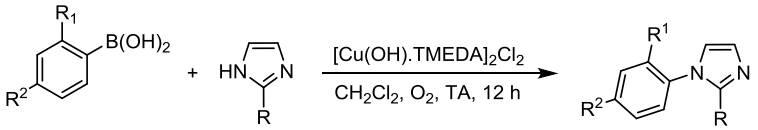
[56] (a) Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastasi, N. R.; Hartwig, J. F. Mild Iridium-Catalyzed Borylation of Arenes. High Turnover Numbers, Room Temperature Reactions, and Isolation of a Potential Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391. DOI: 10.1021/ja0173019. (b) Chotana, G. A.; Rak, M. A.; Smith, M. R. Sterically Directed Functionalization of Aromatic C-H Bonds: Selective Borylation Ortho to Cyano Groups in Arenes and Heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10539-10544. DOI: 10.1021/ja0428309. (c) Mkhalid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Mader, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. C-H Activation for the Construction of C-B Bonds. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931. DOI: 10.1021/cr900206p.

[57] (a) Qiu, D.; Jin, L.; Zheng, Z.; Meng, H.; Mo, F.; Wang, X.; Zhang, Y.; Wang, J. Synthesis of Pinacol Arylboronates from Aromatic Amines: A metal-Free Transformation. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1923-1933. DOI: 10.1021/jo3018878. (b) Mo, F.; Jiang, Y.; Qiu, D.; Zhang, Y.; Wang, J. Direct Conversion of Arylamines to Pinacol Boronates: A Metal-Free Borylation Process. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1846-1849. DOI: 10.1002/anie.200905284.

[58] Combs, A. P.; Saubern, S.; Rafalski, M.; Lam, P. Y. S. Solid Supported Aryl/heteroaryl C-N Cross-coupling Reactions. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1623-1626. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)00026-X.

[59] Collman, J. P.; Zhong, M. An Efficient Diamine·Copper Complex-Catalyzed Coupling of Arylboronic Acids with Imidazoles. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1233-1236. DOI: 10.1021/ol000033j.

[60] Collman, J. P.; Zhong, M.; Zeng, Li.; Costanzo, S. The $[Cu(OH).TMEDA]_2Cl_2$-Catalyzed Coupling of Arylboronic Acids with Imidazoles in Water. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1528-1531. DOI: 10.1021/jo0016780.



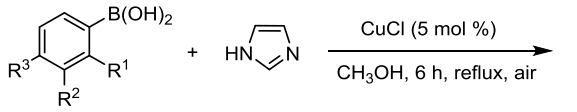
Avec R = H et R^1 = H,
R^2 = Me (71 %)
R^2 = F (58 %)
R^2 = OMe (63 %)

Avec R = H et R^2 = H,
R^1 = Me (74 %)
R^1 = OMe (52 %)

Avec R = Me,
R^1 = H et R^2 = Me (64 %)

Schéma 12 : *N*-arylation d'imidazoles en présence de $[Cu(OH).TMEDA]_2Cl_2$

En 2004, Xie et al. ont décrit le couplage d'imidazole avec des acides arylboroniques dans un solvant protique (MeOH) en présence de différentes sources de cuivre. Après optimisation, une méthode efficace a été proposée avec l'ajout d'une quantité sub-stœchiométrique de CuCl (5 mol %) sous air pendant 6 h au reflux (**Schéma 13**).[61]

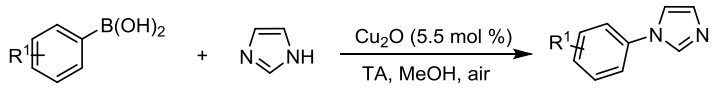


R^1 = R^2 = R^3 = H (98 %)
R^1 = Me et R^2 = R^3 = H (98 %)
R^1 = R^3 = H et R^2 = Me (97 %)
R^1 = R^2 = H et R^3 = Me (98 %)
R^1 = OMe et R^2 = R^3 = H (93 %)
R^1 = R^2 = H et R^3 = OMe (92 %)

Schéma 13 : Couplage d'imidazole en présence d'un simple catalyseur de cuivre (CuCl)

Ce couplage a été appliqué uniquement avec des acides boroniques mono-substitués. Néanmoins, les conditions de la réaction sont intéressantes par leur simplicité et constituent une base extrapolable pour le développement de notre projet.

En complément des travaux précédents, Sreedhar et al. ont également décrit une méthode de *N*-arylation d'imidazoles douce et performante catalysée par Cu_2O à température ambiante (**Schéma 14**).[62]



R^1 = H (95 %), 4-CH_3 (95 %), 4-OCH_3 (95 %), 2-Me (90 %), 3-NO_2 (85 %), 4-Br (92 %), 4-F (90 %), 2-Br (95 %)

Schéma 14 : *N*-arylation d'imidazole avec Cu_2O

Ces auteurs ont aussi réalisé cette *N*-arylation en utilisant un catalyseur hétérogène de cuivre-fluorapatite (CuFAP) permettant d'obtenir des imidazoles avec des rendements relativement similaires.[63]

[61] Lan, J.-B.; Chen, L.; Yu, X.-Q.; You, J.-S.; Xie, R.-G. A simple copper salt catalysed the coupling of imidazole with arylboronic acids in protic solvent. *Chem. Commun.* **2004**, 188-189. DOI: 10.1039/B307734A.
[62] Sreedhar, B.; Venkanna, G. T.; Kumar, K. B. S.; Balasubrahmanyam, V. Copper(I) Oxide Catalyzed N-Arylation of Azoles and Amines with Arylboronic Acid at Room Temperature under Base-Free Conditions. *Synthesis* **2008**, *5*, 795-799. DOI: 10.1055/s-2008-1032184.
[63] Kantam, M. L.; Venkanna, G. T.; Sridhar, C.; Sreedhar, B.; Choudary, B. M. An Efficient Base-Free *N*-Arylation of Imidazoles and Amines with Arylboronic Acids Using Copper-Exchanged Fluorapatite. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9522-9524. DOI: 10.1021/jo0614036.

A partir de ces exemples, il est à noter que la nature et la position du substituant de l'acide arylboronique n'engendre pas de diminution de l'efficacité de la réaction lorsque celui-ci est en position *para* et *méta*. Les réactions sont généralement performantes et robustes. Dans le cas d'une substitution en *ortho* ou d'imidazoles substitués, ces substrats sont plus rares dans la littérature.

Une méthode douce et efficace utilisant un catalyseur de cuivre-diamine à température ambiante a été développé par Kozlowski et al. pour le couplage d'imidazoles encombrés avec des acides boroniques non-substitués, *ortho*-substitués et *para*-substitués conduisant à d'excellents rendements (**Schéma 15**).[64]

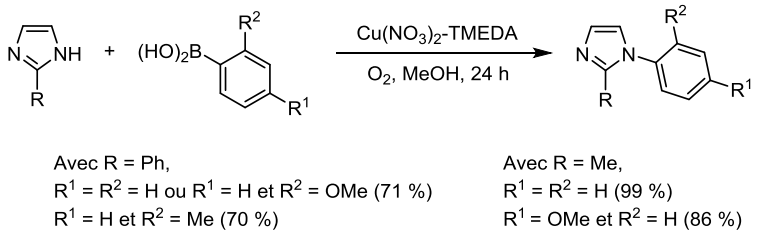


Schéma 15 : *N*-arylation d'imidazoles avec un catalyseur de cuivre-diamine

Par ailleurs, la *N*-arylation d'imidazoles peut aussi être efficacement réalisée avec des acides biarylboriniques par couplage de Chan-Lam utilisant le catalyseur $Cu(OAc)_2$ en présence de tétraméthylèthylènediamine (TMEDA) en tant que base dans le méthanol (**Schéma 16**).[65]

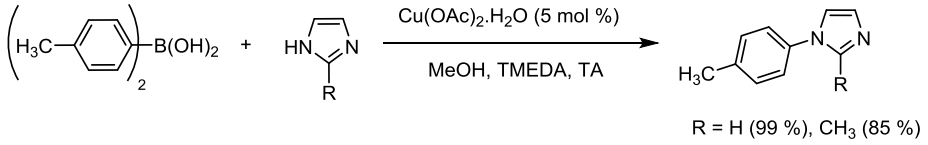


Schéma 16 : Couplage de Chan-Lam avec des acides biarylboroniques

Finalement, la méthodologie de Chan-Lam est particulièrement intéressante car celle-ci se montre performante avec une certaine flexibilité selon la fonctionnalisation des réactifs arylboroniques. Cependant, la préparation des acides boroniques est nécessaire, ce qui limite son utilisation même si l'accès à ces réactifs est de plus en plus développé dans la littérature.[50,66] De nombreuses études se poursuivent actuellement pour améliorer les conditions de ce couplage comme la charge en catalyseur ou encore le recyclage de celui-ci.[67]

Ainsi, les méthodes d'Ullmann et de Chan-Lam semblent être adaptées pour accéder à des arylimidazoles propices à la réalisation du projet. Par la suite, la substitution nucléophile de l'imidazole par *N*-alkyl(acyl)ation peut être envisagée pour atteindre des imidazoliums porteurs de fonctions propices à la création d'époxydes.

[64] Wentzel, M. T.; Hewgley, J. B.; Kamble, R. M.; Wall, P. D.; Kozlowski, M. C. Copper-Catalyzed N-Arylation of Hindered Substrates Under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 931-937. DOI: 10.1002/adsc.200800730.

[65] Guan, C.; Feng, Y.; Zou, G.; Tang, J. Base-assisted, copper-catalyzed N-arylation of (benz)imidazoles and amines with diarylborinic acids. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 6906-6913. DOI: 10.1016/j.tet.2017.10.043.

[66] Erb, W.; Hellal, A.; Albini, M.; Rouden, J.; Blanchet, J. An Easy Route to (Hetero)arylboronic Acids. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6608-6612. DOI: 10.1002/chem.201402487.

[67] Devarajan, N.; Suresh, P. Framework-Copper-Catalyzed C_N Cross-Coupling of Arylboronic Acids with Imidazole: Convenient and Ligand-Free Synthesis of N-Arylimidazoles. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2953-2960. DOI: 10.1002/cctc.201600480.

2.1.1.2. *N*-alkyl(acyl)ation du cycle imidazole

Les atomes d'azote de l'imidazole présentent la plus forte densité électronique parmi les 5 atomes formant le cycle. Les atomes de carbone des positions 4 et 5 possèdent la même densité électronique, plus élevée que celle du carbone 2 (**Figure 3**).

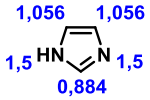


Figure 3 : Densités électroniques des différents atomes de l'imidazole

Par conséquent, les attaques des réactifs électrophiles sont orientées vers les atomes d'azote ou en position 4 et/ou 5 tandis que celles de réactifs nucléophiles seront en position 2.[68]

Un imidazole non substitué en position 1 présente deux formes tautomères induites par un transfert très rapide d'un proton de la position 1 à la position 3 et inversement. De part son caractère amphotère, celui-ci peut former des sels stables avec des acides forts engendrant une protonation de l'azote en position 3 (pKa = 7.0). En revanche, des bases fortes en solution aqueuse telles que NaOH/H_2O, EtONa/EtOH ou NaH/DMF peuvent être utilisées pour former des sels alcalins en raison de la faible acidité de l'imidazole (pKa = 14.5) (**Schéma 17**).[69]

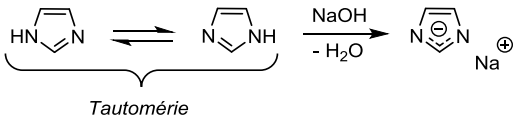


Schéma 17 : Formation d'un sel d'imidazolium alcalin

L'anion imidazolyle formé peut ensuite réagir avec des agents électrophiles conduisant à une *N*-acylation ou *N*-alkylation (**Schéma 18**).[70]

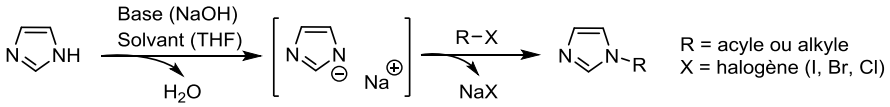


Schéma 18 : *N*-alkyl(acyl)ation de l'imidazole

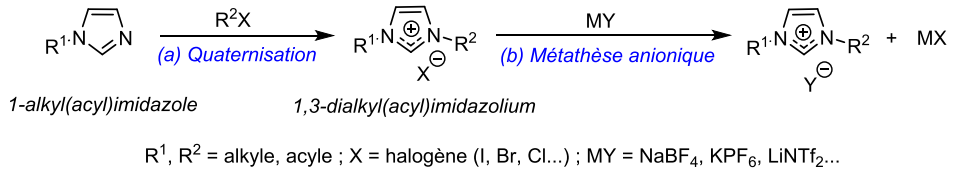
Ainsi, un 1-alkyl(acyl)imidazole peut être obtenu par réaction de l'imidazole à l'aide d'un agent alkylant (halogénure d'alkyle) ou acylant (anhydrides d'acide ou halogénures d'acyle) à la suite d'une déprotonation.[71] Ces composés peuvent ensuite être utilisés pour générer divers sels d'imidazolium par une réaction de quaternarisation.

2.1.1.3. Quaternarisation d'imidazoles par *N*-alkyl(acyl)ation

Traditionnellement, l'addition d'un second halogénure d'alkyle ou d'acyle sur un 1-alkyl(acyl)imidazole entraîne une réaction de quaternarisation conduisant à un sel de 1,3-

[68] Newcome, G. R.; Paudler, W. W. Contemporary Heterocyclic Chemistry: Syntheses, Reactions and Applications, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1982**. ISBN: 978-0-471-06279-0.
[69] Milcent, R.; Chau, F. Chimie organique hétérocyclique (Structures fondamentales). EDP Sciences, **2003**. ISBN: 2759801748, 9782759801749.
[70] Begtrup, M.; Larsen, P. Alkylation, acylation and silylation of azoles. *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 1050-1057. ID: 200902082835257000.
[71] Hofmann, K. Imidazole and Its derivatives, Partie 1. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Ed. John Wiley & Sons, **2009**.

dialkyl(acyl)imidazolium. Ainsi, les imidazoles sont des nucléophiles qui peuvent réagir séquentiellement avec divers agents alkylant ou acylant pour conduire aux sels d'imidazolium correspondants avec de bons rendements (**Schéma 19a**).[72] L'avantage de cette séquence est de permettre une réaction d'échange du contre-anion appelée « métathèse anionique » (**Schéma 19b**) qui est généralement réalisée pour modifier les propriétés physico-chimiques du sel final (température de fusion, solubilité, stabilité supérieure…).



R^1, R^2 = alkyle, acyle ; X = halogène (I, Br, Cl...) ; MY = $NaBF_4$, KPF_6, $LiNTf_2$...

Schéma 19 : Synthèse d'un sel de 1,3-dialkyl(acyl)imidazolium

Cette séquence réactionnelle constitue la base de la synthèse des liquides ioniques. Elle utilise généralement des halogénoalcanes qui ne présentent pas de fonctions et la métathèse anionique représente une méthode simple et efficace reposant sur un échange de l'halogénure de départ (I, Br ou Cl) avec un sel alcalin ou alcalino-terreux ($NaBF_4$, KPF_6 ou $LiNTf_2$).[73]

Comme nous l'avons noté précédemment, il est possible de réaliser la *N*-arylation de l'imidazole très facilement. A partir de ces substrats, Meyer et Strassner ont synthétisé différents phénylimidazoliums *N*-substitués par une chaîne alkyle (**Schéma 20**).[74]

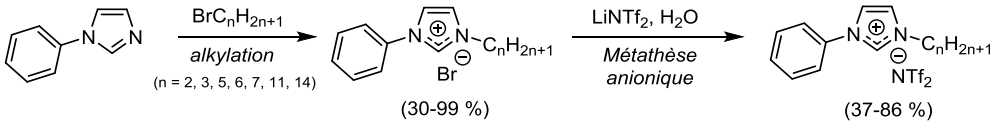
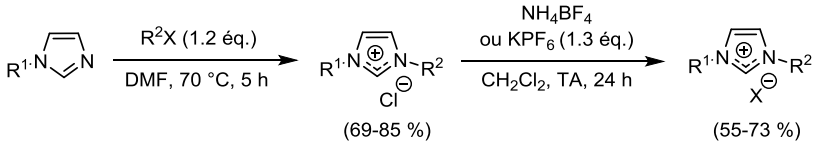


Schéma 20 : Synthèse de sels d'imidazolium par Meyer et Strassner

La *N*-alkylation du phénylimidazole par un bromure d'alkyle suivie par une métathèse anionique de l'anion bromure par l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (NTf_2^-) conduit au sel correspondant avec des rendements variables (37-86 %). Ainsi, cette réaction est globalement efficace avec des chaines aliphatiques. Cependant, la réaction est moins décrite lorsque celles-ci comportent une fonction. Récemment, Özdemir et al. ont préparé des imidazoliums avec des chaînes présentant des fonctions éthers et esters afin de les employer en tant que solvant pour la *N*-alkylation d'anilines avec le chlorure de butyle (**Schéma 21**).[75]



R^1= CH_3 ou *n*-C_4H_9 ; R^2= CH_2CO_2Et ou $CH_2O(CH_2)_2OMe$; X = BF_4 ou PF_6

Schéma 21 : Préparation de chlorures, tétrafluoroborates et hexafluorophosphates d'imidazolium

[72] Wasserchied, P.; Welton, T. Ionic Liquids in Synthesis, Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2003**. DOI: 10.1002/3527600701.
[73] Pillai, P.; Pal, N.; Mandal, A. Synthesis, Characterization, Surface Properties and Micellization Behaviour of Imidazolium-based Ionic Liquids. *J. Surfact. Deterg.* **2017**, *20*, 1321-1335. DOI: 10.1007/s11743-017-2021-1.
[74] Meyer, D.; Strassner, T. 1,2,4-Triazole-Based Tunable Aryl/Alkyl Ionic Liquids. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 305-308. DOI: 10.1021/jo101784v.
[75] Demir, S.; Damarhan, Y.; Özdemir, I. Functionalized ionic liquids based on imidazolium cation: Synthesis, characterization and catalytic activity for *N*-alkylation reaction. *J. Mol. Liq.* **2015**, *204*, 210-215. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.01.051.

Le 1-alkylimidazole est quaternarisé avec l'éthylchloroacétate ou le chlorure 2-méthoxyéthoxyméthane dans le DMF à 70 °C pendant 5 h. Le sel obtenu peut ensuite être converti avec de bons rendements à température ambiante après 24 h de réaction dans le dichlorométhane par une métathèse anionique à l'aide de NH_4BF_4 ou KPF_6.

Ainsi, l'alkylation de l'imidazole est possible avec des halogénoalcanes porteurs de fonctions simples (acides, esters et éthers),[76] ce qui amène à positionner notre recherche bibliographique sur l'insertion d'une fonction époxyde.

De nombreux prépolymères époxydes commerciaux (DGEBA, PEGGE, PEGBA, etc.), précurseurs de réseaux époxy, sont préparés à partir de l'épichlorhydrine.[77] En revanche, la préparation de sels porteurs de fonctions époxydes à partir de ce groupement glycidyle est peu décrite.

Néanmoins, la synthèse de sels possédant un groupement glycidyle a été réalisée par alkylation directe d'imidazole. Cette alkylation nécessite alors l'utilisation d'épichlorhydrine[78] (ou épibromhydrine). Lee et al. ont notamment synthétisé des liquides ioniques imidazoliums contenant des chaînes glycidyles (2,3-époxypropyles) en utilisant l'épichlorhydrine (**Schéma 22**).[79]

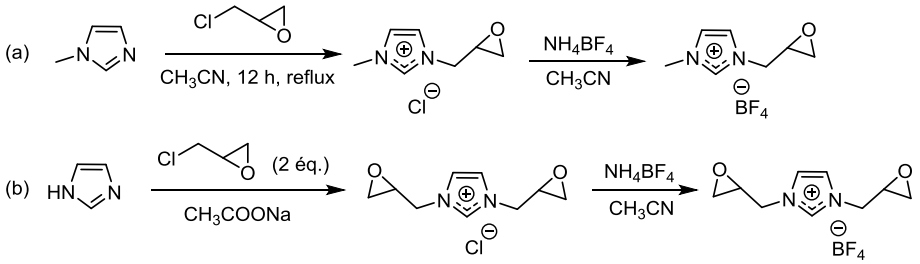


Schéma 22 : Synthèse d'imidazoliums par réaction avec l'épichlorhydrine

L'alkylation directe du méthylimidazole (**Schéma 22a**) en présence d'épichlorhydrine nécessite un reflux dans l'acétonitrile pendant 12 h. Concernant la double alkylation (**Schéma 22b**), l'imidazole est tout d'abord déprotoné par l'éthanoate de sodium avant de réagir avec l'épichlorhydrine et former le 1-glycidylimidazole. Celui-ci est ensuite quaternarisé conduisant à un glycidylimidazolium symétrique. Les rendements de ces deux synthèses sont supérieurs à 85 %. Des réactions de métathèse avec NH_4BF_4 dans l'acétonitrile pendant 24 h conduisent aux imidazoliums correspondants avec des rendements minimum de 72 %. Cependant, ces sels avec des groupes glycidyles présentent une grande réactivité en raison de la proximité du squelette imidazolium qui

[76] (a) Garcia, M. T.; Ribosa, I.; Perez, L.; Manresa, A.; Comelles, F. Aggregation behavior and antimicrobial activity of ester-functionalized imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids in aqueous solution. *Langmuir* **2013**, *29*, 2536-2545. DOI: 10.1021/la304752e. (b) Fei, Z.; Zhao, D.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Zwitterions: Synthesis, Characterization and pK_a Determination. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4886-4893. DOI: 10.1002/chem.200400145. (c) Delgado-Rebollo, M.; Beltrán, Á.; Prieto, A.; Díaz-Requejo, M. M.; Echavarren, A. M.; Pérez, P. J. Catalytic Hydrocarbon Functionalization with Gold Complexes Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands with Pendant Donor Groups. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 1380-1386. DOI: 10.1002/ejic.201101158.

[77] (a) Kaji, M.; Nakahara, K.; Endo, T. Synthesis of a bifunctional Epoxy Monomer Containing Biphenyl Moiety and Properties of Its Cured Polymer with Phenol Novolac. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 690-698. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991017)74:3<690::AID-APP23>3.0.CO;2-X. (b) Jin, F.-L.; Li, X.; Park, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *29*, 1-11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.

[78] (a) Mahyari, M.; Shaabani, A.; Bide, Y. Gold nanoparticles supported on supramolecular ionic liquid grafted graphene: a bifunctional catalyst for the selective aerobic oxidation of alcohols. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22509-22517. DOI: 10.1039/c3ra44696d. (b) Kazerooni, H.; Nassernejad, B. Synthesis of supramolecular ionic liquid grafted three-dimensional nitrogen-doped graphene as a modified cationic polymer. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34604-34609. DOI: 10.1039/c4ra05170j.

[79] Demberelnyamba, D.; Yoon, S. J.; Lee, H. New Epoxide Molten Salts: Key Intermediates for Designing Novel Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **2004**. *33*, 560-561. DOI: 10.1246/cl.2004.560.

facilite l'ouverture des époxydes. Ainsi, les cycles oxiranes peuvent être ouverts en fonction de la température et notamment en présence de nucléophiles qui vont conduire à l'alcool secondaire. Par ailleurs, l'eau, les alcools et les amines[80] peuvent réagir avec ces époxydes en présence de catalyseurs acides.[81]

La nature de l'anion va également avoir une influence sur la stabilité de l'époxyde. Les anions halogénures tels que le chlorure et le bromure sont suffisamment nucléophiles pour engendrer l'ouverture du cycle. De plus, ceux-ci possèdent un caractère hydrophile pouvant favoriser l'ouverture par la présence d'eau. Par conséquent, une métathèse anionique est généralement appropriée dans ce cas de figure comme le présente le schéma précédent même si l'anion BF_4^- est également connu pour être hydrophile.

Ainsi, ces travaux récents confirment qu'un groupement époxyde peut être présent directement sur une espèce ionique. Le choix de ces auteurs est d'insérer l'épichlorhydrine sur un sel simple, ce qui révèle une grande limitation de cette stratégie pour accéder à des sels polyfonctionnels. En effet, les sels ne pourront présenter qu'un bras « espaceur » constitué d'un seul atome de carbone entre l'imidazolium et la fonction époxyde. De plus, la séquence propose l'insertion d'un époxyde uniquement, ce qui n'est pas favorable à une polymérisation efficace du monomère.

Après avoir étudié la substitution nucléophile de l'imidazole par une chaîne alkyle ou un aromatique, la quaternarisation par *N*-arylation est également une stratégie pouvant être envisagée pour accéder à un sel d'imidazolium fonctionnalisé.

2.1.1.4. Quaternarisation d'imidazoles par *N*-arylation

Dans la littérature, la monoarylation d'imidazoles à partir d'une réaction de couplage est relativement bien décrite (voir **2.1.1.1.**). Cependant, il existe très peu d'exemples de quaternarisation d'imidazole par *N*-arylation.

2.1.1.4.1. Substitution nucléophile aromatique

La quaternarisation des imidazoles *N*-substitués par S_NAr est relativement difficile en raison de leur faible nucléophilie. Celle-ci nécessite des halogénures d'aryles extrêmement appauvris en électrons tel que le 2,4-dinitrochlorobenzène. Xiao et al. ont notamment synthétisé plusieurs imidazoliums avec des substituants donneur-accepteurs afin d'envisager une application en tant que matériaux optiques non-linéaires.[82] Une *N*-arylation sur un *N*-arylimidazole est réalisée avec le 1-chloro-2,4-dinitrobenzène (1,2 équivalents) à 120 °C afin de mener aux sels quaternaires avec de bons rendements allant de 58 à 87 %. Une métathèse d'anion peut ensuite être effectuée avec KPF_6 ou $LiNTf_2$ afin d'échanger l'anion chlorure (**Schéma 23**).

[80] Overman, L. E.; Flippin, L. A. Facile aminolysis of epoxides with diethylaluminum amides. *Tetrahydron Lett.* **1981**, *22*, 195-198. DOI: 10.1016/0040-4039(81)80053-6.

[81] (a) Chini, M.; Crotti, P.; Macchia, F. Metal salts as new catalysts for mild and efficient aminolysis of oxiranes. *Tetrahydron Lett.* **1990**, *32*, 4661-4664. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)97701-3. (b) Posner, G. H. Organic Reactions at Alumina Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 487-496. DOI: 10.1002/anie.197804871.

[82] Zhu, Z.-Q.; Xiang, S.; Chen, Q.-Y.; Chen, C.; Zeng, Z.; Cui, Y.-P.; Xiao, J.-C. Novel low-melting salts with donor–acceptor substituents as targets for second-order nonlinear optical applications. *Chem. Commun.* **2008**, 5016-5018. DOI: 10.1039/B810671A.

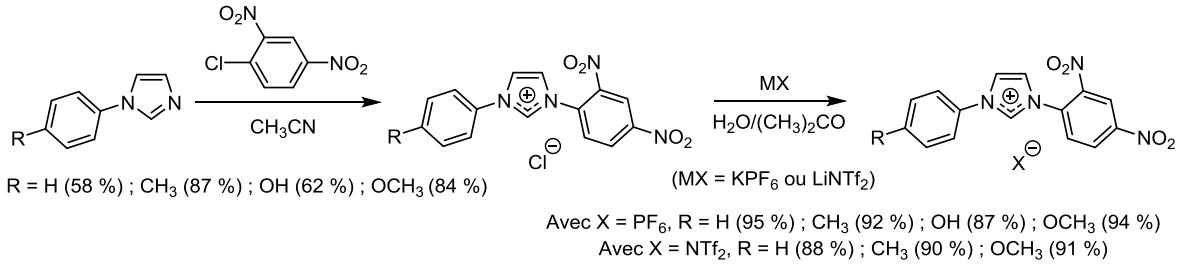


Schéma 23 : Synthèse de sels d'imidazolium par quaternarisation avec le 1-chloro-2,4-dinitrobenzène

2.1.1.4.2. Utilisation d'arynes

En 2002, Yoshida et al. ont réalisé la *N*-arylation de *N*-alkylimidazoles en utilisant des arynes pour synthétiser des *N*-alkyl-*N*'-arylimidazoliums (**Schéma 24**) avec des rendements modérés (33 %-59 %).[83] Il est à noter que l'utilisation du *N*-phenylimidazole n'a pas conduit à la formation du produit par cette méthode.

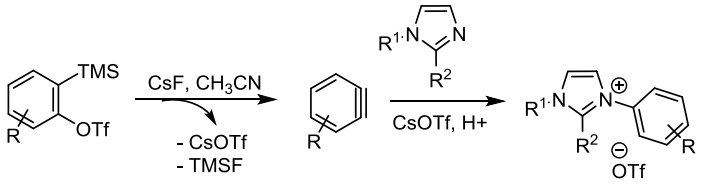


Schéma 24 : Synthèse de *N*-alkyl-*N*'-arylimidazoliums développée par Yoshida et al.

2.1.1.4.3. Utilisation de diaryliodoniums

Récemment, des sels de diaryliodonium, connus en tant qu'agents puissants pour redonner un groupement aryle,[84] ont été utilisés en présence d'un catalyseur afin de fonctionnaliser des imidazoles par *N*-arylation. L'une des plus anciennes méthodes utilisées pour la préparation de ces réactifs est basée sur la réaction de benzène avec l'iode et l'iodate de potassium en présence d'acide sulfurique.[85] Les tétrafluoroborates et triflates de diaryliodonium peuvent être préparés par un échange bore-iode entre un iodure d'aryle et un tétraarylborate ou un acide boronique suivi d'un traitement avec une solution de tétrafluoroborate de sodium[86] ou d'acide trifluorométhanesulfonique.[87] Il est également possible d'utiliser des aryltrifluoroborates ($ArBF_3^-K^+$).[88] Plusieurs méthodes sont décrites pour la préparation de tosylates (TsO^-) de diaryliodonium par

[83] Yoshida, H.; Sugiura, S.; Kunai, A. Facile Synthesis of *N*-Alkyl-*N'*-arylimidazolium Salts via Addition of Imidazoles to Arynes. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2767-2769. DOI: 10.1021/ol0262845.

[84] (a) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. Recent Developments in the Chemistry of Polyvalent Iodine Compounds. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2523-2584. DOI: 10.1021/cr010003+. (b) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299-5358**.** DOI: 10.1021/cr800332c.

[85] Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. Diaryliodonium Salts. A new Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. *Macromolecules* **1997**, *10*, 1307-1315. DOI 10.1021/ma60060a028.

[86] (a) Ochiai, M.; Toyonari, M.; Sueda, T.; Kitagawa, Y. Boron-iodine(III) exchange reaction: Direct synthesis of diaryliodonium tetraarylborates from (diacetoxyiodo)arenes by the reaction with alkali metal tetraarylborates in acetic acid. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8421-8424. DOI: 10.1016/0040-4039(96)01926-0. (b) Chen, D.-W.; Ochiai, M. Chromium5II)-Mediated Reactions of Iodonium Tetrafluoroborates with aldehydes: Umpolung of Reactivity of Diaryl-, Alkenyl(aryl)-, and Alkynyl(aryl)iodonium Tetrafluoroborates. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6804-6814. DOI: 10.1021/jo990809y. (c) Ochiai, M.; Toyonari, M.; Nagaoka, T.; Chen, D.-W.; Kida, M. Stereospecific Synthesis of Vinyl(phenyl)iodonium Tetrafluoroborates *via* Boron-Iodane Exchange of Vinylboronic Acids and Esters with Hypervalent Phenyliodanes. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6709-6712. DOI: 10.1016/S0040-4039(97)01571-2.

[87] Carroll, M. A.; Pike, V. W.; Widdowson, D. A. New synthesis of diaryliodonium sulfonates from arylboronic acids. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5393-5396. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)00861-3.

[88] Yoshida, M.; Osafune, K.; Hara, S. Facile synthesis of Iodonium Salts by Reaction of Organotrifluoroborates with p-Iodotoluene Difluoride. *Synthesis* **2007**, *10*, 1542-1546. DOI: 10.1055/s-2007-966031.

simple réaction entre le [hydroxy(tosyloxy)iodo]benzène et un aromatique,[89] un aryltriméthylsilane[90] ou un aryltributylstannane (**Schéma 25**).[91]

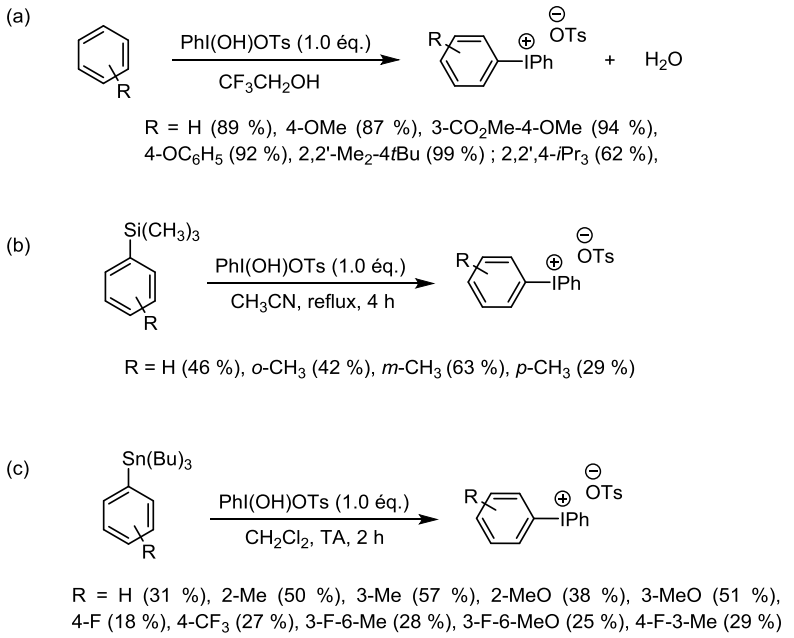
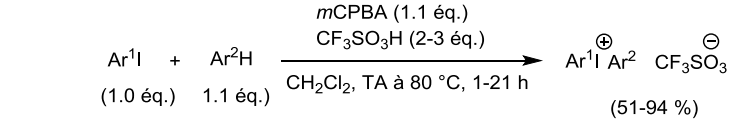


Schéma 25 : Méthode de préparation de tosylates de diaryliodonium

Plusieurs synthèses « one-pot » efficaces ont été développées par Olofsson et al. pour conduire à des triflates de diarylimidazolium à partir de benzènes déficients ou riches en électrons et d'iodures d'aryle (**Schéma 26**) .[92]



Ar^1 = Ph, 4-BrC_6H_4, 2-MeC_6H_4, 4-MeC_6H_4, 4-$tBuC_6H_4$,
4-$NO_2C_6H_4$, 4-$CF_3C_6H_4$, 3-$CF_3C_6H_4$ ou 4-$CO_2HC_6H_4$
Ar^2 = Ph, 4-IC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 4-ClC_6H_4, 4-FC_6H_4, 4-MeC_6H_4, 4-$tBuC_6H_4$,
2,5-$Me_2C_6H_3$, 2,5-$tBu_2C_6H_3$, 2,2',4-$Me_3C_6H_2$, 2-Br-2',4-$Me_2C_6H_2$, 4-$OMeC_6H_4$, 2-thiophène

Schéma 26 : Procédure pour la préparation de triflates de diaryliodonium

[89] Dohi, T.; Ito, M.; Morimoto, K.; Minamitsuji, Y.; Takenaga, N.; Kita, Y. Versatile direct dehydrative approach for diaryliodonium(III) salts in fluoroalcohol media. *Chem. Commun.* **2007**, 4152-4154. DOI: 10.1039/B708802G.

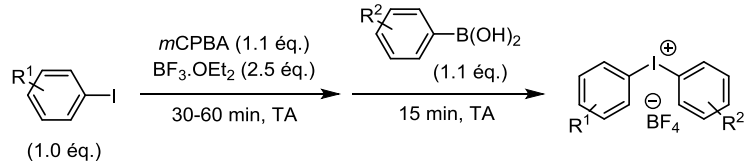
[90] (a) Koser, G. F.; Wettach, R. H. [Hydroxy(tosyloxy)iodo]benzene, a versatile reagent for the mild oxidation of aryl iodides at the iodine atom by ligand transfer. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1542-1543. DOI: 10.1021/jo01296a049. (b) Carman, C. S.; Koser, G. F. Regiospecific synthesis of aryl(2-furyl)iodonium tosylates, a new class of iodonium salts, from [hydroxy(tosyloxy)iodo]arenes and 2-(trimethylsilyl)furans in organic solvents. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2534-2539. DOI: 10.1021/jo00163a022.

[91] (a) Pike, V. W.; Butt, F.; Shah, A.; Widdowson, D. A. Facile synthesis of substituted diaryliodonium tosylates by treatment of aryltributylstannanes with Koser's reagent. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **1999**, 245-248. DOI: 10.1039/A809349K. (b) Zhang, M.-R.; Kumata, K.; Suzuki, K. A practical route for synthesizing a PET ligand containing [^{18}F]fluorobenzene using reaction of diphenyliodonium salt with [^{18}F]F$^-$. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8632-8635. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.10.025. (c) Lee, B. C.; Lee, K. C.; Lee, H.; Mach, R. H.; Katzenellenbogen, J. A. Strategies for the Labeling of Halogen-Substituted Peroxisome Proliferator-Activated Receptor γ Ligands: Potential Positron Emission Tomography and Single Photon Emission Computed Tomography Imaging Agents. *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 514-523. DOI: 10.1021/bc060191g.

[92] a) Bielawski, M.; Zhu, M.; Olofsson, B. Efficient and General One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Triflates: Optimization, Scope and Limitations. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2610-2618. DOI: 10.1002/adsc.200700373. (b) Bielawski, M. Olofsson, B. High-yielding one-pot synthesis of diaryliodonium triflates from arenes and iodine or aryl iodides. *Chem. Commun.* **2007**, 2521-2523. DOI: 10.1039/B701864A. (c) Shu, M.; Jalalian, N.; Olofsson, B. One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Salts Using Toluenesulfonic Acid: A Fast Entry to Electron-Rich Diaryliodonium Tosylates and Triflates. *Synlett* **2008**, *4*, 592-596. DOI: 10.1055/s-2008-1032050.

Il est à noter que le peroxyde d'hydrogène-urée permet également la préparation des triflates de diaryliodonium.[93]

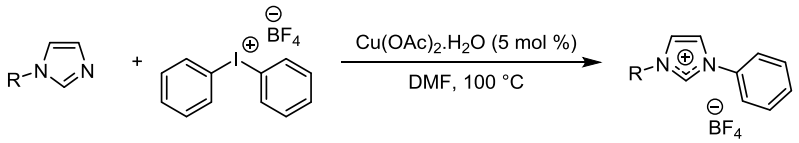
La synthèse de tétrafluoroborates de diaryliodonium peut aussi être réalisée "one-pot" par réaction d'acides arylboroniques, d'iodures d'aryle, de *m*CPBA et de $BF_3.OEt_2$ (**Schéma 27**).[94]



R^1 = H et R^2 = H (82 %), 2-F (88 %), 4-F (58 %), 3-Br (75 %), 4-Br (78 %), 4-I (73 %), 2-Me (80 %), 3-Me (84 %), 2,2'-Me_2 (81 %), 3-CF_3 (73 %), 4-CF_3 (69 %), 3-NO_2 (56 %), 4-CHO (65 %), 3-CHO-4-OMe (85 %), 4-OMe (84 %) ou R^1 = R^2 = 2-F (85 %), 4-I (66 %), 2-Me (74 %), 3-CF_3 (51 %), 4-CF_3 (56 %), 4-CHO (31 %), 4-OMe (46 %)

Schéma 27 : Synthèse de tétrafluoroborates de diaryliodonium à partir d'acides boroniques

Une application importante des diaryliodoniums est l'arylation d'hétérocycles.[95] Ces sels ont notamment été utilisés par Gao et al. pour quaternariser directement des imidazoles *N*-substitués en utilisant un catalyseur de cuivre avec des rendements modérés à excellents. Cette méthode est particulièrement efficace pour la *N*-arylation d'une variété d'imidazoles, tout comme les imidazolines, triazoles et imidazo[1,5-a]pyridines. De plus, celle-ci permet de synthétiser des arylimidazoliums dissymétriques (alkyles, aryles, hétéroaryles) et est tolérante vis-à-vis des groupements fonctionnels tels qu'un acétyle, formyle, ester et hydroxy. La procédure est relativement simple et les conditions de réaction sont douces sans utilisation de base forte ou d'acide ni d'atmosphère inerte (**Schéma 28**).[96]



R = C_6H_5 (97 %), 2-MeC_6H_4 (91 %), 3-MeC_6H_4 (96 %), 4-MeC_6H_4 (92 %), 2-$OMeC_6H_4$ (96 %), 3-$OMeC_6H_4$ (95 %), 4-$OMeC_6H_4$ (89 %), 2-BrC_6H_4 (95 %), 3-BrC_6H_4 (83 %), 4-BrC_6H_4 (82 %), 4-FC_6H_4 (89 %), 4-ClC_6H_4 (85 %), 4-IC_6H_4 (94 %), 4-$CHCC_6H_4$ (80 %), 4-$MeCOC_6H_4$ (76 %), 4-$CHOC_6H_4$ (61 %), 4-$CO_2MeC_6H_4$ (66 %), 4-CNC_6H_4 (67 %), 4-$NMe_2C_6H_4$ (57 %), 4-OHC_6H_4 (64 %), 2,2',4-$Me_3C_6H_2$ (66 %), 2,2'-*i*$Pr_2C_6H_4$ (56 %), 2-thiophène (88 %), 2-pyridine (86 %), *i*Pr (86 %), $C(Me)_3$ (90 %)

Schéma 28 : Synthèse de sels d'imidazolium avec un sel de diaryliodonium

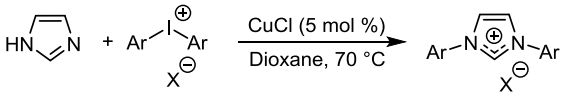
[93] Merritt, E. A.; Malmgren, J.; Klinke, F. J.; Olofsson, B. Synthesis of Diaryliodonium Triflates Using Environmentally Benign Oxidizing Agents. *Synlett* **2009**, *14*, 2277-2280. DOI: 10.1055/s-0029-1217723.

[94] (a) Bielawski, M.; Aili, D.; Olofsson, B. Regiospecific One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Tetrafluoroborates from Arylboronic Acids and Aryl Iodides. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4602-4607. DOI: 10.1021/jo8004974. (b) Jalalian, N.; Olofsson, B. Design and asymmetric synthesis of chiral diaryliodonium salts. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5793-5800. DOI: 10.1016/j.tet.2010.05.004.

[95] Merritt, E. A.; Olofsson, B. Diaryliodonium Salts: A Journey From obscurity to Fame. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9052-9070. DOI: 10.1002/anie.200904689.

[96] Lv, T.; Wang, Z.; You, J.; Lan, J.; Gao, G. Copper-Catalyzed Direct Aryl Quaternization of N-Substituted Imidazoles to Form Imidazolium Salts. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5723-5730. DOI: 10.1021/jo400527r.

Ces auteurs ont également adapté par la suite une stratégie « one-pot » pour la synthèse de diarylimidazoliums symétriques en utilisant des sels de diaryliodonium en présence d'un catalyseur au cuivre et de l'imidazole (**Schéma 29**).[97]



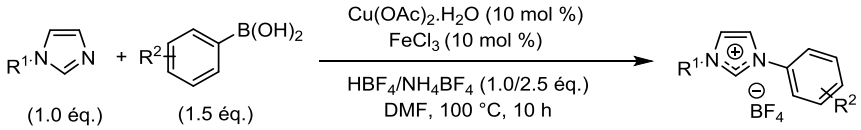
Avec X = BF_4 et Ar = C_6H_5 (82 %), 4-$OMeC_6H_4$ (73 %),
Avec X = CF_3SO_3 (OTf) et Ar = 4-BrC_6H_4 (41 %), 2,5-$Me_2C_6H_3$ (58 %)
Avec X = $CH_3C_6H_4SO_3$ (OTs) et Ar = 2-thiophène (75 %)

Schéma 29 : Stratégie « one-pot » pour la synthèse de *N*,*N'*-diarylimidazoliums symétriques

Bien que ces travaux relativement récents représentent une réelle opportunité pour la fonctionnalisation par arylation quaternarisante d'imidazole, l'utilisation de ces diaryliodoniums reste peu étudiée. Ceux-ci ne sont pas préparés facilement et ne répondent pas aux exigences actuelles qui privilégient une chimie verte car l'un des substituants aryles du diaryliodonium n'est pas utilisé.

2.1.1.4.4. Utilisation d'acides arylboroniques

Par ailleurs, la *N*-arylation de *N*-arylimidazoles par un acide arylboronique substitué en présence d'un catalyseur de cuivre a aussi été réalisée conduisant à des rendements modérés à excellents (**Schéma 30**).[98]



R^2 = H et R^1 = C_6H_5 (92 %), 4-$OMeC_6H_4$ (71 %), 4-$CHCC_6H_4$ (57 %), 2,2',4-$Me_3C_6H_2$ (66 %), *i*Pr (91 %), 2-MeC_6H_4 (81 %), 4-ClC_6H_4 (67 %), 4-$CO_2MeC_6H_4$ (90 %), 2,2'-*i*$Pr_2C_6H_3$ (49 %), 3-$OMeC_6H_4$ (70 %), 4-BrC_6H_4 (66 %), 4-$Me_2NC_6H_4$ (65 %), 2-pyridine (75 %), CH(Me)Ph (90 %) ; R^1 = Ph et R^2 = 2-Me (31 %), 3-OMe (65 %), 4-OMe (70 %), 4-F (73 %), 4-Br (80 %), 3-NO_2 (72 %), 4-CHO (57 %) ; R^1 = 4-BrC_6H_4 et R^2 = 4-Br (43 %), 4-CO_2Et (44 %)

Schéma 30 : Synthèse de sels d'imidazolium avec des acides arylboroniques

Nous noterons que cette réaction qui n'a été étudiée que sur des substrats simples, présente des rendements plus faibles lorsque l'acide boronique possède une fonctionnalisation sur l'aromatique (R^2 = Br ou CO_2Et) en même temps que l'arylimidazole de départ (R^1 = C_6H_4Br).

Bien que la fonctionnalisation par quaternarisation de l'imidazole par *N*-arylation constitue une voie intéressante pour un accès à certains monomères ioniques, la stratégie conduisant à la *N*-arylation de l'imidazole puis à sa quaternarisation par *N*-alkylation semble plus prometteuse pour atteindre des imidazoliums polyfonctionnels. Néanmoins, nous terminerons cette partie par la création du squelette imidazolium par cyclisation, cette voie représente une alternative à explorer.

[97] Lv, T.-Y.; Yang, L.; Zhao, Y.-S.; Song, F.-J.; Lan, J.-B.; You, J. S.; Gao, G. One-pot synthesis of diarylimidazolium salts from 1*H*-imidazole. *Chinese Chem. Lett.* **2013**, *24*, 773-776. DOI: 10.1016/j.cclet.2013.05.038.

[98] Li, S.; Yang, F.; Lv, T.; Lan, J.; Gao, G.; You, J. Synthesis of unsymmetrical imidazolium salts by direct quaternization of N-substituted imidazoles using arylboronic acids. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3941-3943. DOI: 10.1039/c4cc00474d.

2.1.2. Synthèse de sels d'imidazolium par cyclisation

Au cours de ces dernières années, la synthèse « one-pot » ou en deux étapes de 1,3-diarylimidazoliums symétriques s'est développée pour aboutir à des séquences particulièrement efficaces.[99]

2.1.2.1. Préparation de 1,3-diarylimidazoliums symétriques

Afin de préparer des sels symétriques, le cycle imidazolium peut être construit par des réactions de condensation. La synthèse d'imidazoliums symétriques a notamment été rapportée par Arduengo induisant une réaction de condensation à haute température, associée à une distillation azéotropique pour éliminer l'eau générée (**Schéma 31**).[100]

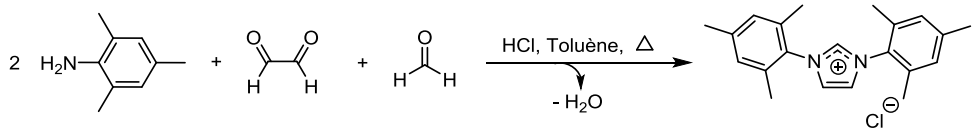


Schéma 31 : Synthèse de sels d'imidazolium développée par Arduengo

Cependant, ce protocole n'est pas efficace pour tous les imidazoliums porteurs de groupements aryles. La réaction n'a pas lieu ou mène à des rendements faibles pour un imidazolium encombré stériquement sur l'azote. De plus, ces réactions nécessitent généralement de hautes températures, des solvants anhydres et doivent être réalisées sous atmosphère inerte.[100] Une méthode alternative est d'employer du tamis moléculaire pour absorber l'eau générée au cours de la réaction de condensation. Celle-ci nécessite généralement un chauffage avec un temps de réaction long.[101] Ainsi, un chauffage prolongé peut entraîner l'apparition de sous-produits avec le produit qui sera alors difficilement isolé des impuretés. Certains imidazoliums n'étant pas synthétisés efficacement par un protocole « one-pot », la possibilité de réaliser la réaction de condensation en deux étapes a été explorée.

Arduengo et al. ont proposé la réaction de divers 1,4-diaryl-1,4-diazadiènes (DAD) avec du chlorométhyl-éther pour conduire à des sels d'imidazolium purs de type IMes.HCl ou IPr.HCl (**Schéma 32**).[100b] Le dérivé DAD est obtenu à partir de glyoxal et de deux équivalents d'amine primaire aromatique dans un milieu propanolique à 60-70 °C.

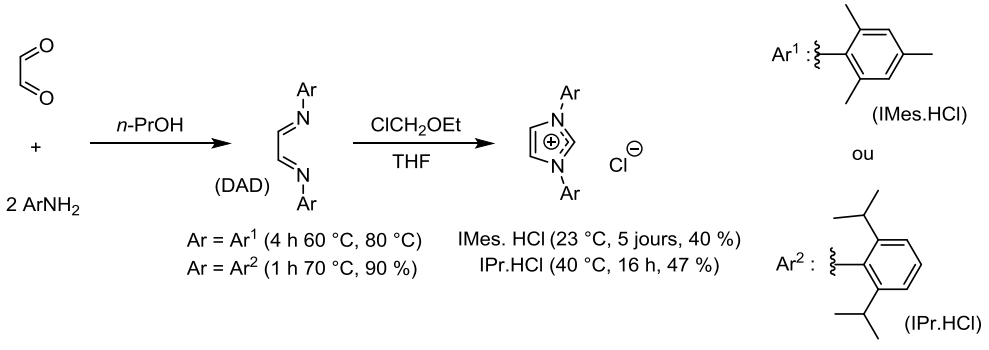


Schéma 32 : Synthèse de sels d'imidazolium par Arduengo et al.

[99] Grimmett, M. R. Imidazole and Benzimidazole Synthesis. Ed. Academic Press, **1997**. ISBN: 978-0-12-303190-7.
[100] (a) Arduengo III, A. J. US Patent 5 077 414, **1991**. (b) Arduengo III, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534. DOI: 10.1016/S0040-4020(99)00927-8.
[101] Parshall, G. W.; Itell, S. D. Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes. Wiley, **1992**. ISBN: 978-0-471-53829-5.

Nous pouvons noter que Nolan et al. ont également synthétisé l'imidazolium IPr.HCl à partir du DAD correspondant en modifiant les conditions de la synthèse d'Arduengo et al. en raison de sa non-reproductibilité.[102] L'addition de glyoxal sur la 2,6-diisopropylaniline dans l'éthanol absolu en présence d'une quantité sub-stœchiométrique d'acide formique mène à la formation du diazabutadiène. Celui-ci réagit ensuite avec du paraformaldéhyde et de l'acide chlorhydrique dans du toluène pour conduire au chlorure de 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium.

Cette cyclisation a par la suite été exemplifiée par Noels et al. pour synthétiser de nouveaux 1,3-diarylimidazoliums avec différents substituants (phényl, 1-naphtyl, 4-biphényl, 2-tolyl, 2,6-diméthylphényl et 3,5-diméthylphényl) dont les rendements sont de 55 % à 86 %.[103] Plus récemment, Nolan a déposé un brevet développant des procédures synthétiques pour la synthèse d'imidazoliums en deux étapes avec de hauts rendements.[104] Leur avantage est que les deux réactions impliquées ont lieu à température ambiante avec deux filtrations qui peuvent être réalisées sans précaution particulière. Cette synthèse est semblable aux précédentes nécessitant la préparation d'un composé diimine en présence d'acide formique en tant que catalyseur avant l'ajout de paraformaldéhyde et d'HCl (voire HBF_4 ou HPF_6) ou de chlorotriméthylsilane[105] dans l'acétate d'éthyle (**Schéma 33**). La nature du contre-anion est alors déterminée par l'acide utilisé. Ainsi, les imidazoliums IMes.HCl et IPr.HCl sont obtenus avec des rendements de 66 % et 70 % respectivement.

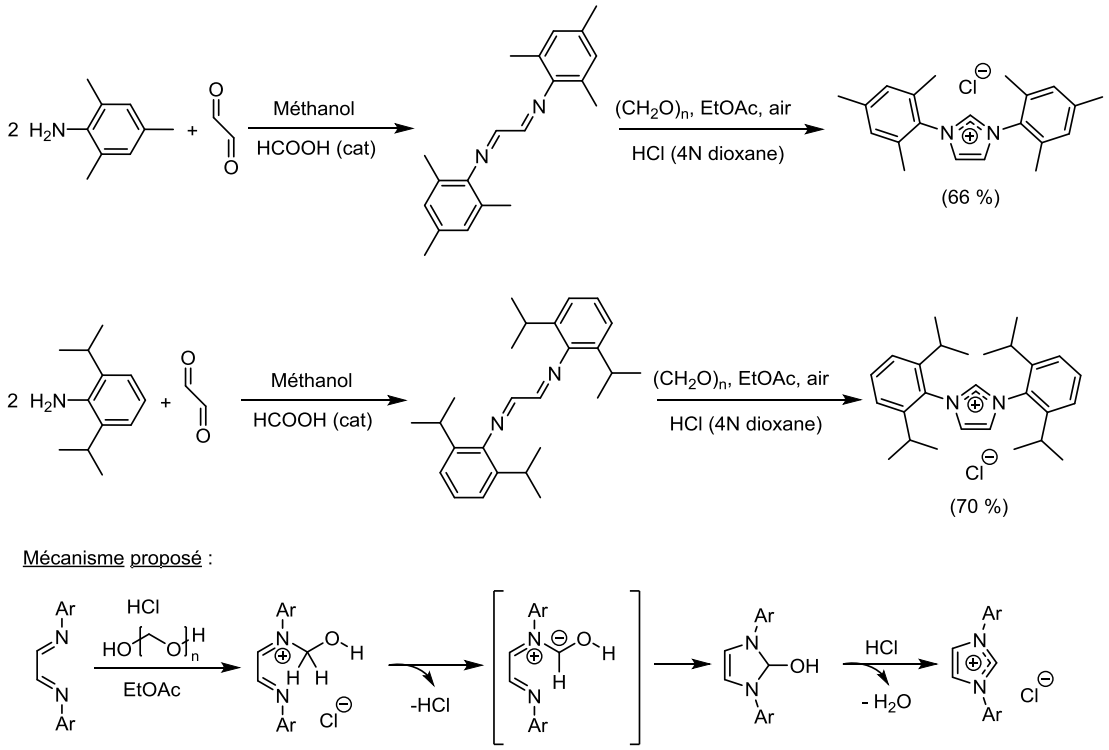


Schéma 33 : Synthèses d'imidazoliums mises au point par Nolan

[102] Jafarpour, L.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. A sterically demanding nucleophilic carbene: 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene). Thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49-54. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00260-6.

[103] Delaude, L.; Szypa, M.; Demonceau, A.; Noels, A. F. New In situ Generated Ruthenium Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands for the Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cyclooctene. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 749-756. DOI: 10.1002/1615-4169(200208)344:6/7<749::AID-ADSC749>3.0.CO;2-T.

[104] Nolan, S. P. Synthesis of 1,3 disubstituted imidazolium salts. WO2008036084A1, **2008**.

[105] Hintermann, L. Expedient syntheses of the *N*-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr·HCl, IMes·HCl and IXy·HCl. *Beilstein J. Org. Chem*. **2007**, *3*, 1-5. DOI: 10.1186/1860-5397-3-22.

Jusqu'ici, ces cyclisations n'impliquaient que des aromatiques non fonctionnalisés. Cependant, Suisse et al. ont développé un nouveau composé cristal liquide, le 1,3-bis-(4-dodécyloxy-phényl)-3*H*-imidazol-1-ium trifluorométhanesulfonate, à partir d'une amine aromatique substituée en *para* par un éther porteur d'une chaîne aliphatique ($C_{12}H_{25}$) propice à une auto-organisation (**Schéma 34**).[106]

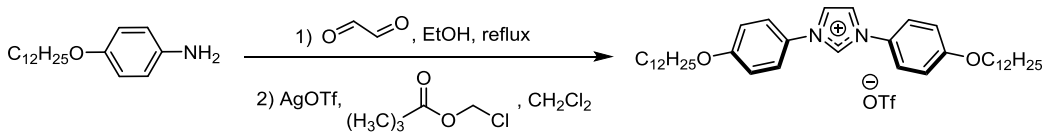


Schéma 34 : Synthèse du 1,3-bis-(4-dodécyloxy-phényl)-3*H*-imidazol-1-ium trifluorométhanesulfonate par Suisse et al.

L'imidazolium est donc synthétisé en deux étapes à partir de la 4-dodécyloxy phénylamine avec un rendement de 60 % prouvant qu'un groupement électro-donneur en *para* n'est pas une limitation à cette cyclisation.

Higgins et al. ont également synthétisé des imidazoliums biaryles dont un avec deux fonctions éthers (Ar = 4-méthoxyphényle)[107] ainsi que Nolan et al. qui ont décrit un imidazolium avec deux fonctions éthers à partir de la *p*-iodo-diimine (**Schéma 35**).[108]

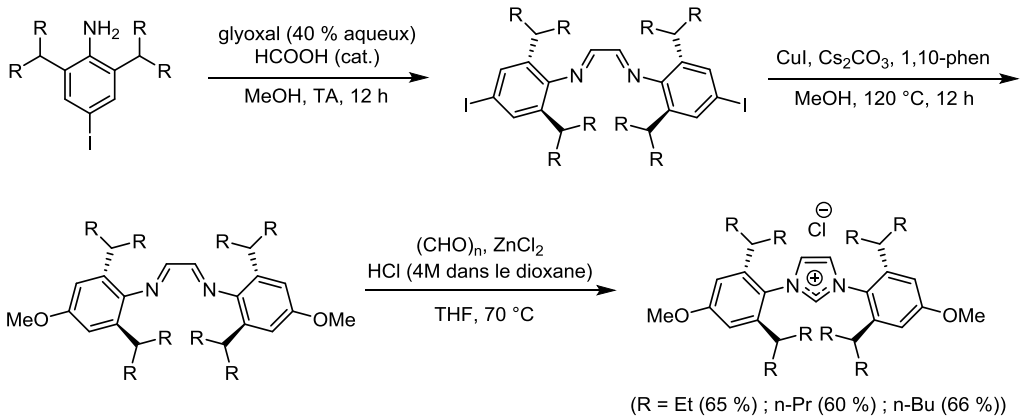


Schéma 35 : Synthèse d'imidazoliums avec des fonctions éthers

Des variantes combinant les méthodes d'Arduengo et de Nolan ont également été étudiées pour conduire à ces mêmes composés fonctionnalisés par deux fonctions éthers.[109]

Récemment, Claver et al. ont synthétisé des imidazoliums diaryles fonctionnalisés en *para* par des fonctions alkényloxy (**Schéma 36**).[110]

[106] Suisse, J.-M.; Bellemin-Laponnaz, S.; Douce, L.; Maisse-François, A.; Welter, R. A new liquid crystal compound based on an ionic imidazolium salt. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4303–4305. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.04.114.

[107] Higgins, E. M.; Sherwood, J. A.; Lindsay, A. G.; Armstrong, J.; Massey, R. S.; Alder, R. W.; O'Donoghue, A. C. pKas of the conjugate acids of *N*-heterocyclic carbenes in water. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1559-1561. DOI: 10.1039/c0cc03367g.

[108] Meiries, S.; Nolan, S. P. A New Synthetic Route to *p*-Methoxy-2,6-disubstituted Anilines and their Conversion into N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Synlett* **2014**, *25*, 393-398. DOI: 10.1055/s-0033-1340105.

[109] Wan, Y.; Zhang, W.-L.; Cui, H.; Zhang, L.-Z.; Zhou, Q.-J.; Zou, H.; Wang, Y.-J.; Ge, W.-I.; Fang, Y.; Zhou, S.-L.; Wu, H. Silica Sulfuric Acid-Catalyzed One-Pot Synthesis of 1,3-Diarylimidazolium Tetrafluoroborate**.** *Asian J. Chem.* **2015**, *27*, 3107-3110. DOI: 10.14233/ajchem.2015.18954.

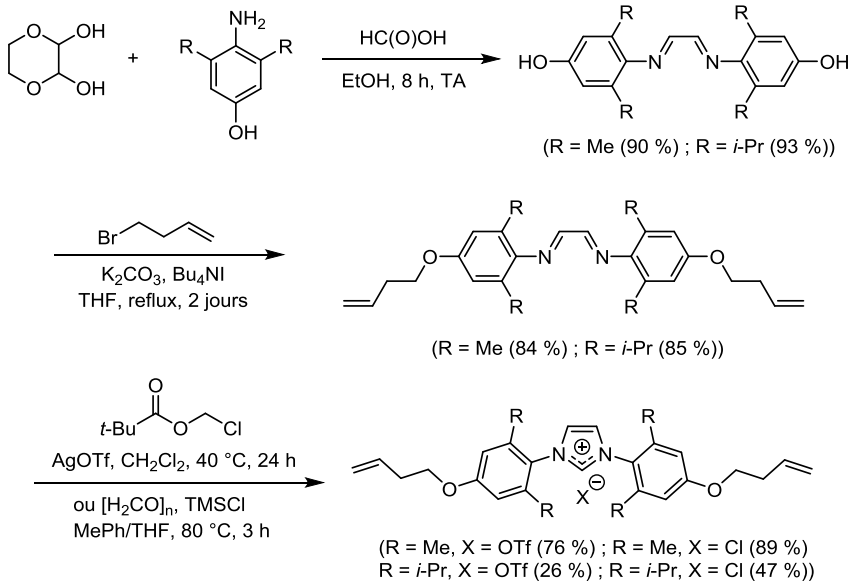


Schéma 36 : Synthèse de sels d'imidazolium porteurs de fonctions alkényloxy

Les composés *N,N'*-bis-(hydroxyaryl)diazabutadiènes, obtenus à partir de dérivés anilines par condensation avec un équivalent de glyoxal, peuvent être directement utilisés pour l'éthérification avec le 4-bromo-1-butène. Les diazabutadiènes sont obtenus avec d'excellents rendements sans le besoin d'étapes de protection et déprotection. Leur conversion en imidazolium peut être accomplie selon deux voies en fonction du contre-anion souhaité. Les sels trifluorométhanesulfonates sont préparés à partir des conditions décrites par Glorius,[111] employant le pivaloylméthyl trifluorométhanesulfonate généré *in situ*. En revanche, la synthèse de Nolan utilisant le para-formaldéhyde et HCl conduit aux chlorures avec de faibles rendements. Le remplacement de l'acide par le chlorotriméthylsilane (TMSCl)[112] permet d'obtenir des rendements modérés à excellents.

Par ailleurs, Sumby et al. ont développé deux sels dinitriles imidazoliums à partir de cyanoanilines avec de bons rendements (**Schéma 37**).[113]

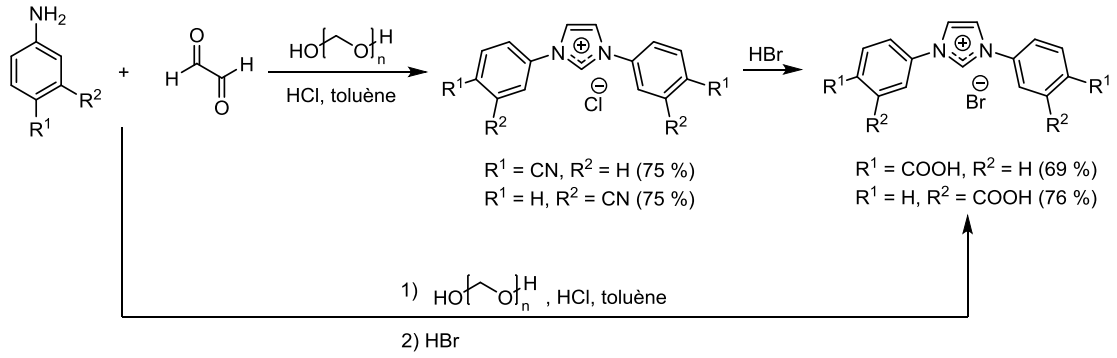


Schéma 37 : Synthèse de ligands imidazoliums dinitriles puis diacides

---

[110] Krinsky, J. L.; Martinez, A.; Godard, C.; Catillon, S.; Claver, C. Modular Synthesis of Functionalisable Alkoxy-Tethered N-Heterocyclic Carbene Ligands and an Active Catalyst for Buchwald-Hartwig Aminations. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 460-474. DOI: 10.1002/adsc.201300903.

[111] Glorius, F.; Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. Oxazolines as chiral building blocks for imidazolium salts and N-heterocyclic carbene ligands. *Chem. Commun.* **2002**, 2704-2705. DOI: 10.1039/B208045A.

[112] Hintermann, L. Expedient syntheses of the N-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr.HCl, IMes.HCl and IXy.HCl. *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22. DOI: 10.1186/1860-5397-3-22.

[113] Crees, R. S.; Cole, M. L.; Hanton, L. R.; Sumby, C. J. Synthesis of a Zinc(II) Imidazolium Dicarboxylate Ligand Metal-Organic Framework (MOF): a Potential Precursor to MOF-Tethered N-Heterocyclic Carbene Compounds. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1712-1719. DOI: 10.1021/ic9021118.

La cyclisation conduit à l'imidazolium avec un bon rendement de 75 %. Le traitement des dinitriles avec l'acide hydrobromique permet leur conversion en diacides carboxyliques. Cette synthèse peut être réalisée en « one-pot » sans isoler le composé dinitrile.

Plus récemment, Sen et al. ont préparé un imidazolium porteur de fonctions acides dont la synthèse est présentée sur le **Schéma 38**.[114]

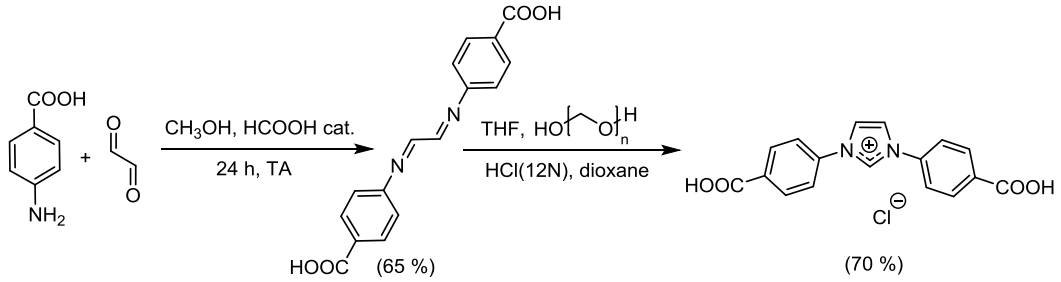


Schéma 38 : Synthèse du chlorure de 1,3-bis(4-carboxyphényl)imidazolium par Sen et al.

La diimine est tout d'abord préparée à l'aide du protocole de Nolan. Après ajout du paraformaldéhyde et de l'acide chlorhydrique, le chlorure de 1,3-bis(4-carboxyphényl)imidazolium est finalement obtenu avec un rendement de 70 % après 4 h de réaction à température ambiante. Ces auteurs ont aussi préparé un acide imidazolium tétracarboxylique en utilisant les mêmes conditions que précédemment (**Schéma 39**).[115]

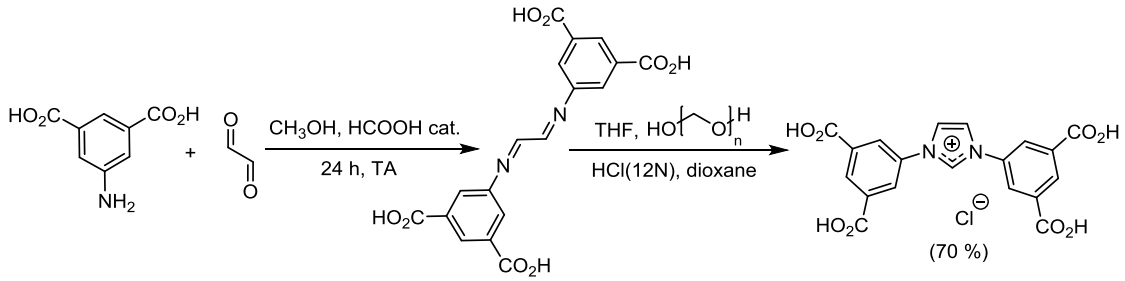


Schéma 39 : Synthèse du chlorure de 1,3-bis(3,5-dicarboxyphényl)imidazolium par Sen et al.

Cette synthèse conduit directement au sel diaryle fonctionnalisé par quatre fonctions acides en position *méta* avec un rendement de 70 %.

Parallèlement, Chun et al. ont développé un imidazolium (**Schéma 40**) fonctionnalisé par deux acides afin de former des complexes métalliques de cuivre en passant par la synthèse d'un imidazolium di-halogéné.[116]

[114] Sen, S.; Nair, N. N.; Yamada, T.; Kitagawa, H.; Bharadwaj, K. P. High Proton Conductivity by a Metal-Organic Framework Incorporating Zn_8O Clusters with Aligned Imidazolium Groups Decorating the Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **2012,** *134*, 19432-19437. DOI: 10.1021/ja3076378.

[115] Sen, S.; Neogi, S.; Aijaz, A.; Xu, Q.; Bharadwaj, P. K. Construction of Non-Interpenetrated Charged Metal-Organic Frameworks with Doubly Pillared Layers: Pore Modification and Selective Gas Adsorption. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7591-7598. DOI: 10.1021/ic500900n.

[116] Chun, J.; Jung, II G.; Kim, H. J.; Park, M.; Lah, M. S.; Son, S. U. Concomitant Formation of N-Heterocyclic Carbene-Copper Complexes within a Supramolecular Network in the Self-Assembly of Imidazolium Dicarboxylate with Metal Ions. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6353-6355. DOI: 10.1021/ic900846s.

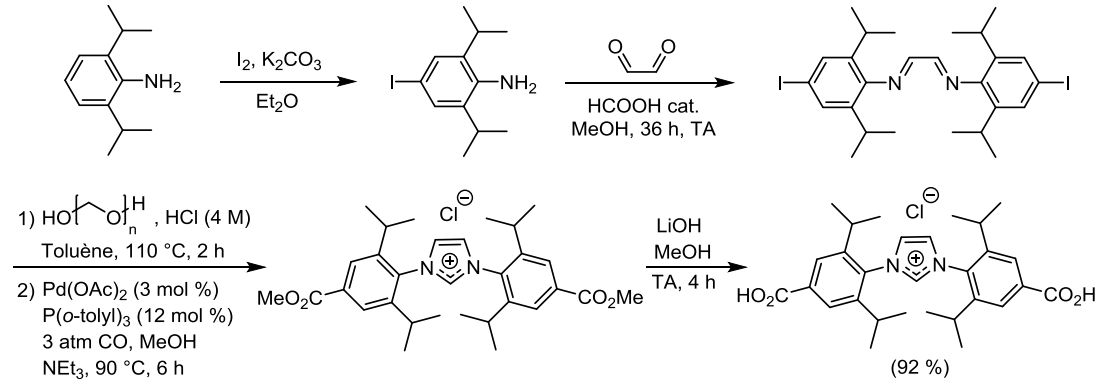


Schéma 40 : Synthèse du sel d'imidazolium développé par Chun et al.

Cette séquence plus longue nécessite l'insertion d'un atome d'iode en position *para* de la 2,6-diisopropyl-1-aniline. La diimine est ensuite préparée puis cyclisée en chlorure d'imidazolium à partir de la méthode de Nolan. Les deux atomes d'iode sont remplacés par des groupements ester (CO_2Me) sous une pression de 3 atmosphères de monoxyde de carbone et en présence de palladium. Une étape d'hydrolyse permet finalement de conduire au sel diacide avec un excellent rendement isolé de 92 %.

Ainsi, il est possible de réaliser cette séquence utilisant les conditions de Nolan avec des halogènes tels que des atomes d'iode mais également avec des atomes de brome[117] pouvant conduire à des polymères par couplage.[118] La synthèse d'imidazoliums avec des aromatiques fonctionnalisés en position *para* par d'autres groupements électroactracteurs a aussi été décrite par Plenio et al. Des imidazoliums avec ces halogènes ainsi qu'avec des atomes de fluor et de chlore ont été préparés par la procédure de Nolan.[119] De plus, ces mêmes auteurs ont diversifié la nature des groupements (Me, OMe, SMe, NEt_2) en position *para* des aromatiques portés par l'imidazolium. Le pKa de ces différents sels d'imidazolium a récemment été évalué par Harper et al. avec des valeurs comprises entre 18.05 et 19.40.[120] Des imidazoliums disulfonates ont aussi été obtenus.[121]

Dernièrement, des imidazoliums avec des groupements CH_2OH puis ammoniums de type $CH_2N^+R_3Cl^-$ (R = Et ou *n*Bu) ont également été développés par Belger et Krause (**Schéma 41**).[122]

[117] Kyan, R.; Sato, K.; Mase, N.; Watanabe, N.; Narumi, T. Tuning the Catalyst Reactivity of Imidazolylidene Catalysts through Substituent Effects on the N-Aryl Groups. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2750-2753. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01105.

[118] Zhao, H.; Wang, Y.; Wang, R. *In situ* formation of well-dispersed palladium nanoparticles immobilized in imidazolium-based organic ionic polymers. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10871-10874. DOI: 10.1039/C4CC04662E.

[119] Leuthäußer, S.; Schmidts, V.; Thiele, C. M.; Plenio, H. π-Face Donor Properties of N-Heterocyclic Carbenes in Grubbs II Complexes. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5465-5481. DOI: 10.1002/chem.200800139.

[120] Dunn, M. H.; Konstandaras, N.; Cole, M. L.; Harper, J. B. Targeted and Systematic Approach to the Study of pK_a Values of Imidazolium Salts in Dimethyl Sulfoxide. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7324-7331. DOI: 10.1021/acs.joc.7b00716.

[121] Fleckenstein, C.; Roy, S.; Leuthäußer, S.; Plenio, H. Sulfonated N-heterocyclic carbenes for Suzuki coupling in water. *Chem. Commun.* **2007**, 2870-2872. DOI: 10.1039/B703658B.

[122] Belger, K.; Krause, N. Ammonium-Salt-Tagged IMesAuCl Complexes and Their Application in Gold-Catalyzed Cycloisomerization Reactions in Water. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 220-225. DOI: 10.1002/ejoc.201403153.

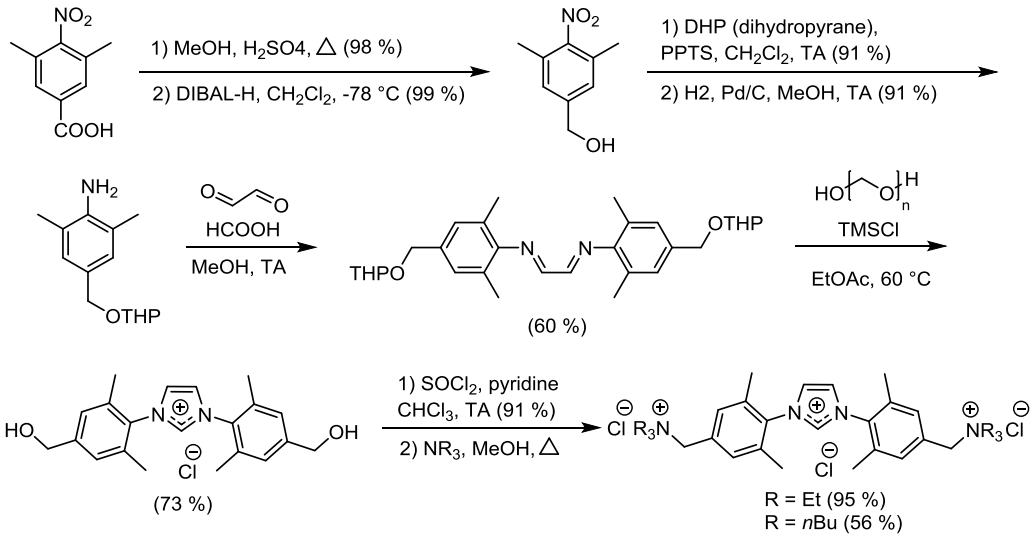


Schéma 41 : Synthèse des ligands imidazoliums bis-ammonium de Belger et Krause

Cette séquence nécessite 5 étapes à partir de l'acide 3,5-diméthyl-4-nitro-1-benzoïque pour atteindre la diimine avec un rendement de 60 %. L'ajout de paraformaldéhyde et de TMSCl à 60 °C entraîne la cyclisation en imidazolium. La génération *in situ* de HCl permet de catalyser le clivage des groupes THP et conduit au diol avec un rendement de 73 %. La transformation en dichlorure par $SOCl_2$ est suivie par la réaction de l'imidazolium avec la triéthylamine ou la tri-*n*-butylamine pour obtenir les sels d'ammonium correspondants avec des rendements respectifs de 95 % et 56 %.

En conclusion, cette méthode est intéressante pour accéder rapidement à des structures diaryles symétriques. Cependant, cette stratégie n'est pas favorable à la synthèse d'imidazoliums substitués en position 2, 4 et 5 bien que quelques articles apparaissent à ce sujet.[123] La synthèse d'imidazoliums *N,N'*-disubstitués dissymétriques par alkyl(acyl)ation (voir **2.1.1.3.**) ou arylation (voir **2.1.1.4.**) d'un squelette imidazole monosubstitué représente la méthode la plus fiable et flexible à l'heure actuelle.[124]

2.1.2.2. Préparation d'imidazoliums dissymétriques

A ce jour, les méthodes décrites dans la littérature mènent exclusivement à des sels *N,N'*-diarylimidazoliniums que les auteurs préparent par création directe du cycle avec formation des liaisons 1-2 et 2-3.[125] Cependant, Fürstner et al. ont récemment proposé une méthode pour la

[123] (a) He, X.-X.; Li, Y.; Ma, B.-B.; Ke, Z.; Liu, F.-S. Sterically Encumbered Tetraarylimidazolium Carbene Pd-PEPPSI Complexes: Highly Efficient Direct Arylation of Imidazoles with Aryl Bromides under Aerobic Conditions. *Organometallics* **2016**, *35*, 2655-2663. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00391. (b) Beillard, A.; Bantreil, X.; Métro, T.-X.; Martinez, J.; Lamaty, F. A more sustainable and efficient access to IMes·HCl and IPr·HCl by ball-milling. *Green Chem.* **2018**, *20*, 964-968. DOI: 10.1039/C7GC03539J.

[124] (a) Wang, A.-E.; Xie, J.-H.; Wang, L.-X.; Zhou, Q.-L. Triaryl phosphine-functionalized *N*-heterocyclic carbene ligands for Heck reaction. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 259–266. DOI: 10.1016/j.tet.2004.10.049. (b) Yang, C.; Lee, H. M.; Nolan, S. P. Highly Efficient Heck Reactions of Aryl Bromides with n-Butyl Acrylate Mediated by a Palladium/ Phosphine–Imidazolium Salt System. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1511-1514. DOI: 10.1021/ol015827s.

[125] (a) Hadei, N.; Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. Room-Temperature Negishi Cross-Coupling of Unactivated Alkyl Bromides with Alkyl Organozinc Reagents Utilizing a Pd/ N-Heterocyclic Carbene Catalyst. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8503-8507. DOI: 10.1021/jo051304c. (b) Waltman, A. W.; Grubbs, R. H. A New Class of Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Complexes with Palladium. *Organometallics* **2004**, *23*, 3105-3107. DOI: 10.1021/om049727c. (c) Hadei, N.; Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. Room-Temperature Negishi Cross-Coupling of Unactivated Alkyl Bromides with Alkyl Organozinc Reagents Utilizing a Pd/ N-Heterocyclic Carbene Catalyst. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8503-8507. DOI: 10.1021/jo051304c. (d) Basauri-Molina, M.; Verhoeven, D. G. A.; Schaik, A. J. V.; Kleijn, H.; Gebbink, R. J. M. K. Ring-Closing and Cross-Metathesis with Artificial Metalloenzymes Created by Covalent Active Site-Directed Hybridization of a Lipase. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15676-15685. DOI: 10.1002/chem.201502381. (e) Clavier, H.; Coutable, L.; Toupet, L.; Guillemin, J.-C.; Mauduit, M. Design and synthesis of new bidentate alkoxy-NHC ligands for enantioselective copper-catalyzed conjugate addition. *J. Org. Chem.* **2005**, *690*, 5237-5254. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.04.027.

préparation d'imidazoliums dissymétriques *N,N'*-disubstitués.[126] Cette méthode donne accès à une large variété de modèles substitués qui n'était pas accessibles auparavant (**Schéma 42**). Pour la synthèse d'imidazoliums *N,N'*-disubstitués mais également substitués en position 4 et 5 (**Schéma 42a**), la réaction nécessite une *α*-hydroxycétone avec une amine en présence d'acide chlorhydrique dans des conditions azéotropiques. Dans ces conditions, les α-aminocétones sont *N*-formylés avant traitement avec de l'anhydride acétique (Ac_2O) en présence d'un acide minéral fort (HX) tels que HBF_4 ou $HClO_4$ aqueux. La cyclisation résultante est stoppée à l'étape de la formation d'acétal intermédiaire et conduit à divers oxazoliniums. Ces sels réagissent ensuite avec une seconde amine permettant d'obtenir des imidazoliniums hydroxylés qui pourront réagir avec de l'anhydride acétique et une quantité catalytique de HX à 80 °C pour mener aux imidazoliums correspondants.

Il est à noter que pour accéder à une série d'imidazoliums uniquement substitués sur les atomes d'azote (**Schéma 42b**), la synthèse doit débuter par une *N*-alkylation de l'amine R^1-NH_2 avec le bromoacétaldéhyde diéthylacétal disponible commercialement.

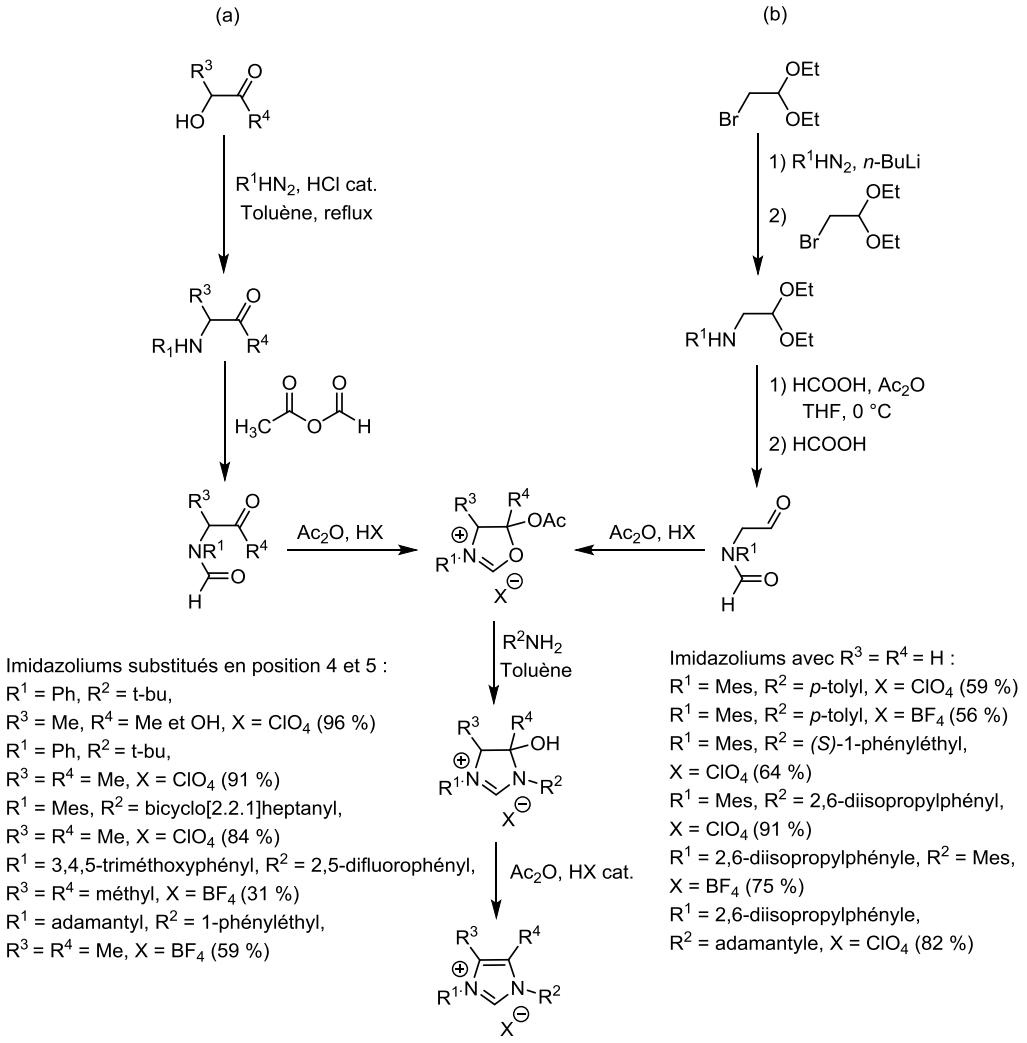


Schéma 42 : Synthèse d'imidazoliums *N,N'*-disubstitués dissymétriques selon Fürstner et al.

[126] Fürstner, A.; Alcarazo, M.; César, V.; Lehmann, C. W. Convenient, scalable and flexible method for the preparation of imidazolium salts with previously inaccessible substitution patterns. *Chem. Commun.* **2006**, 2176-2178. DOI: 10.1039/B604236H.

Ainsi, il est possible d'accéder à un sel d'imidazolium dissymétrique à partir d'un imidazolinium mais la séquence nécessite un aménagement. De plus, la synthèse est propice à la formation de sous-produits et il est difficile d'envisager des sels porteurs de fonctions plus sensibles au regard des conditions et donc une extrapolation de cette méthode à une large gamme d'imidazoliums polyfonctionnels.

Afin d'accéder à des sels inédits, il sera finalement nécessaire de sélectionner et combiner plusieurs stratégies selon la structure envisagée. L'un des principaux enjeux du projet étant l'insertion d'une ou plusieurs fonctions époxydes, nous nous sommes ensuite intéressés aux différentes stratégies possibles.

2.2. Synthèse d'époxyde à partir d'une double liaison C=C ou C=O

D'une manière générale, l'insertion d'un époxyde sur une molécule organique est délicate en raison de la fragilité intrinsèque de cette fonction amenant à l'ouverture de cet hétérocycle. Pour la même raison, un composé incorporant un époxyde est difficile à modifier et purifier. A ce jour, l'insertion d'un époxyde est possible par l'intermédiaire de différents réactifs. La méthode la plus simple, décrite précédemment, pour accéder à un sel « époxy » est d'alkyler un hétérocycle (par exemple l'imidazole) à l'aide de l'épichlorhydrine (voir **2.1.1.3.**).[78a,79] Cependant, celle-ci ne permet pas de moduler la nature du bras espaceur entre le cation imidazolium et la fonction époxyde et limite la fonctionnalisation du sel.

Différentes stratégies permettent la formation efficace d'un époxyde et certaines méthodes ne semblent pas en adéquation avec nos objectifs de réaliser des « liquides ioniques » porteurs d'époxydes. En effet, l'oxydation par les métaux de transition[127] dont les époxydations de Sharpless[128] et Jacobsen[129] a été écartée en raison de la présence de résidus métalliques qui nécessiteraient une purification délicate dans notre cas. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) serait un oxydant idéal pour conduire à des époxydes puisqu'il produit seulement de l'eau comme sous-produit. Cependant, l'époxydation par H_2O_2 ou des hydroperoxydes d'alkyles appelée également « réaction de Halcon » nécessite l'utilisation de catalyseurs métalliques tels que des complexes de vanadium, tungstène ou molybdène et titane pour initier l'époxydation de l'alcène.[130] Ces catalyseurs ne sont pas forcément applicables pour diverses raisons incluant leur coût, leur incapacité à époxyder sélectivement sans formation de quantités conséquentes de sous-produits et leur manque de réactivité envers les alcènes possédant une double liaison déficiente en électron bien que le peroxyde de *tert*-butyle a permis d'élargir l'utilisation des peroxydes.[131] De plus, l'emploi de

[127] Xia, Q.-H.; Ge, H.-Q.; Ye, C.-P.; Liu, Z.-M.; Su, K.-X. Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Asymmetric Epoxidation. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 5, 1603-1662. DOI: 10.1021/cr0406458.

[128] (a) Katsuki, T.; Sharpless, K. B. The first practical method for asymmetric epoxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976. DOI: 10.1021/ja00538a077. (b) Johnson, R. A.; Sharpless, K. B. 3.2-Addition Reactions with Formation of Carbon–Oxygen Bonds: (ii) Asymmetric Methods of Epoxidation. *Comp. Org. Syn.* **1991**, *7*, 389-436. DOI: 10.1016/b978-0-08-052349-1.00196-7. (c) Katsuki, T.; Martin, V. Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols: the Katsuki–Sharpless Epoxidation Reaction. *Org. React.* **1996**, *48*, 1-299. DOI: 10.1002/0471264180.or048.01.

[129] (a) Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803. DOI: 10.1021/ja00163a052. (b) Linker, T. The Jacobsen–Katsuki Epoxidation and Its Controversial Mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2060-2062. DOI: 10.1002/anie.199720601.

[130] Mizuno, N.; Yamaguchi, K; Kamata, K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1944-1956. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.11.019.

[131] (a) Sheldon, R. A.; Van Doorn, J. A.; Schram, C. W. A.; De Jong, A. J. Metal-Catalyzed Epoxidation of olefins with Organic Hydroperoxides. II. The effect of Solvent and Hydroperoxide Structure. *J. Catal.* **1973**, *31*, 438-443. DOI: 10.1016/0021-9517(73)90315-1. (b) Veiros, L. F.; Prazeres, A.; Costa, P. J.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Calhorda, M. J. Olefin epoxidation with *tert*-butyl hydroperoxide catalyzed by MoO_2X_2L complexes: a DFT mechanistic study. *Dalton Trans.* **2006**, 1383-1389. DOI: 10.1039/B515484G. (c) Chatterjee, D.; Basak, S.; Riahi, A.;

précurseurs spécifiques comme dans la réaction de Darzen[132] (cétone, aldéhyde et α-halogénoester) ne permettra pas l'accès à des sels polyfonctionnels. Par conséquent, notre attention s'est portée vers des stratégies plus simples à mettre en place pour incorporer des fonctions époxydes sur un sel d'imidazolium.

2.2.1. Réaction de Corey- Chaykovsky

Corey et Chaykovsky ont décrit la génération du méthylure de diméthylsulfonium (**Schéma 43a**) et du méthylure de diméthyloxosulfonium (**Schéma 43b**) en tant qu'intermédiaires réactifs pour la formation de groupements époxydes à partir de fonctions carbonyles (**Schéma 43c**).[133]

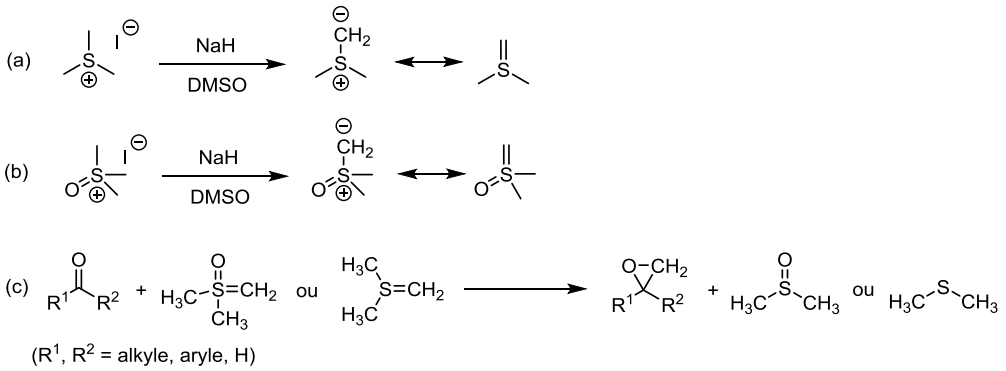


Schéma 43 : Génération des ylures *in situ* avec NaH (a-b) et époxydation de Corey-Chaykovsky (c)

Ces ylures sont générés *in situ* par la déprotonation d'halogénures de sulfonium avec une base forte telle que NaH ou *n*-BuLi dans le THF ou le DMSO.

Récemment, Chandrasekhar et al. ont décrit la première époxydation dans un solvant liquide ionique recyclable, l'hexafluorophosphate de 1-Butyl-3-méthylimidazolium ((bmim)PF_6), à partir de l'ylure de soufre de Corey-Chaykovsky (**Schéma 44**).[134]

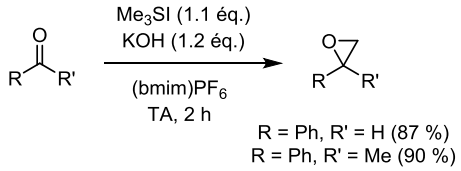


Schéma 44 : Epoxydation de Corey-Chaykovsky dans un LI

L'iodure de triméthylsulfonium est utilisé en présence de KOH avec des aldéhydes et des cétones pour conduire aux époxydes avec des rendements compris entre 77 et 91 %. L'avantage de ces synthèses est que le solvant (LI) peut être recyclé (au minimum 5 fois) pour la même réaction

---

Muzart, J. Asymmetric epoxidation of alkenes with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by a novel chiral complex of manganese(III) containing a sugar based tridentate Schiff-base ligand. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1345-1348. DOI: 10.1016/j.catcom.2006.11.024.

[132] (a) Ballester, M. Mechanisms of The Darzens and Related Condensations. C*hem. Rev.* **1955**, *55*, 283-300. DOI: 10.1021/cr50002a002. (b) Li, B.; Li, C. Darzens Reaction Rate Enhancement Using Aqueous Media Leading to a High Level of Kinetically Controlled Diastereoselective Synthesis of Steroidal Epoxyketones. *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 8271-8277. DOI: 10.1021/jo501500v.

[133] (a) Corey, E. J.; Chaykovsky, M. Dimethyloxosulfonium Methylide ($(CH_3)_2SOCH_2$) and Dimethylsulfonium Methylide ($(CH_3)_2SCH_2$). Formation and Application to Organic Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1353-1364. **DOI:** 10.1021/ja01084a034. ; (b) Piccinini, A.; Kavanagh, S. A.; Connon, P. B.; Connon, S. J. Catalytic (Asymmetric) Methylene Transfer to Aldehydes. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 608-611. DOI: 10.1021/ol902816w.

[134] Chandrasekhar, S.; Narasihmulu, C.; Jagadeshwar, V.; Reddy, K. V. The first Corey-Chaykovsky epoxidation and cyclopropanation in ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3629-3630. DOI: 10.1016/S0040-4039(03)00732-9.

sans réel impact sur le rendement. Cette procédure montre également que les conditions réactionnelles sont compatibles avec la présence d'un imidazolium.

Cependant, nous pouvons également envisager la formation d'un époxyde à partir d'une double liaison carbone-carbone.[135]

2.2.2. Epoxydation de Prilezhaev

Depuis 1909, la méthode traditionnelle appelée « réaction de Prilezhaev » mais aussi connue sous le nom de « réaction de Prileschajew » repose sur l'oxydation d'un alcène en présence d'un peracide.[136] L'oxydant réagit directement sur l'alcène pour conduire à un époxyde et un acide carboxylique comme sous-produit (**Schéma 45**). L'oxydant aujourd'hui le plus utilisé est l'acide *méta*chloroperbenzoïque (*m*CPBA) en raison de sa disponibilité, stabilité et bonne solubilité dans la plupart des solvants organiques. Cependant, il est possible de moduler la réactivité de ce peracide en modifiant les substituants sur l'aromatique.[137] D'autres peracides peuvent également être utilisés tels que les acides performique (HCO_3H), peracétique (CH_3CO_3H), perbenzoïque ($C_6H_5CO_3H$), trifluoroperacétique (CF_3CO_3H) ou encore le monoperoxyphtalate de magnésium ($(HO_2CC_6H_4CO_3)_2Mg$).

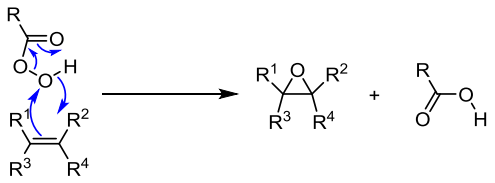


Schéma 45 : Synthèse d'époxyde à partir d'un alcène en présence d'un peracide

Généralement, les acides liquides peroxyformique et peroxyacétique sont relativement bon marché, de faible masse moléculaire et sont utilisés pour des époxydations industrielles à grande échelle. Cependant, ces acides présentent d'importants inconvénients incluant la difficulté de leur synthèse à hautes concentrations, leur manque de stabilité, le besoin de tamponner le milieu réactionnel pour éviter les réactions secondaires induites par l'acide généré et la difficulté de recycler celui-ci. En revanche, l'acide solide *m*étachloroperoxybenzoïque (*m*CPBA) est largement employé pour la recherche ou des synthèses à petite échelle. Celui-ci est disponible commercialement mais n'est pas présent sous sa forme pure en raison de sa décomposition thermique facile. Trenbirth et al. ont d'ailleurs développé le 5-hydroperoxycarbonylphthalimide pour limiter les inconvénients rencontrés avec les acides peroxycarboxyliques conventionnels tels que la difficulté de préparation à l'état pur, le coût et la possibilité de l'ouverture de l'époxyde en présence d'acide.[137]

Très récemment, McDanel et al. ont utilisé cette stratégie d'oxydation en utilisant le mCPBA. En parallèle de nos travaux, McDanel et al. ont récemment décrit de nouveaux sels bis(époxydes) (**Schéma 46**) obtenus par cette stratégie d'oxydation afin de les faire réagir avec des monomères amines pour la préparation de liquides ioniques polymérisés.[138] En revanche, ces sels sont

[135] (a) Trost, B. M. Oxidation of C=C bonds. *Comprehensive Organic Synthesis* **1991**, *7*, 357-387. ISBN: 0-08-040598-3. ; (b) Bäckwall, J-E. Modern Oxidation Methods. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**. DOI: 10.1002/3527603689.
[136] Wang, Z. Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents. John Wiley & Sons, Inc., **2010**. DOI: 10.1002/9780470638859.conrr513.
[137] James, A. P.; Johnstone, R. A. W.; McCarron, M.; Sankey, J. P.; Trenbirth, B. 5-hydroperoxycarbonylphthalimide: a new reagent for epoxidation. *Chem. Commun.* **1998**, *3*, 429-430. DOI: 10.1039/A708179K.
[138] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Carlisle, T. K.; Swanson, A. K.; Noble R. D.; Gin, D. L. Cross-linked ionic resins and gels from epoxide-functionalized imidazolium ionic liquid monomers. *Polymer*. **2014**, *55*, 3305-3313. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.04.039.

particulièrement simples (uniquement des chaines aliphatiques) et présentent un cation imidazolium[139] (**Schéma 46a, b et c**) ou pyrrolidinium (**Schéma 46d**).

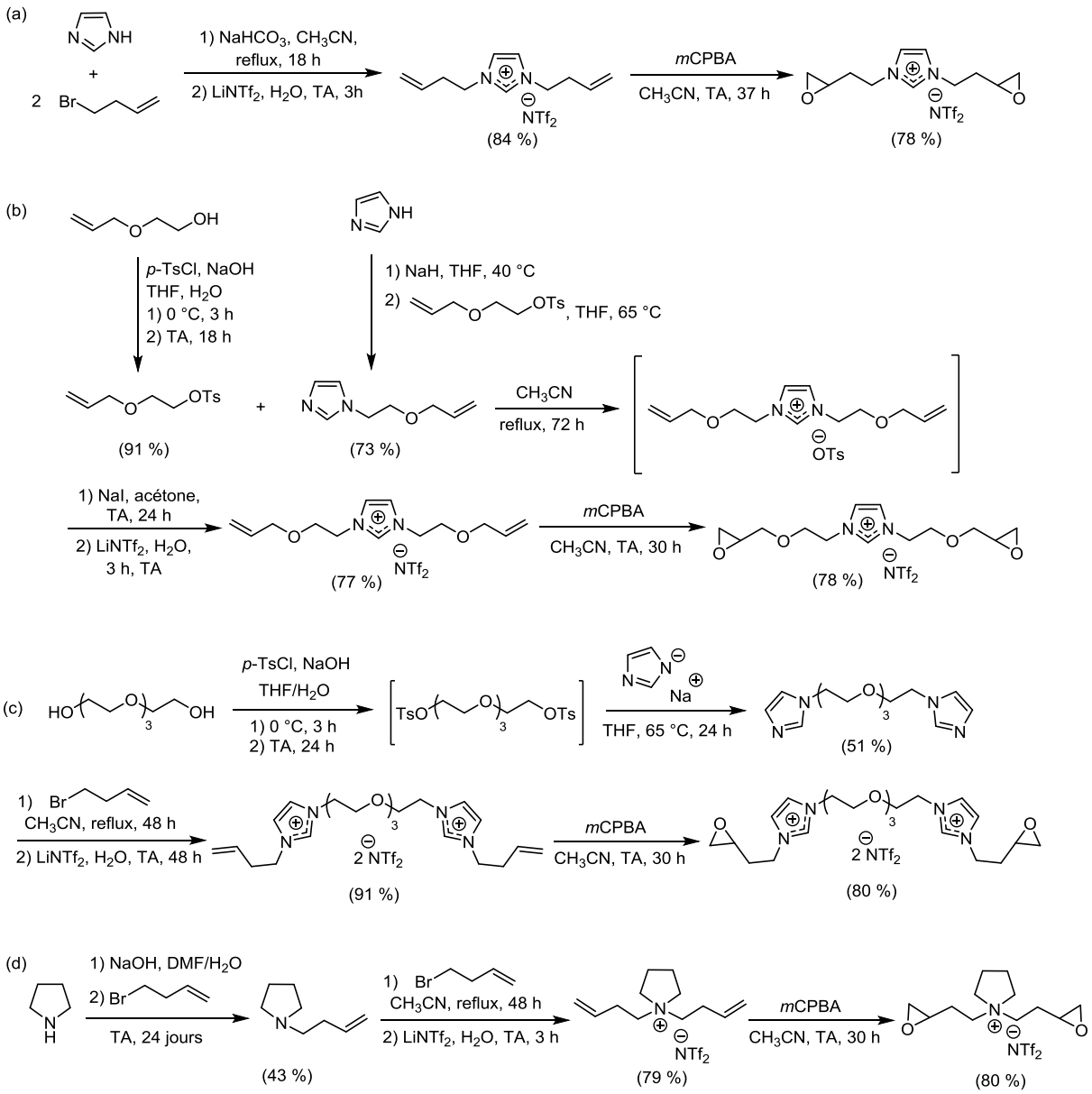


Schéma 46 : Synthèses des quatre sels bis(époxydes) développés par McDanel et al.

2.2.3. Réaction de Williamson intramoléculaire

La synthèse de Williamson[140] intramoléculaire permet la formation d'éthers cycliques. Les halohydrines constituent des précurseurs d'époxydes quand elles sont traitées en milieu basique par réaction de Williamson intramoléculaire (**Schéma 47**).[141]

[139] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Barton, J. A.; Gin, D. L.; Noble R. D. Effects of Monomer Structure on Curing Behavior, CO_2 Solubility, and Gas Permeability of Ionic Liquid-Based Epoxy-Amine Resins and Ion-gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4396-4406. DOI: 10.1021/ie5035122.

[140] Williamson, A. XLV. Theory of Etherification. Phylogical Magazine, Structure and Properties of Condensed Matter. **1850**, *37*, 350-356. DOI: 10.1080/14786445008646627.

[141] Ouellette, R. J.; Rawn, J. D. 16- Ethers and Epoxides. *Organic Chemistry Study Guide.* **2015**, 277-297. DOI: 10.1016/B978-0-12-801889-7.00016-9.

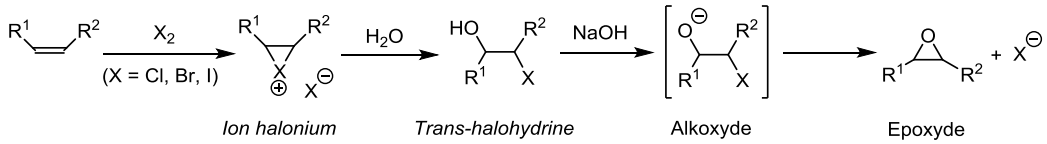


Schéma 47 : Formation d'époxyde à partir d'halohydrine

Comme le montre le **Schéma 47**, l'alcène réagit avec un dihalogène (dibrome, dichlore ou diiode) puis avec l'eau pour générer une halohydrine. Les alcools *α*-halogénés obtenus peuvent être directement utilisés. Ainsi, une substitution nucléophile intramoléculaire est possible en milieu basique se traduisant par l'attaque d'un alcoolate sur le carbone adjacent qui permettra l'éjection de l'halogène. Par exemple, la synthèse industrielle de l'épichlorhydrine est réalisée en deux étapes suivant cette séquence (**Schéma 48**).[142]

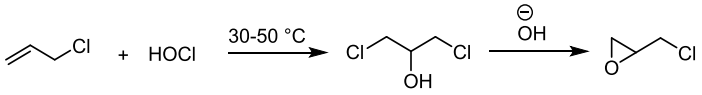


Schéma 48 : Synthèse de l'épichlorhydrine

Cette synthèse consiste à faire réagir le chlorure d'allyle avec l'acide hypochloreux à 30-50 °C. La dichlorohydrine générée va ensuite réagir avec un excès d'hydroxyde de calcium pour former l'épichlorhydrine.

2.2.4. Epoxydation utilisant des dioxiranes

Les dioxiranes sont des peroxydes cycliques et des oxydants puissants qui peuvent être isolés ou générés *in situ*.[143] Ils peuvent transférer efficacement un atome d'oxygène à de nombreux substrats. Leur utilité est notamment connue pour des réactions d'oxydation telles que les époxydations de diverses oléfines (**Schéma 49**).

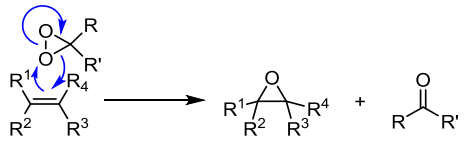


Schéma 49 : Epoxydation d'alcène par un dioxirane

Le dioxirane le plus commun est le diméthyldioxirane (DMDO) connu sous le nom de réactif de Murray.[144] Celui-ci est préparé par l'action d'oxone, appelé aussi caroate comportant l'hydrogénopersulfate de potassium ($KHSO_5$), dans l'acétone et l'eau en présence d'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$) formant une solution jaune pâle après distillation (**Schéma 50**).[145,146,147]

[142] Bijsterbosch, J. W.; Das, A.; Kerkhof, F. P. J. M. Clean technology in the production of epichlorohydrin. *J. Cleaner Prod.* **1994**, *2*, 181-184. DOI: 10.1016/0959-6526(94)90041-8.
[143] Adam, W.; Curci, R.; Edwards, J. O. Dioxiranes: a new class of powerful oxidants. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205-211. DOI: 10.1021/ar00162a002.
[144] (a) Murray, R. W.; Jeyaraman, R. Dioxiranes: synthesis and reactions of methyldioxiranes. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2847-2853. DOI: 10.1021/jo00216a007. (b) Murray, R. W. Chemistry of dioxiranes. 12. Dioxiranes. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187-1201. DOI: 10.1021/cr00095a013. (c) Adam, W.; Hadjarapoglou, L. Dioxiranes: Oxidation Chemistry Made Easy. In: Hermann W. A. (eds) Organic Peroxygen Chemistry. Topics in Current Chemistry, vol 164. Springer, Berlin? Heidelberg., **1993**. DOI: 10.1007/3-540-56252-4_24.
[145] Adam, W.; Bialas, J.; Hadjiarapoglou, L. A convenient Preparation of Acetone Solutions of Dimethyldioxirane. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2377. DOI: 10.1002/cber.19911241039.

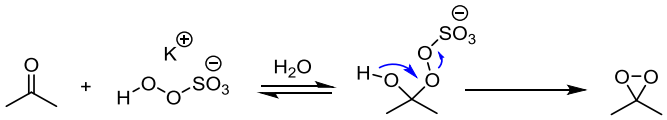


Schéma 50 : Formation du diméthyldioxirane

Le DMDO est considéré comme un réactif de transfert d'oxygène respectueux de l'environnement puisqu'il ne nécessite pas de système catalytique avec des métaux de transition. Cependant, celui-ci est susceptible de se décomposer, particulièrement en présence de chaleur. C'est pourquoi, il est généralement isolé à basse température (-78 °C) en solution dans l'acétone et il peut être conservé plusieurs mois[146] à une température de -20 °C.[145]

Très récemment, Mohammadi et al. ont préparé un polydioxirane (PDOX) par le traitement de polysalicylaldéhyde avec l'oxone et ont découvert que celui-ci est un réactif hétérogène sélectif et particulièrement efficace pour l'époxydation d'alcènes.[148]

Ces différentes méthodes permettent l'oxydation d'alcènes mais il reste à vérifier leur efficacité sur des substrats ioniques fonctionnalisés. Ainsi, avant de conclure sur cette partie bibliographique, nous avons étudié la littérature sur la compatibilité de former des époxydes en présence d'un liquide ionique.

2.3. Epoxydation d'alcènes en présence d'un liquide ionique

La formation d'époxydes avec les LIs est faiblement décrite. Cependant, le développement de méthodes respectueuses de l'environnement et à un faible coût pour l'époxydation d'alcènes est devenu un sujet d'intérêt en raison de l'importance industrielle des époxydes qui sont des réactifs de base et polyvalents dans la synthèse organique.[149] En effet, les époxydes sont notamment utilisés pour la préparation de produits chimiques industriels (réseaux époxy, tensio-actifs, peintures, adhésifs, etc.). Par conséquent, une grande attention a été portée sur l'utilisation des liquides ioniques comme solvant « vert » [150] mais aussi comme catalyseurs[151] pour les réactions d'époxydation.[152]

2.3.1. Utilisation de LIs comme solvant pour l'époxydation d'alcènes

Wong et al. ont démontré l'oxydation catalytique d'alcènes par H_2O_2 à l'aide d'un système sulfate de manganèse/hydrogénocarbonate de tétraméthylammonium (Mn^{II}/Me_4NHCO_3) dans un

---

[146] Mikula, H.; Svatunek, D.; Lumpi, D.; Glöcklhofer, F.; Hametner, C.; Fröhlich, J. Practical and Efficient Large-Scale Preparation of Dimethyldioxirane. *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 313-316. DOI: 10.1021/op300338q.

[147] Taber, D. F; DeMatteo, P. W.; Hassan, R. A. Simplified Preparation of Dimethyldioxirane (DMDO). *Org. Synth.* **2013**, *90*, 350-357. DOI: 10.15227/orgsyn.090.0350.

[148] Kazemnejadi, M.; Shakeri, A.; Nikookar, M.; Shademani, R.; Mohammadi, M. Selective and metal-free epoxidation of terminal alkenes by heterogeneous polydioxirane in mild conditions. Royal Society open science **2018**, *5*, 171541. DOI: 10.1098/rsos.171541.

[149] Dai, C.; Zhang, J.; Huang, C.; Lei, Z. Ionic Liquids in Selective Oxidation: Catalysts and Solvents. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6929-6983. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00030.

[150] (a) Tong, K.-H.; Wong, K.-Y.; Chan T. H. Manganese/Bicarbonate-Catalyzed Epoxidation of Lipophilic Alkenes with Hydrogen Peroxide in Ionic Liquids. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3423-3425. DOI: 10.1021/ol035163h. (b) Ho, K.-P.; Wong, K.-Y.; Chan, T. H. Indirect Catalytic Epoxidation with Hydrogen Peroxide Electrogenerated in Ionic Liquids. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6650-6658. DOI: 10.1016/j.tet.2005.12.075. (c) Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Hajian, R. Efficient Epoxidation of Alkenes with Sodium Periodate Catalyzed by Manganese Porphyrins in Ionic Liquid: Investigation of Catalyst Reusability. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1501-1503. DOI: 10.1016/j.inoche.2010.08.027.

[151] Gharnati, L.; Walter, O.; Arnold, U.; Döring, M. Guanidinium-based Phosphotungstates and Ionic Liquids as Catalysts and Solvents for the Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2756-2762. DOI: 10.1002/ejic.201100037.

[152] Zawadzki, P.; Matuszek, K.; Czardybon, W.; Chrobok, A. A Versatile Method of Epoxide Formation with the Support of Peroxy Ionic Liquids. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 5282-5286. DOI: 10.1039/C5NJ00644A.

liquide ionique de type tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium ([BMIM][BF_4]). Ils ont prouvé que les alcènes disubstitués lipophiliques peuvent être efficacement époxydés dans ces conditions.[150a] Cependant le système Mn^{II}/Me_4NHCO_3 et [BMIM][BF_4] est inactif pour l'époxydation d'alcènes terminaux aliphatiques (sauf pour le styrène).[150b] Par la suite, ils ont développé un nouveau système avec le 1-méthyl-1-propylpyrrolidinium dodécylsulfate ([PMPyr][$C_{12}H_{25}SO_4$]) pour réaliser l'époxydation rapide de divers alcènes terminaux aliphatiques dans des conditions relativement douces en utilisant l'acétate de manganèse (II) ($Mn(OAc)_2$) comme catalyseur et l'acide peracétique comme oxydant (**Schéma 51**).[153]

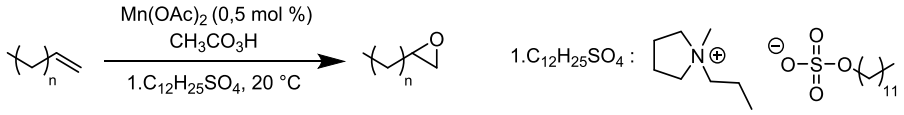


Schéma 51 : Epoxydation catalytique d'alcènes terminaux aliphatiques

Ce système catalytique est efficace, recyclable et permet des synthèses vertes d'époxydes à grande échelle à partir d'alcènes terminaux.

Une époxydation performante d'alcènes (cycliques et aliphatiques) avec du périodate de sodium ($NaIO_4$) catalysée par des complexes métal-porphyrines, le chlorure de tétraphénylporphyrinato manganèse(III) (Mn(TPP)Cl) ou le chlorure d'octabromotétraphénylporphyrinato manganèse(III) (Mn(Br_8TPP)Cl) dans le tétrafluoroborate de 1-*n*-butyl-3-méthylimidazolium ([bmim][BF_4]), a été étudiée par Tangestaninejad et al.[150c] Le LI permet d'augmenter l'activité catalytique de la porphyrine de manganèse (III). Les époxydes sont obtenus avec de hauts rendements (83-100 %) dans des conditions de réaction douces (température ambiante).

Les composés à base de molybdène (VI) commercialement disponibles sont également des catalyseurs pour l'époxydation d'oléfines (cyclooctène)[154] avec le peroxyde d'hydrogène-urée (UHP) comme oxydant dans le [bmim][PF_6]. L'époxyde correspondant est isolé par simple extraction avec un solvant organique (Et_2O) et le mélange LI-catalyseur est recyclé.[155] L'époxydation se fait plus rapidement dans un milieu LI que dans un solvant conventionnel tel que le chloroforme.[156] Cependant, le système s'est montré moins performant sur des oléfines terminales aliphatiques.

L'époxydation du cyclooctène en utilisant le catalyseur de Venturello $[C_{18}H_{17}]_3N(CH_3)]_3[PO_4\{WO(O_2)_2\}_4]$ et l'oxydant H_2O_2 dans différents LIs à base de guanidinium a également été étudiée par Gharnati et al.[151] Les rendements sont compris entre 13 % et 79 % en fonction des anions ($PW_{12}O_{40}^{3-}$, $CF_3SO_3^-$, $C_6F_{13}PF_5^-$, $C_2H_5OSO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, BF_4^- et PF_6^-) et des chaînes aliphatiques (penta- et hexa-alkyles) sur le guanidinium. Ces auteurs ont montré une excellente activité des guanidiniums phosphotungstates avec l'anion $PW_{12}O_{40}^{3-}$ pour les réactions d'époxydation d'oléfines cycliques (cyclohexène, cyclooctène), linéaires (1-octène, *trans*-5-décène) et branchées

[153] Ho, K.-P.; Wong, W.-L.; Lee, L. Y. S.; Lam, K.-M.; Chan, T. H.; Wong, K.-Y. Manganese Acetate in Pyrrolidinium Ionic Liquid as a Robust and Efficient Catalytic System for Epoxidation of Aliphatic Terminal Alkenes. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1970-1973. DOI: 10.1002/asia.201000109.

[154] (a) Herbert, M.; Galindo, A.; Montilla, F. Catalytic Epoxidation of Cyclooctene using Molybdenum(VI) Compounds and Urea-hydrogen Peroxide in the Ionic Liquid [bmim]PF_6. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 987-990. DOI: 10.1016/j.catcom.2006.10.008.

[155] Herbert, M.; Montilla, F.; Moyano, R.; Pastor, A.; Álvarez, E.; Galindo, A. Olefin Epoxidations in the Ionic Liquid [C_4mim][PF_6] Catalysed by Oxodiperoxomolybdenum Species in situ Generated from Molybdenum Trioxide and Urea-hydrogen Peroxide: The Synthesis and Molecular Structure of $[Mo(O)(O_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot H_2O$. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3929-3934. DOI: 10.1016/j.poly.2009.09.003.

[156] Herbert, M.; Álvarez, E.; Cole-Hamilton, D. J.; Montilla, F.; Galindo, A. Olefin Epoxidation by Hydrogen Peroxide Catalysed by Molybdenum Complexes in Ionic Liquids and Structural Characterisation of the Proposed Intermediate Dioxoperoxomolybdenum Species. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5933-5935. DOI: 10.1039/c0cc00462f.

(norbornène) avec H_2O_2 dans l'acétonitrile. La performance de ces guanidiniums est similaire à celle de leur homologue imidazolium phosphotungstate [BMIM][$PW_{12}O_{40}$].[157] Les ammoniums correspondants[158] ont révélé une performance catalytique nettement plus faible. L'utilisation de ces guanidiniums phosphotungstates favorise le recyclage de ces catalyseurs par l'utilisation de solvants LIs à base de guanidinium.

2.3.2. Utilisation de LIs comme oxydant pour l'époxydation d'alcènes

Suite aux exemples précédents présentant des liquides ioniques comme solvant (et catalyseur) propices à l'époxydation de certains alcènes, l'utilisation d'un LI susceptible d'oxyder directement ou indirectement un alcène peut également être envisagée. Nous allons présenter successivement ces deux systèmes.

Ainsi, le 1-butyl-3-méthylimidazolium peroxymonosulfate [bmim][HSO_5] a été utilisé comme oxydant et solvant pour la synthèse d'époxyde.[152] Des excès de 2,5 équivalents de [bmim][HSO_5] et de 3 équivalents de 1,1,1-trifluoroacétone (TFA) sont introduits avec l'alcène. Un dioxirane est généré *in situ* à partir du [bmim][HSO_5] et de la TFA permettant la formation de l'époxyde. L'ajout de $NaHCO_3$ en solution aqueuse est nécessaire pour maintenir le pH du système réactionnel à 7-8, et donc la réactivité de l'oxydant. L'époxydation du 4-bromocinnamique mène au produit oxydé à température ambiante en seulement 30 min (**Schéma 52**). Après simple extraction, le produit est isolé avec un rendement de 98 %, supérieur à celui obtenu par l'oxydation de ce même composé avec l'acide *m*-chloroperbenzoïque (80 %).

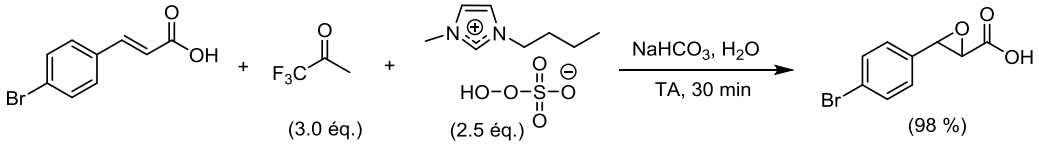


Schéma 52 : Epoxydation du 4-bromocinnamique avec [bmim][HSO_5]

Cette méthode d'oxydation a également pu être appliquée à d'autres oléfines (styrène, limonène, stilbène, acétate de linalyle…) conduisant à des rendements compris entre 65 et 98 %.

2.3.3. Utilisation de LIs comme catalyseur pour l'époxydation d'alcènes

Li et al. ont associé un cation alkylimidazolium avec l'anion de Venturello[159] afin de générer de nouveaux sels de type peroxopolyoxométalate symbolisés « POM-LIs ». L'époxydation d'oléfines (styrène, cyclohexène, 1-hexène et géraniol) par H_2O_2 en utilisant ces POM-LIs avec ou sans co-solvant a été réalisée avec une grande sélectivité.[160] Le catalyseur LI peut être séparé du milieu réactionnel à température ambiante lorsque la réaction est terminée et être recyclé 5 fois sans perte significative d'activité.

---

[157] Liu, L.; Chen, C.; Hu, X.; Mohamood, T.; Ma, W.; Lin, J.; Zhao, J. A role of ionic liquid as an activator for efficient olefin epoxidation catalyzed by polyoxometalate. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 283-289. DOI: 10.1039/B710444H.

[158] Zhang, S.; Zhao, G.; Gao, S.; Xi, Z.; Xu, J. Secondary alcohols oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by [n-$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_3PW_{12}O_{40}$: Transform-and-retransform process between catalytic precursor and catalytic activity species. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *289*, 22-27. DOI: 10.1016/j.molcata.2008.04.004.

[159] Duncan, D. C.; Chambers, R. C.; Hecht, E.; Hill, C. L. Mechanism and Dynamics in the $H_3[PW_{12}O_{40}]$-Catalyzed Selective Epoxidation of Terminal Olefins by H_2O_2. Formation, Reactivity, and Stability of $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 681-691. DOI: 10.1021/ja00107a012.

[160] Li, H.; Hou, Z.; Qiao, Y.; Feng, B.; Hu, Y.; Wang, X.; Zhao, X. Peroxopolyoxometalate-based Room Temperature Ionic Liquid as a Self-separation Catalyst for Epoxidation of Olefins. *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 470-475. DOI: 10.1016/j.catcom.2009.11.025.

Récemment, Vafaeezadeh et al. ont synthétisé l'acide glutamique à partir de l'oxydation de cyclopentène avec H_2O_2 à 30 % dans le bis(1-butyl-3-méthylimidazolium)tungstate ($[BMIM]_2[WO_4]$).[161] Le LI porte donc des anions tungstates (WO_4^{2-}) nécessaires à l'amélioration de l'oxydation par H_2O_2. L'autre rôle de celui-ci est d'agir comme catalyseur de transfert de phase afin de fournir un milieu permettant une meilleure miscibilité de l'oxydant aqueux et des réactifs de départ. Ce procédé permet la génération d'eau comme sous-produit contrairement aux méthodes traditionnellement utilisées pour cette synthèse.

Il existe de nombreux autres systèmes efficaces (polyoxométalate, polymères, matériaux mésoporeux à base de silice) incorporant un LI et utilisés en tant que catalyseur pour la formation d'époxydes.[162]

Ainsi, les LIs peuvent favoriser la formation d'époxyde en jouant différents rôles. Cependant, dans certains cas, ces sels peuvent également conduire à leur ouverture.

2.4. Les liquides ioniques comme acteurs pour l'ouverture d'époxydes

Les liquides ioniques peuvent aussi être employés en tant que réactif, catalyseur et/ou solvant dans les réactions d'ouverture d'époxydes.[163] Par exemple, Sun et al. ont employé des halogénures métalliques avec différents LIs en jouant sur la taille du cation ou sur la nature de l'anion pour synthétiser des carbonates cycliques à partir d'oxyde de propylène et de dioxyde de carbone.[164] Ces auteurs ont montré que la présence du sel améliore le rendement de la réaction. En effet, le sel métallique joue le rôle d'acide de Lewis alors que l'anion du LI constitue la base de Lewis, leur combinaison permettant l'ouverture de l'époxyde. Le CO_2 vient s'insérer dans la liaison métal-oxygène formée pour mener au carbonate qui se cyclise en régénérant le LI dans le milieu. D'autres groupes de chercheurs ont testé l'activité d'un sel ou LI seul. Calo et al. ont converti des époxydes en carbonates cycliques à l'aide de CO_2 sous pression atmosphérique dans des sels de type halogénure

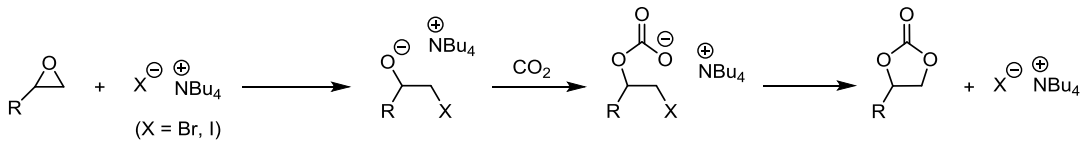
[161] Vafaeezadeh, M.; Hashemi, M. M. A Non-cyanide Route for Glutaric Acid Synthesis from Oxidation of Cyclopentene in the Ionic Liquid Media. *Process Saf. Environ. Prot.* **2016**, *100*, 203-207. DOI: 10.1016/j.psep.2016.01.011.

[162] (a) Wang, J.; Zou, Y.; Sun, Y.; Hemgesberg, M.; Schaffner, D.; Gao, H.; Song, X.; Zhang, W.; Jia, M.; Thiel, W. R. Electrostatic Immobilization of Phosphomolybdic Acid on Imidazolium-based Mesoporous Organosilicas for Catalytic Olefin Epoxidation. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 532-539. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60025-5. (b) Leng, Y.; Zhao, J.; Jiang, P.; Wang, J. Amphiphilic Porous Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Incorporated Polyoxometalate-paired Polymeric Hybrids: Interfacial Catalysts for Epoxidation Reactions. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 17709-17715. DOI: 10.1039/c4ra16956e. (c) Zhao, J.; Leng, Y.; Jiang, P.; Wang, J.; Zhang, C. POSS-derived Mesoporous Ionic Copolymer−polyoxometalate Catalysts with a Surfactant Function for Epoxidation Reactions. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 1022-1028. DOI: 10.1039/C5NJ01541C. (d) Chen, C.; Yuan, H.; Wang, H.; Yao, Y.; Ma, W.; Chen, J.; Hou, Z. Highly Efficient Epoxidation of Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Peroxoniobate-based Ionic Liquids. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3354-3364. DOI: 10.1021/acscatal.6b00786. (e) Hajian, R.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Khosropour, A. R. Olefin Epoxidation with tert-BuOOH Catalyzed by Vanadium Polyoxometalate Immobilized on Ionic Liquid-Modified MCM-41. *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 4134−4144. DOI: 10.1080/00958972.2011.636038. (f) Doherty, S.; Knight, J. G.; Ellison, J. R.; Weekes, D.; Harrington, R. W.; Hardacre, C.; Manyar, H. An Efficient Recyclable Peroxometalate-based Polymer-immobilised Ionic Liquid Phase (PIILP) Catalyst for Hydrogen Peroxide-mediated Oxidation. *Green Chem.* **2012**, *14*, 925-929. DOI: 10.1039/c2gc16679h. (g) Yuan, C.; Huang, Z.; Chen, J. Basic Ionic Liquid Supported on Mesoporous SBA-15: An Efficient Heterogeneous Catalyst for Epoxidation of Olefins with H2O2 as Oxidant. *Catal. Commun*. **2012**, *24*, 56-60. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.03.003. (h) Goldani, M. T.; Mohammadi, A.; Sandaroos, R. Green Oxidation of Alkenes in Ionic Liquid Solvent by Hydrogen Peroxide over High Performance Fe(III) Schiff base Complexes Immobilized on MCM-41. *J. Chem. Sci.* **2014**, *126*, 801-805. DOI: 10.1007/s12039-014-0619-7. (i) Hua, L.; Chen, J.; Chen, C.; Zhu, W.; Yu, Y.; Zhang, R.; Guo, L.; Song, B.; Gan, H.; Hou, Z. Immobilization of Polyoxometalatebased Ionic Liquid on Carboxymethyl Cellulose for Epoxidation of Olefins. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 3953-3959. DOI: 10.1039/c4nj00270a.

[163] Nezhad, E. R.; Sajjadifar, S.; Heidarizadeh, F.; Karimian, S. Task specific ionic liquid as solvent, catalyst and reagent for regioselective ring opening of epoxides in water. *Arab. J. Chem.* **2015**. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.12.037.

[164] (a) Sun, J.; Fujita, S.-I.; Arai, M. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3490-3497. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.02.011. (b) Sun, J.; Wang, L.; Zhang, S.; Li, Z.; Zhang, X.; Dai, W.; Mori, R. $ZnCl_2$/phosphonium halide: An efficient Lewis acid/base catalyst for the synthesis of cyclic carbonate. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *256*, 295-300. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.05.004.

de tétralkylammonium à 60 °C (**Schéma 53**). Les meilleurs rendements sont obtenus avec l'anion iodure plus nucléophile que l'anion bromure.[165]

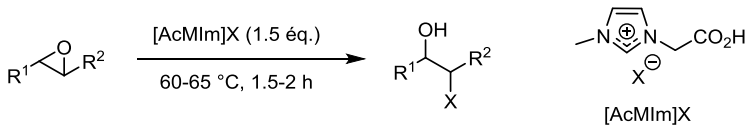


R = CHC(Me)CO_2CH_2 (91 %), $Me_2CHCH_2OCH_2$ (90 %), $PhOCH_2$ (90 %), Ph (83 %), $PhCH_2$ (90 %), $CH_3(CH_2)_4CH_2$ (80 %), n-$C_9H_{19}C_6H_4OCH_2$ (83 %), $ClCH_2$ (78 %), $PhOCH_2$ (85 %)

Schéma 53 : Synthèses de carbonates cycliques à l'aide d'un sel tétrabultylammonium

Ces auteurs ont aussi étudié le rôle du cation dans cette réaction en testant deux iodures d'imidazolium ainsi que le poly(*N*-méthyl-4-vinylpyridinium) en tant que catalyseur (10 mol %). Cependant, ceux-ci se sont montrés inefficaces à 60 °C et se décomposent par une augmentation de la température. Ceci pourrait s'expliquer par l'halogénure étroitement lié au cation diminuant ainsi la disponibilité de l'anion pour la réaction avec les époxydes. Parmi les LIs avec un cation méthylimidazolium *N*-alkyle, l'influence de l'anion est évidente sur le rendement de ce type de synthèse de carbonates.[166] Ainsi, l'anion BF_4^- s'est montré plus efficace que NO_3^-, $CF_3SO_3^-$ et PF_6^-, probablement en raison de sa nucléophilie plus prononcée.

L'ouverture d'une variété d'époxyde (aliphatique et aromatique) peut être réalisée par des liquides ioniques.[167] Récemment, Ranu et Banerjee ont décrit l'utilisation d'halogénures d'acylméthylimidazolium ([AcMIm]X) pour le clivage d'époxydes en halohydrines sans aucun autre catalyseur ni solvant (**Schéma 54**).[168]



Avec R^2= H, R^1 = $(CH_2)_5CH_3$ et X = Cl, Br ou I (95 %) ; Avec R^2= H, R^1 = CH_2Cl et X = Cl ou Br (80 %) ;
Avec R^2= H, R^1 = CH_2OPh, X = Cl (78 %), Br (80 %), I (82 %) ; Avec R^2= H, R^1 = (*p*-MeO)C_6H_4, X = Cl (78 %), I (80 %) ;
Avec R^2= H, R^1 = Ph, X = Cl (87 %), Br ou I (90 %) ; R^1= R^2 = CO_2Et, X = Br (76 %) ;
R^1= Me, R^2 = CH_2OAc et X = I (80 %) ; R^1= R^2 = CH_2OBn, X = Br (80 %)
R^1, R^2= cyclohexane, X = Cl (85 %), Br ou I (86 %) ; R^1, R^2= cycloheptane, X = Cl (80 %) ;
R^1, R^2= cyclooctane, X = Cl (80 %), Br (82 %)

Schéma 54 : Synthèse d'halohydrines par clivage d'époxydes par un LI

Cette réaction d'ouverture d'un époxyde induite par un LI imidazolium est simple, rapide et applicable à une large gamme de substrats époxydes. De plus, elle montre une régio- et stéréosélectivité et permet d'obtenir des produits halohydrines avec de bons rendements.

[165] Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Fanizzi, A. Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2561-2563. DOI: 10.1021/ol026189w.
[166] Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K.; Ikushima, Y. A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO_2–ionic liquid system. *Chem. Commun.* **2003**, *0*, 896-897. DOI: 10.1039/B212823C.
[167] Yoshino, H.; Nomura, K.; Matsubara, S.; Oshima, K.; Matsumoto, K.; Hagiwara, R.; Ito, Y. A mild ring opening fluorination of epoxide with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazorium oligo hydrogenfluoride (EMIMF$(HF)_{2.3}$). *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1127-1129. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2004.02.002.
[168] Ranu, B. C.; Banerjee, S. Ionic Liquid as Reagent. A Green Procedure for the Regioselective Conversion of Epoxides to *Vicinal*-Halohydrins Using [AcMIm]X under Catalyst- and Solvent-Free Conditions. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4517-4519. DOI: 10.1021/jo0500885.

Finalement, les LIs occupent un rôle important en tant que réactif, solvant et/ou catalyseur dans les réactions d'oxydation. Cependant, toutes ces aptitudes peuvent aussi s'appliquer pour l'ouverture d'époxydes, ce qui montre toute la difficulté de ce projet ayant pour ambition d'insérer des fonctions époxydes sur un LI fonctionnalisé.

3. Conclusion et objectifs

Cette étude bibliographique a eu pour objectif de rassembler les principaux travaux utiles à la réalisation de ce projet. Ainsi, nous avons évalué les différentes méthodes pour l'aménagement fonctionnel de l'imidazolium soit par création de l'hétérocycle soit par l'utilisation de diverses réactions sur l'imidazole. Nous avons constaté que la stratégie par cyclisation permet de générer principalement des sels symétriques à partir de réactifs appropriés. Néanmoins, la méthode la plus adaptée pour accéder à des sels polyfonctionnels semble être la quaternarisation d'un cycle imidazole *N*-substitué. L'insertion d'une fonction époxyde serait possible par une simple substitution nucléophile de l'imidazole avec l'épichlorhydrine. Cependant, cette stratégie est limitée par une longueur de chaîne fixe et courte qui imposent la présence d'uniquement un carbone entre la fonction époxyde et le cœur ionique. Ainsi, l'oxydation d'alcènes semble être la méthode la plus simple et pratique pour insérer un époxyde lors de la dernière étape de la synthèse d'un sel. Compte tenu des différentes voies classiques connues pour la formation d'époxydes, l'insertion de groupements époxydes au sein d'un sel est très faiblement décrite, ce qui nécessitera une optimisation.

Dans ce cadre, la première partie du projet a été consacrée exclusivement à l'accès à une nouvelle série d'hétérocycles imidazoliums porteurs d'un ou plusieurs cycles aromatiques (rigidité et stabilité intrinsèque du sel) et fonctionnalisés de part et d'autre par une fonction époxyde terminale (réactivité importante des monomères). La synthèse de sels organiques porteurs de fonctions époxydes représente un défi important en raison de la fragilité intrinsèque de ce cycle mais aussi de la grande difficulté de modification et de purification des sels. En accord avec notre recherche bibliographique, notre stratégie envisage d'utiliser généralement le squelette imidazole et de réaliser une réaction de *N*-arylation et/ou *N*-alkylation à partir de réactifs fonctionnalisés judicieusement (**Figure 4**). Ainsi, la présence d'alcènes stables a semblé être la meilleure voie à adopter pour favoriser la synthèse de sels porteurs d'époxydes que nous obtiendrons dans une dernière étape par une réaction d'époxydation.

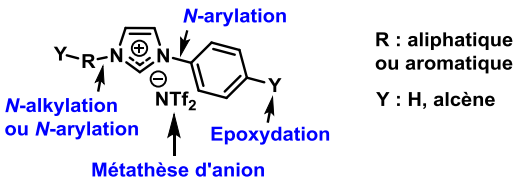


Figure 4 : Méthodes envisagées pour la préparation des sels d'imidazolium

Par conséquent, la synthèse de ces nouveaux monomères a nécessité l'insertion d'alcènes qu'il est préférable de positionner en bout de chaînes aliphatiques et suffisamment loin du cœur ionique (imidazolium) pour éviter une perte de réactivité lors de l'oxydation et une possible dégradation du sel dans le temps (ouverture de l'époxyde). Par ailleurs, une étude autour de l'anion (métathèse anionique) sera nécessaire pour évaluer son influence sur les propriétés finales du sel.

Toute cette étude a pour but d'introduire les époxydes en fin de séquence. Cette stratégie ambitieuse nécessitera une optimisation de l'oxydation afin d'éviter la présence de sous-produits ioniques difficiles à purifier. Elle nécessitera également la mise au point d'un protocole d'extraction et de purification efficace sans dégrader le produit. La méthode devra être applicable à grande échelle et à un faible coût pour permettre la poursuite de l'étude à l'IMP de Lyon. Ainsi, cette stratégie nécessite une étude importante autour de l'agent oxydant qui devra générer quantitativement l'époxyde sans générer de sous-produits tout en permettant la récupération du sel oxydé pur.

L'ensemble de ces paramètres a donc été pris en considération afin de mener à bien la première partie de ce projet de thèse.

Partie I

Accès à des monomères ioniques porteurs de fonctions époxydes

Chapitre II

Synthèse de sels d'imidazolium porteurs de fonction époxyde

Chapitre II : Synthèse de sels d'imidazolium porteurs de fonctions époxydes

1. Introduction

A partir de l'étude bibliographique précédente qui dévoile les limitations actuelles concernant la préparation efficace et polyvalente de sels porteurs de fonctions époxydes, ce chapitre se consacrera à la synthèse de sels inédits porteurs d'une ou plusieurs fonctions époxydes. Pour cela, nous avons l'objectif d'étudier une méthodologie d'oxydation permettant l'accès à des sels fonctionnalisés, ce qui n'est pas décrit actuellement dans la littérature. La mise au point d'une stratégie qui donne accès à ces sels sera délicate puisqu'il faudra envisager à court terme la formation de deux époxydes autour du cœur ionique afin de se rapprocher des monomères classiques de type DGEBA.

A ce stade, la pureté du monomère final apparaît être le point fondamental car il est connu qu'un sel est particulièrement difficile à extraire et à purifier. La fragilité intrinsèque de la fonction époxyde est un deuxième point crucial qu'il est nécessaire de prendre en considération. Ainsi, en accord avec ces deux critères, la stratégie que nous avons adoptée dans cette étude consiste à réaliser une époxydation complète du sel lors de l'ultime étape de la synthèse du monomère. Cette stratégie devra être applicable à tous les monomères prouvant de l'efficacité de la méthodologie. La difficulté de la purification des composés ioniques imposera une réaction complète de la fonction alcène pour une extraction exclusive du sel époxydé.

L'avantage de cette séquence est qu'il sera possible d'installer les alcènes (précurseurs des fonctions époxydes) rapidement au cours de la synthèse puisque ceux-ci ne réagissent que sous des conditions bien particulières à l'inverse des époxydes. L'oxydation finale de ces alcènes en fonction de la structure du sel (présence d'autres fonctions, proximité du cœur ionique, influence de l'agent oxydant, etc.) fera l'objet d'une étude importante dans ce chapitre. Le rôle de l'anion sera également étudié puisqu'il participe grandement à la stabilité du sel mais aussi à l'ensemble des propriétés physico-chimiques finales du monomère puis du poly(liquide ionique) après polymérisation.

Avant d'obtenir ces sels précurseurs de poly(liquides ioniques) à fort potentiel d'applications (**Partie II**), il est nécessaire de mettre au point la méthodologie d'oxydation sur des substrats modèles.

2. Mise au point de la méthodologie d'oxydation de sels

L'insertion d'un époxyde sur un sel est possible selon différentes méthodes (voir **Chapitre I**). L'oxydation d'un alcène est bien décrite mais lorsque celui-ci est porté par un imidazolium, il est plus difficile de prévoir le résultat de cette réaction et d'évaluer les meilleures conditions opératoires pour obtenir une conversion complète. Dans le but de réaliser l'époxydation de sels à l'échelle de plusieurs grammes, l'agent oxydant doit être facile d'accès et présenter une excellente réactivité. De plus, selon les conditions de réaction, les sous-produits issus du processus d'oxydation ne doivent pas diminuer la stabilité de l'époxyde et doivent pouvoir être facilement éliminés lors de l'extraction et de la purification du produit. L'acide *méta*-chloroperbenzoïque (*m*CPBA) est l'oxydant généralement utilisé pour l'oxydation d'alcène[169] puisque celui-ci est facile à manipuler, largement accessible et à un faible coût. Ainsi, nous avons entrepris cette époxydation sur un imidazolium simple à l'aide de ce

[169] Kim, C.; Traylor, T. G.; Perrin, C. L. MCPBA Epoxidation of Alkenes: Reinvestigation of Correlation between Rate and Ionization Potential. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9513-9516. DOI: 10.1021/ja981531e.

peracide. Au cours de cette étude, différents paramètres seront analysés incluant la température, le nombre d'équivalent de réactif, la durée de la réaction ainsi que le taux de conversion de l'alcène.

2.1. Preuve de concept : Synthèse et purification de sels porteurs d'une fonction époxyde

Le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de 1-(3-Butén-1-yl)-3-méthylimidazolium sélectionné pour cette étude préliminaire est obtenu à partir du 1-méthylimidazole commercial.

2.1.1. Synthèse du substrat référence

La séquence débute par une substitution nucléophile à l'aide d'une chaîne aliphatique halogénée présentant une insaturation (**Schéma 55**).[170] En théorie, le bromure d'allyle serait le réactif adéquat pour ce type d'alkylation mais nous sommes partis de l'hypothèse que l'alcène serait faiblement réactif vis-à-vis de l'oxydation en raison de sa proximité avec l'imidazolium. Ainsi, le 4-bromo-1-butène a été choisie, également commercial à plus faible coût que les autres réactifs halogénés (avec de plus longues chaînes).

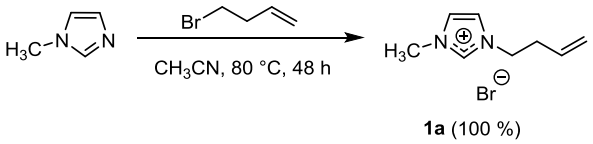


Schéma 55 : Quaternarisation du 1-méthylimidazole par le 4-bromo-1-butène

En présence d'un équivalent d'agent alkylant, le produit est quaternarisé après 48 h de réaction à 80 °C dans l'acétonitrile, le rendement est quantitatif (**Figure 5a**). Dans la littérature, l'usage des micro-ondes pour accélérer la quaternarisation est bien décrit.[171] Cependant, dans l'objectif de réaliser des séquences sur plusieurs grammes, nous avons préféré conserver la méthode d'alkylation traditionnelle.[23,172]

L'étape suivante consiste à réaliser une métathèse anionique[173] basée sur la solubilité des ions bromures dans l'eau contrairement aux ions bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (NTf_2^-) (**Schéma 56**).

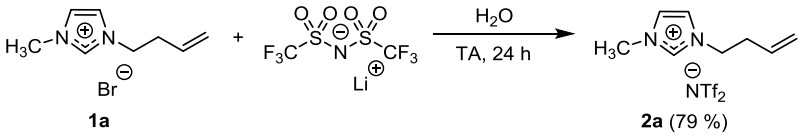


Schéma 56 : Métathèse de l'anion

La réaction a été réalisée en présence d'un léger excès (1.1 équivalents) de sel de lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($LiNTf_2$) en solution aqueuse. Après 24 h de réaction à

[170] Lipshutz, B. H.; Ghorai, S.; Leong, W. W. Y. Deprotection of Homoallyl (^{h}Allyl) Derivatives of Phenols, Alcohols, Acids, and Amines. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2854-2857. DOI: 10.1021/jo900012z.

[171] (a) Leadbeater, N. E.; Torenius, H. M.; Tye, H. Microwave-Promoted Organic Synthesis Using Ionic Liquids: A Mini Review. *Comb. Chem. High Throughput Screen.* **2004**, *7*, 511-528. DOI: 10.2174/1386207043328562. (b) Milen, M.; Grün, A.; Balint, E.; Dancso, A.; Keglevich, G. Solid–Liquid Phase Alkylation of *N*-Heterocycles: Microwave-Assisted Synthesis as an Environmentally Friendly Alternative. *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 2291-2301. DOI: 10.1080/00397910903226166. (c) Martínez-Palou, R. Microwave-assisted synthesis using ionic liquids. *Mol Divers* **2010**, *14*, 3-25. DOI 10.1007/s11030-009-9159-3.

[172] Wilkes, J. S.; Levisky, J.A.; Wilson, R. A.; Hussey, C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263-1264. DOI: 10.1021/ic00133a078.

[173] Takao, K.; Takao, S. Efficient and Versatile Anion Metathesis Reaction for Ionic Liquid Preparation by Using Conjugate Acid and Ortho Ester. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 974-981. DOI: 10.1246/bcsj.20140150.

température ambiante, le sel est obtenu avec un rendement de 79 %. Une étape d'extraction de la phase aqueuse par du dichlorométhane puis un lavage aqueux de la phase organique est nécessaire afin d'obtenir un produit pur (**Figure 5b**).

L'influence du contre-ion de l'imidazolium sur l'époxydation n'étant pas clairement définie, nous avons entrepris une comparaison entre le sel **1a** et **2a** lors de la réaction avec le *m*CPBA (**Figure 5**).

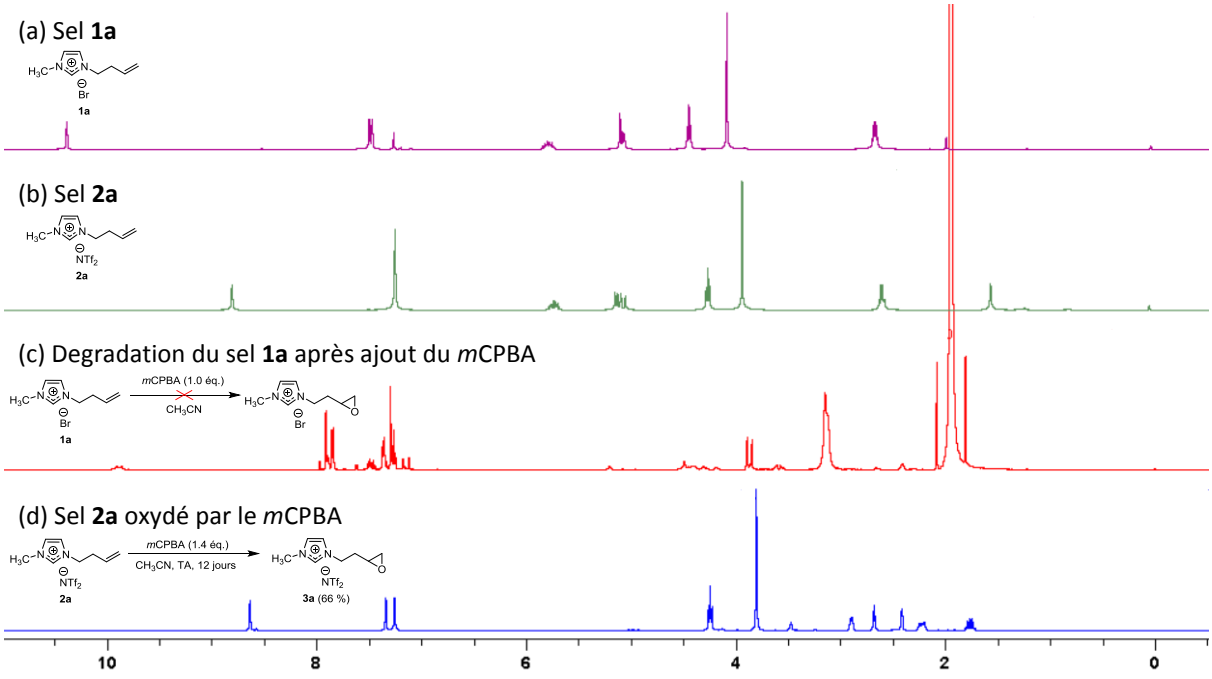
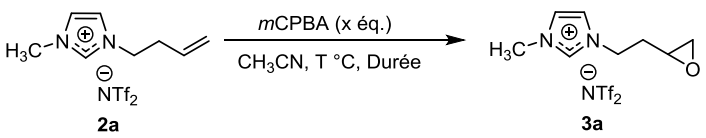


Figure 5 : Spectres RMN ^{1}H ($CDCl_3$) des alcènes **1a** et **2a** et résultats de l'oxydation

Dans le cas du sel **1a**, dès l'ajout d'un équivalent de peracide à température ambiante, une réaction exothermique se produit immédiatement. La RMN de cette réaction (**Figure 5c**) confirme que l'alcène n'est plus présent mais une dégradation du produit est observée. En revanche, l'oxydation du sel **2a** a pu être réalisée avec succès en présence de 1.4 équivalents de *m*CPBA. Un léger excès de cet oxydant est nécessaire pour obtenir une conversion complète de l'alcène après 12 jours de réaction à température ambiante (**Figure 5d**). Par conséquent, l'anion NTf_2^- moins nucléophile et hydrophobe semble approprié pour une oxydation performante.

A partir de l'étude précédente qui confirme l'importance de l'anion sur le résultat final de l'oxydation, nous avons étudié les principaux paramètres de la réaction incluant la température, la durée de réaction et la quantité de *m*CPBA introduite sur le sel NTf_2 **2a** (**Tableau 1**). Pour chacun des cas, la réaction est réalisée dans l'acétonitrile qui est un solvant permettant une bonne solubilisation du sel.



Entrées	Conditions expérimentales			Taux de conversion[a]	Rendement[b]
	T (°C)	*m*CPBA (éq.)	Durée		
1	0	3	48 h	50 %	-
2	22	2.8	6 jours	100 %	85 %
3		1.4	12 jours	100 %	66 %
4	**40**	**2.8**	**48 h**	**100 %**	**92 %**
5		1.4	9 jours	100 %	63 %
6	70	2.8	48h	100 %	84 %

[a] Détermination par RMN ^{1}H des mélanges brut. [b] Rendements isolés

Tableau 1 : Détermination des meilleures conditions opératoires pour l'époxydation

Les taux de conversion de l'alcène en époxyde ont été calculés par des prélèvements du milieu réactionnel et analyses des spectres RMN ^{1}H. A 0 °C puis à température ambiante, les temps de réaction sont relativement longs pour obtenir une conversion complète malgré l'excès de *m*CPBA (entrées 1-2). De plus, une diminution de peracide au départ ralentit nettement la vitesse de la réaction (entrées 2-3 et 4-5) pour conduire à un rendement plus faible malgré une conversion totale dans les différents tests. Ceci peut être expliqué par une perte de masse due aux nombreux prélèvements du suivie de la réaction.

A 70 °C et 40 °C, la conversion est complète après 48 h de réaction avec 2.8 équivalents d'oxydant (entrées 4 et 6). Au delà de 40 °C, aucune amélioration n'est constatée et une haute température de réaction pourrait potentiellement entraîner une dégradation du sel. Ainsi, le protocole le plus efficace pour l'époxydation du sel **2a** nécessite une température de 40 °C et la présence de 2.8 équivalents de *m*CPBA pour obtenir 92 % de produit pur au bout de 48 h de réaction (entrée 4).

2.1.2. Extraction sélective et exclusive du produit

A ce stade, il convient de mettre également au point un protocole d'extraction et de purification du sel époxydé. En fin de réaction, l'ajout d'eau est à éviter pour limiter une possible ouverture de l'époxyde ainsi qu'une présence non négligeable d'eau difficile à retirer du sel. Il semble plus adapté de réaliser l'évaporation de l'acétonitrile qui solubilise l'ensemble des produits de la réaction. Après évaporation, un mélange comportant le produit époxydé, l'excès de *m*CPBA ainsi que l'acide *méta*-chlorobenzoïque (*m*CBA) est obtenu (**Figure 6a**). L'extraction sélective et exclusive du produit est donc nécessaire pour éliminer toutes les impuretés. Ainsi, la différence de solubilité de ces 3 composés dans des solvants organiques traditionnels a été étudiée. Dans un premier temps, le cyclohexane a été sélectionné en accord avec la fiche technique du *m*CPBA[174] qui confirme une solubilité dans ce solvant à la hauteur de 1.4 g/100 mL. Cependant, celui-ci n'a pas montré de résultat concluant après plusieurs tentatives, nous avons abandonné cette voie. A température ambiante, le *m*CPBA présente une solubilité nettement plus élevée de 89,4 g/100 mL dans l'éther diéthylique. Trois lavages ont ainsi été suffisants pour éliminer totalement le peracide et l'acide 3-chlorobenzoïque. Le sel époxydé pur **3a** est isolé avec un excellent rendement de 92 % (**Figure 6b**).

[174] Aldrich Chemical Company, Inc. MCPBA (m-Chloroperoxybenzoic Acid) Technical Bulletin AL-116.

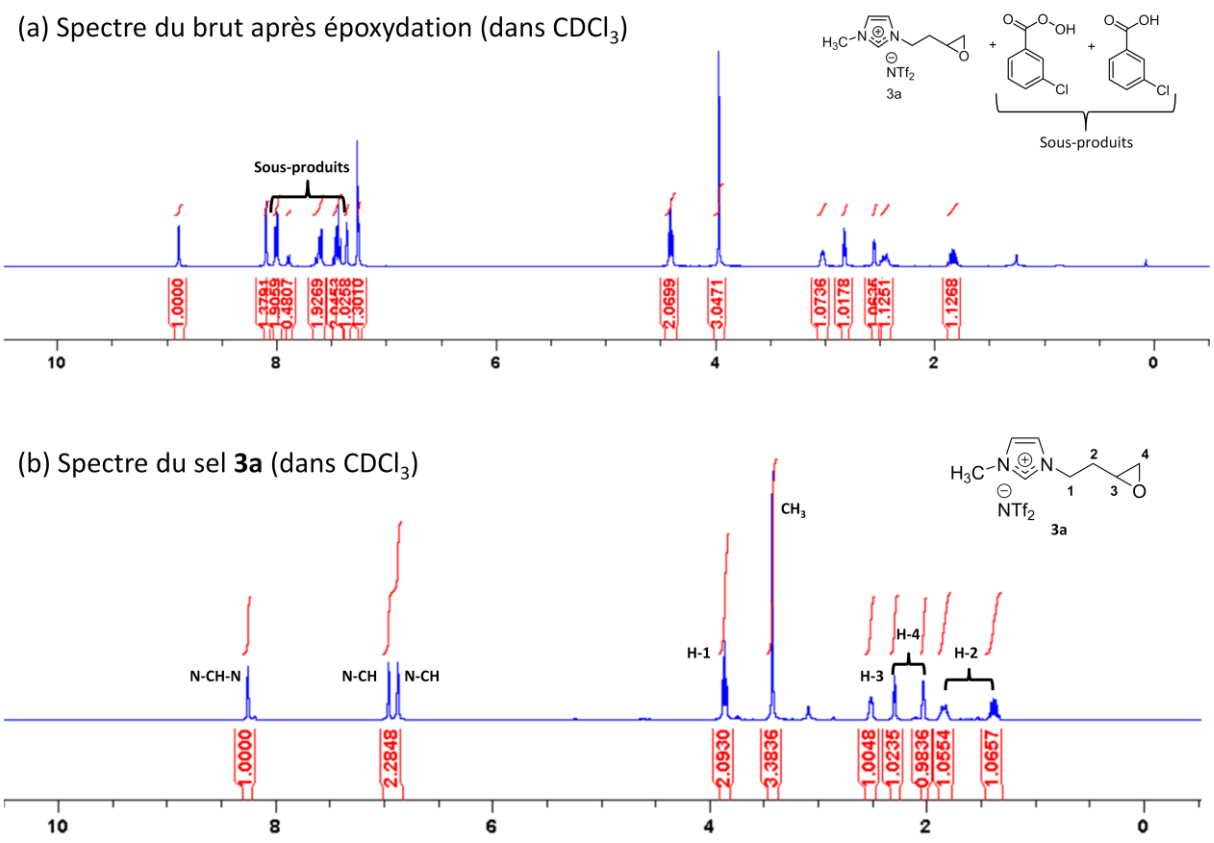


Figure 6 : Spectres RMN ^{1}H du mélange brut après époxydation (a) et du produit pur après lavage (b)

Au cours de cette étude, nous avons mis au point un protocole pour époxyder un sel d'imidazolium comportant un alcène avec du *m*CPBA. L'excès d'oxydant nécessaire pour permettre une réaction quantitative est éliminé par simple extraction à l'éther (avec un contrôle en CCM). Ce protocole permet également d'extraire l'acide 3-chlorobenzoïque sans dégrader l'époxyde. Pour la suite de notre étude, ce protocole sera utilisé comme référence afin de préparer les différents sels.

2.2. Influence de la longueur de la chaîne sur l'oxydation

Dans la littérature, la fonction époxyde est généralement insérée par substitution nucléophile de l'épichlorhydrine.[79] Ainsi, l'époxyde est séparé de l'atome d'azote (ammonium, imidazolium) par un seul atome de carbone, ce qui limite l'intérêt de cette réaction. A l'inverse, l'oxydation d'alcènes terminaux favorise une diversité structurelle au niveau des sels. Ainsi, cette partie s'est intéressée à l'oxydation de sels porteurs de différentes chaines aliphatiques allant de 3 à 7 carbones.

2.2.1. Synthèse de sels avec différentes chaînes aliphatiques

Suivant un protocole standard d'alkylation de l'imidazole,[170] différents sels porteurs d'une chaîne aliphatique et d'un alcène terminal ont été synthétisés (**Schéma 57**).

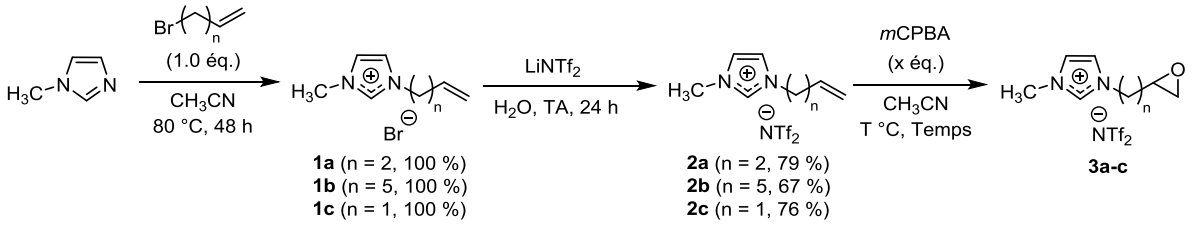


Schéma 57 : Synthèses de sels avec différentes chaînes aliphatiques

Les sels **1a-c** ont été formés quantitativement par *N*-alkylation du 1-méthylimidazole en présence d'un équivalent d'agent alkylant. L'échange de l'anion bromure par $LiNTf_2$ a conduit aux différents sels **2a-c** avec des bons rendements. Plusieurs conditions de réactions en présence de *m*CPBA ont ensuite été testées (**Tableau 2**) afin d'obtenir les produits époxydés purs.

Entrées	n	Conditions expérimentales			Taux de conversion[a]	Rendement[b]	Sels
		T (°C)	*m*CPBA (éq.)	Durée			
1	1	22	2.0	48h	0 %	-	**3c**
2		40	2.0	7 j	43 %	-	
3		40	5.0	30 j	100 %	56 %	
4	2	22	1.4	12 j	100 %	66 %	**3a**
5		40	1.4	9 j	100 %	63 %	
6		22	2.8	6 j	100 %	85 %	
7		40	2.8	48 h	100 %	92 %	
8	5	22	2.0	72 h	100 %	83 %	**3b**

[a] Détermination par RMN ^{1}H des mélanges brut. [b] Rendements isolés

Tableau 2 : Etude de l'influence du bras espaceur entre le cœur ionique et la fonction alcène

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, la réactivité de l'oxydant augmente avec la longueur de la chaîne. Ainsi, la proximité du cœur ionique diminue significativement la réactivité de l'alcène vis-à-vis du *m*CPBA. Les résultats obtenus pour le sel **3a** sont rappelés afin de faciliter la comparaison avec **3b** et **3c** et interpréter l'ensemble des données. Lorsque n = 1, l'oxydation du sel est nettement plus difficile (entrées 1-2), le chauffage du milieu réactionnel à 40 °C n'est pas suffisant pour convertir complètement l'alcène malgré un temps de réaction extrêmement long. Pour obtenir une conversion complète, un large excès de *m*CPBA (5 équivalents) est nécessaire après plusieurs jours de réaction à 40 °C (entrée 3). Lorsque l'alcène est légèrement plus éloigné (n = 2), l'oxydation est complète avec seulement 1.4 équivalents de *m*CPBA mais le temps de réaction est particulièrement long à TA ou 40°C (entrées 4-5). Avec l'ajout de 2,8 équivalents de *m*CPBA, le temps nécessaire pour l'oxydation de **2b** diminue pour atteindre 48 h lorsque celle-ci est réalisée à 40 °C (entrées 6-7). Pour n = 5, l'alcène est complètement oxydé en 72 h avec 2 équivalents de *m*CPBA à température ambiante (entrée 8). Finalement, la durée de l'oxydation diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne, ce qui s'explique par l'effet inductif du noyau imidazolium. A la suite de ces résultats, nous avons réalisé l'étude de ces sels afin d'évaluer le rôle du bras espaceur sur leur stabilité.

2.2.2. Etude des propriétés thermiques des sels avec différentes chaînes aliphatiques

Afin d'étudier la stabilité thermique des sels époxydes synthétisés, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée sous atmosphère d'azote. De plus, une rampe de 10 °C.min^{-1} sur une gamme de température comprise entre 30 °C et 600 °C a été choisie.

L'évolution de la perte de masse en fonction de la température est présentée sur la **Figure 7**. Les pourcentages de dégradation et les températures de décomposition ont été déterminés respectivement à partir des courbes ATG (**Figure 7a**) et de leurs dérivées (DATG) (**Figure 7b**) associées à l'analyse.

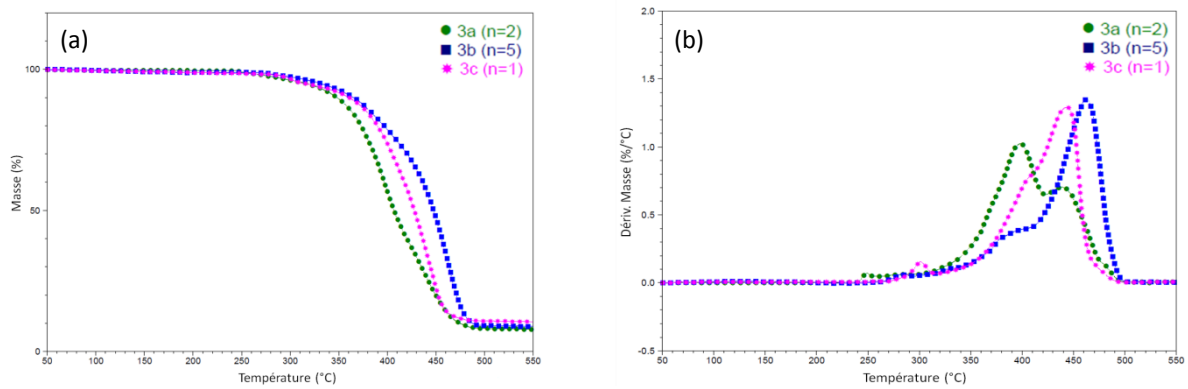
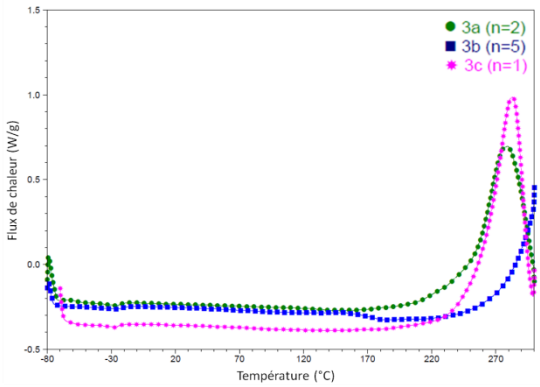


Figure 7 : Courbes ATG (a) et DATG (b) des sels **3a-c** avec différentes longueurs de chaîne

Les courbes ATG ont montré une excellente pureté et stabilité thermique avec une perte de masse de seulement 0.8 % à 200 °C et 3 % à 300 °C (**Figure 7a**). Les pics de dégradation maximum observés à partir des dérivées de l'ATG (**Figure 7b**) sont respectivement situés à 398-442 °C, 463 °C et 444 °C pour les sels **3a**, **3b** et **3c**. Ainsi, l'utilisation d'une chaîne plus longue (n = 5) conduit à une meilleure stabilité du sel.

Les caractéristiques physiques de ces 3 sels ou monomères ont ensuite été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec des cycles de température de 10 K.min^{-1} sous un flux d'azote à 50 mL.min^{-1}. Les courbes résultantes de la première montée en température (1er cycle) sont présentées sur la **Figure 8**.



Sels	Tg (°C)
3a	-48
3b	-50
3c	-46

Figure 8 : Thermogrammes DSC et valeurs des Tgs des sels **3a-c**

Celles-ci ont permis de déterminer des températures de transition vitreuse (Tg) comprises entre -50 °C et -46 °C, des valeurs généralement associées aux liquides ioniques.[175] Des pics exothermes ont été observés à partir de 220 °C. Leur disparition a été constatée lors de la seconde montée en température, ce qui induit une ouverture des groupements époxydes et la possible capacité de ces monomères à homopolymériser malgré la présence d'une chaîne plus ou moins longue.

Ainsi, l'augmentation de la longueur de la chaîne confère de meilleures propriétés thermiques au sel méthylimidazolium NTf_2^-. Par conséquent, un intérêt plus important a été porté autour des sels générés à partir de 4-bromo-1-butène qui combinent une bonne réactivité vis-à-vis de l'oxydation tout en présentant un coût inférieur aux alcènes à plus longues chaînes.

2.3. Influence de l'anion

2.3.1. Epoxydation de sels avec différents anions

Comme il a été montré auparavant, l'anion bromure engendre une dégradation du produit lors de l'étape d'oxydation d'où l'obligation de réaliser une étape de métathèse anionique. Précédemment, l'anion bromure a été échangé par l'anion NTf_2^- au caractère hydrophobe pour permettre la mise au point de l'oxydation avec de 2.8 équivalents de *m*CPBA (**Schéma 58a**). Dans cette partie, nous avons étudié l'influence d'autres d'anions traditionnellement rencontrés dans les liquides ioniques. Pour cela, des métathèses anioniques à l'aide de tétrafluoroborate de sodium ($NaBF_4$) et d'hexafluorophosphate de potassium (KPF_6) ont donc été réalisées à partir du substrat **1a** dans l'acétone à température ambiante. Les sels **2d** et **2e** subissent ensuite une oxydation en présence de 3 équivalents de *m*CPBA (**Schéma 58b**).

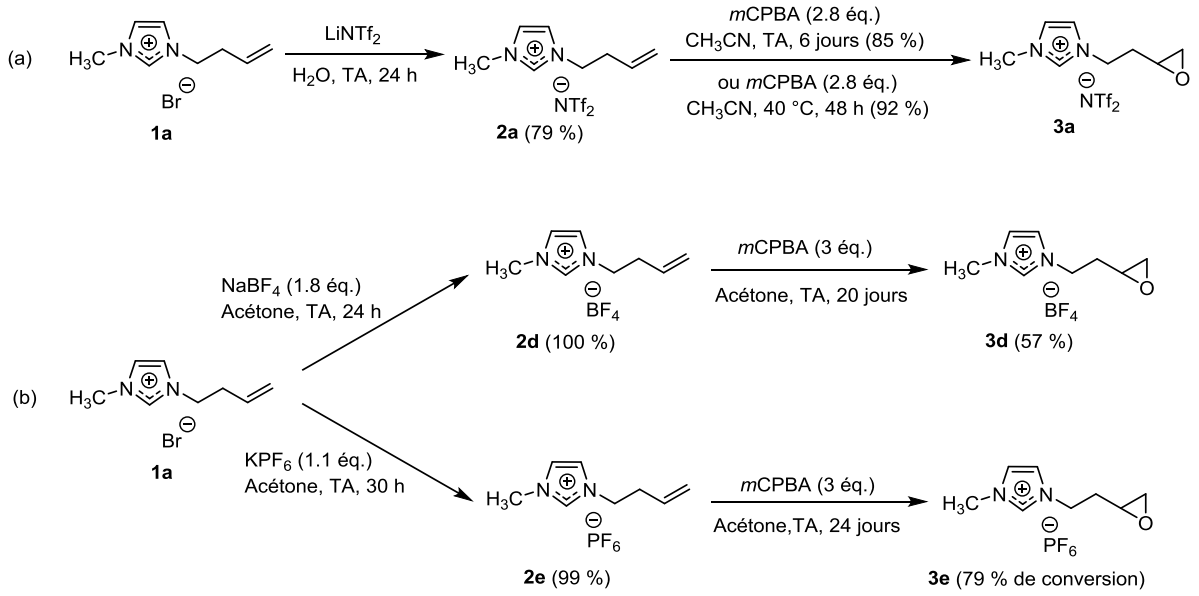


Schéma 58 : Synthèses de sels avec différents anions

L'oxydation du sel **2d** est complète au bout de 20 jours de réaction à température ambiante dans l'acétone et permet d'obtenir l'époxyde **3d** avec un rendement modeste de 57 %. Ce faible

[175] Ogihara, W.; Washiro, S.; Nakajima, H.; Ohno, H. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2614-2619. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.07.043.

rendement est lié à une dégradation du composé **3d** qui a été observée par analyse RMN ^{1}H au fil du temps. Ceci pourrait s'expliquer par le caractère hygroscopique de l'anion[176] pouvant engendrer l'ouverture de l'époxyde et sa dégradation lorsque celui-ci est conservé sur plusieurs jours. Ainsi, l'anion BF_4^- n'est pas forcément un anion compatible avec ces sels. Par ailleurs, le sel **2e** avec un anion PF_6^- n'a pas pu être totalement époxydé puisque la conversion de l'alcène n'excède pas 79 % après 24 jours de réaction dans des conditions similaires. Ces résultats démontrent que l'anion a une réelle influence sur l'efficacité de l'oxydation (et la stabilité) des sels. Malgré tout, ces anions représentent un enjeu important pour diversifier les propriétés des sels, il a donc été nécessaire d'optimiser ces résultats pour obtenir ces sels purs en évaluant d'autres paramètres de la réaction tel que l'agent oxydant (voir **3.1.3.**).

2.3.2. Etude des propriétés thermiques des sels avec différents anions

La stabilité thermique et les caractéristiques physiques des sels époxydés **3a**, **3d** et **3e** ont été étudiées par ATG dans les mêmes conditions que celles appliquées pour les sels **3b** et **3c**.

D'après les courbes ATG (**Figure 9a**), le sel NTf_2 **3a** est apparu comme étant le plus stable. Une réelle perte de masse n'est constatée qu'à partir de 250 °C contrairement aux sels **3d** et **3e** pour lesquels celle-ci apparaît à partir de 30 °C et 100 °C respectivement. Ces observations ont été confirmées par une dégradation maximum observée à 398-442 °C pour le sel portant l'anion NTf_2^- et 318-460 °C pour le sel **3e** dont l'anion est PF_6^-. L'anion BF_4^- fait nettement diminuer la stabilité puisqu'une dégradation du sel **3d** est déjà constatée aux alentours de 130 °C (9 %) avant une dégradation maximum comprise entre 340 °C et 408 °C (**Figure 9b**). Ces sels peuvent donc être classés en fonction de l'anion par stabilité thermique croissante dans l'ordre suivant : BF_4 < PF_6 < NTf_2.

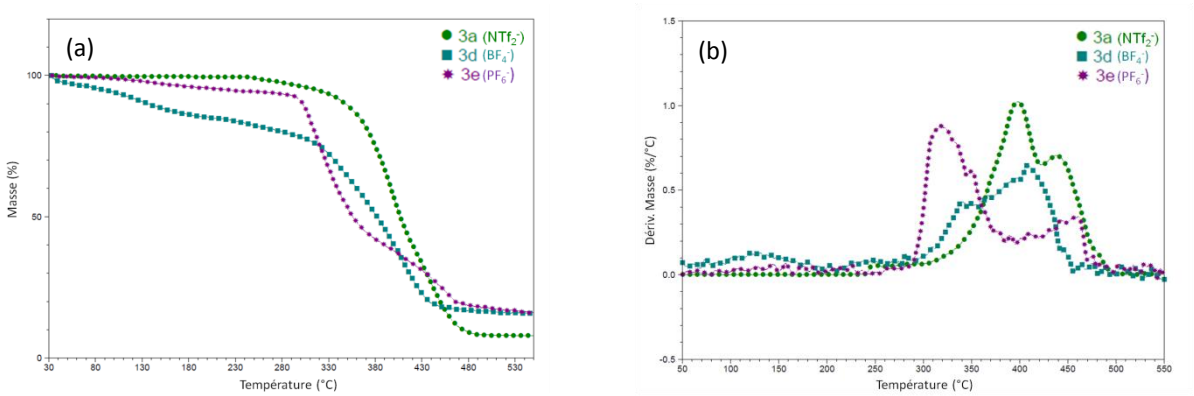
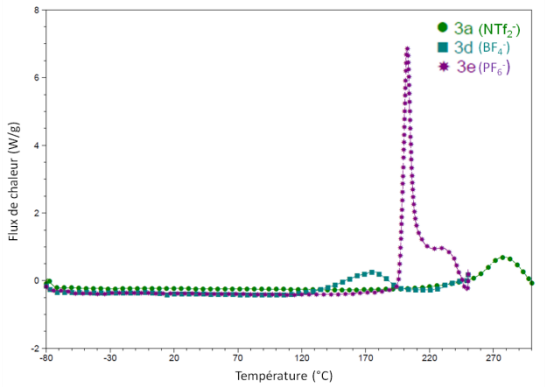


Figure 9 : Courbes ATG (a) et DATG (b) des sels avec différents anions

Concernant l'analyse DSC, des températures de transition vitreuses relativement basses (< -40 °C) ont été mesurées avec des pics exothermes observés pour les trois sels lors de la première montée en température (**Figure 10**). L'exothermie est observée à des températures plus faibles de 170 °C et 205 °C pour les sels **3d** (BF_4^-) et **3e** (PF_6^-) comparé à 280 °C pour le sel **3a** (NTf_2^-) qui présente une meilleure stabilité thermique. Leur réactivité, plus particulièrement leur capacité à réticuler, a de nouveau été mise en évidence par la disparition du pic exotherme et une augmentation de la Tg lors d'une seconde montée en température.

[176] Cuadrado-Prado, S.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Franjo, C.; Cabeza, O. Experimental measurement of the hygroscopic grade on eight imidazolium based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* **2009**, *278*, 36-40. DOI: 10.1016/j.fluid.2008.12.008.



Sels	Tg (°C)
3a	-48
3d	-45
3e	-61

Figure 10 : Thermogrammes DSC et valeurs des Tgs des sels avec différents anions

2.4. Influence du cation sur les propriétés du sel

Dans la littérature, il est connu que la substitution du cation et sa nature peut influencer les propriétés finales des polymères.[177] Les cations imidazolium, pyridinium et pyrrolidinium font partie des cations les plus communément utilisés comme monomères liquides ioniques.[178] C'est pourquoi, nous avons souhaité comparer la réactivité de ces différents sels sur l'étape d'oxydation.

2.4.1. Synthèse d'un sel phényl- et benzylimidazolium

Jusqu'à présent, l'étude se consacre à l'insertion d'un époxyde sur un imidazolium *N*-méthyle. Cette substitution apporte des propriétés intéressantes pour les liquides ioniques classiques avec notamment une température de fusion basse mais nous souhaitons utiliser cette position pour introduire différentes fonctionnalités sur l'azote. Par conséquent, notre choix s'est porté sur des imidazoliums *N*-aryle et *N*-benzyle pour la suite de cette étude (**Schéma 59**). Le 1-phénylimidazole est commercial mais à un coût élevé de 104.50 euros le gramme (Sigma-Aldrich). Pour cette raison, celui-ci a été préparé à partir de l'imidazole à l'aide d'un couplage d'Ullmann.[39] Il existe une autre méthode classique pour créer cet hétérocycle à partir d'aniline, d'ammoniaque, de glyoxal et de formaldéhyde[179] mais les tests réalisés n'ont pas été concluants avec la présence de nombreux sous-produits difficiles à éliminer. A l'inverse, une *N*-arylation de l'imidazole par l'iodobenzène en présence d'iodure de cuivre (réaction d'Ullmann) a conduit à l'imidazole **4a** avec un rendement de 71 % (**Schéma 59a**).

Afin d'étudier l'influence d'un bras espaceur, le 1-benzylimidazole a aussi été préparé à partir de l'imidazole par substitution nucléophile du bromure de benzyle (**Schéma 59b**). En raison du pKa de 14.4 de l'imidazole (NH), l'alkylation de l'hétérocycle utilise généralement une base forte telle que l'hydrure de sodium (pKa = 35).[180] Le composé **4b** est alors obtenu après 18 h de reflux avec un rendement de 68 %.

[177] (a) Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1629-1648. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007. (b) Qian, W.; Texter, J.; Yan, F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1124-1159. DOI: 10.1039/c6cs00620e.
[178] Obadia, M. M.; Drockenmuller, E. Poly(1,2,3-triazolium)s: a new class of functional polymer electrolytes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2433-2450. DOI: 10.1039/C5CC09861K.
[179] Graf, F.; Hupfer, L. Preparation of 1-substituted imidazoles. US 4450277 A, May 22, **1984**.
[180] Yang, M.; Stappert, K.; Mudring, A-V. Bis-cationic ionic liquid crystals. *J. mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 458-473. DOI: 10.1039/c3tc31368a.

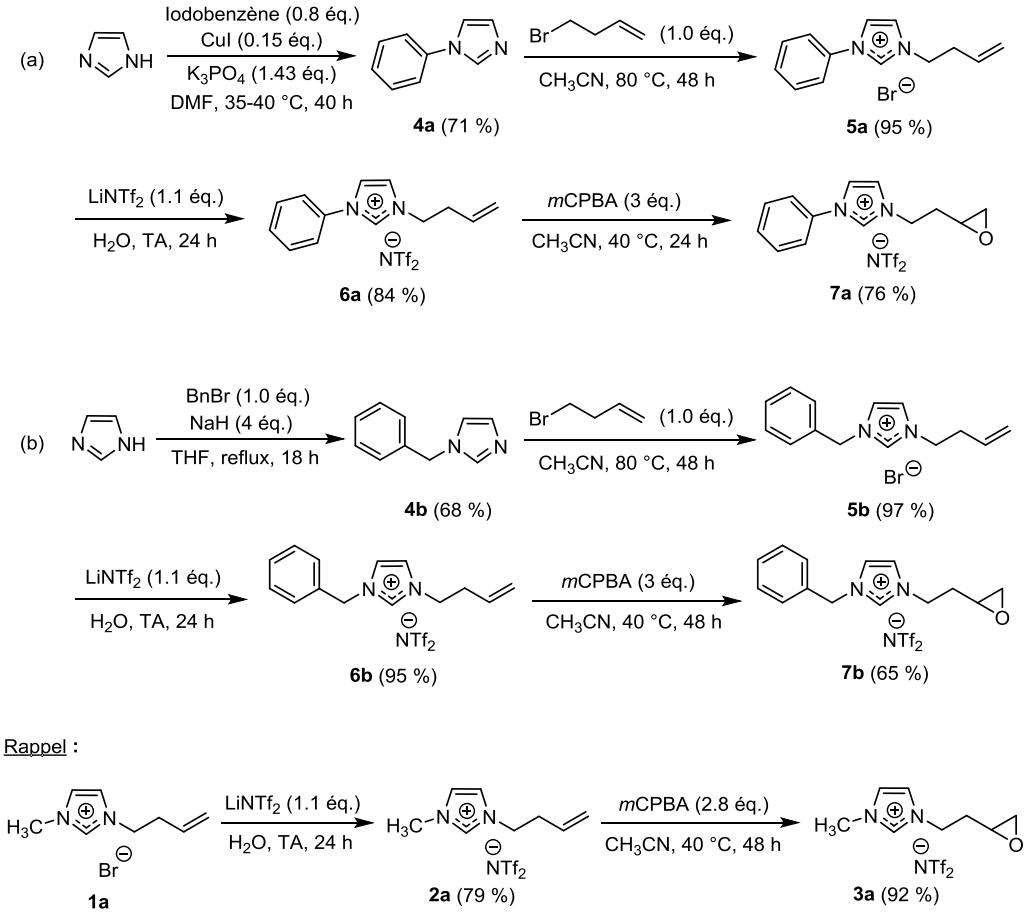


Schéma 59 : Synthèses des sels phénylimidazolium (a) et benzylimidazolium (b)

Le phénylimidazole **4a** et le benzylimidazole **4b** ont ensuite été quaternarisés par l'ajout de 4-bromo-1-butène (1 équivalent) à 80 °C dans l'acétonitrile pendant 48 h. Une métathèse anionique conduit aux sels **6a** et **6b** avec des rendements respectifs de 84 % et 95 %. Finalement, l'oxydation de la fonction alcène nécessite 3 équivalents de *m*CPBA pour obtenir l'époxyde **7a** pur après 24 h de réaction à 40 °C et l'époxyde **7b** pur au bout de 48 h à la même température. Les rendements respectifs du phényl- et du benzylimidazolium sont de 76 % et de 65 % après traitement.

Il est à noter que l'époxyde **7a** a été préparé sur une échelle de plus de 200 grammes pour une éventuelle utilisation en tant qu'additif de formulation de polymères mettant clairement en évidence que cette synthèse est applicable à une échelle plus élevée.

Les propriétés thermiques des sels **7a** et **7b** ont été analysées par ATG et DSC en suivant le même protocole que précédemment afin de comparer ces résultats avec ceux du sel **3a.**

Comme le montre les analyses ATG (**Figure 11**), les propriétés thermiques des sels **3a**, **7a et 7b** sont relativement similaires.

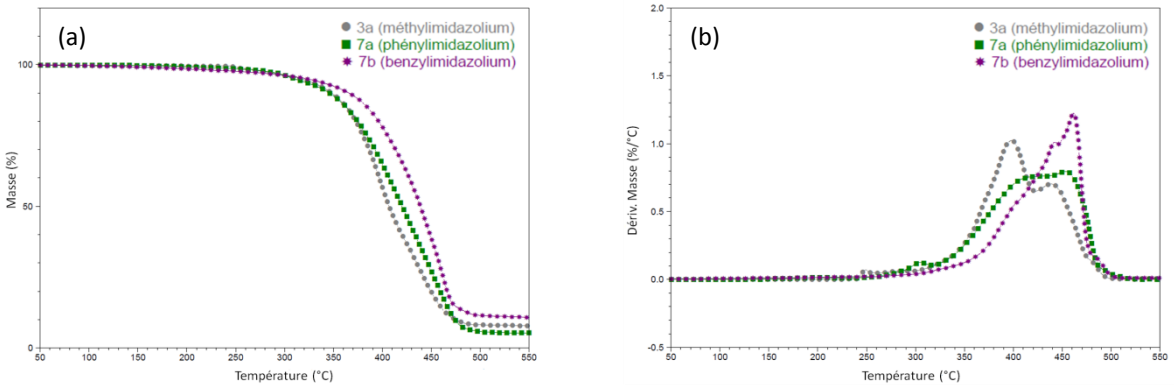
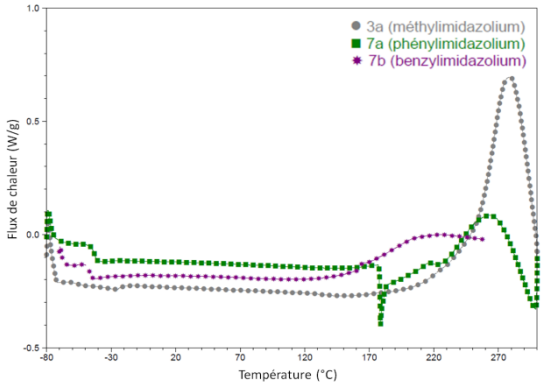


Figure 11 : Courbes ATG (a) et DATG (b) des sels **3a**, **7a** et **7b**

Pour chacun des sels, une réelle perte de masse n'est observée qu'à partir de 310 °C (**Figure 11a**). Cependant, celle-ci est plus rapide pour les sels **3a** et **7a** avec des valeurs respectives de 43 % et 35 % à 400 °C comparées à une perte de masse de seulement 22 % observée pour le sel **7b** à cette même température. Les pics de dégradation maximum observés à partir de la courbe dérivée de l'ATG (**Figure 11b**) sont situés à plus haute température (441-462 °C) avec un cation benzylimidazolium par rapport à ceux du cation méthylimidazolium (398-442 °C) et phénylimidazolium (411-456 °C). Ainsi, la fonctionnalisation d'un imidazolium par un groupement aromatique améliore légèrement la stabilité thermique du sel. De plus, le remplacement de l'aryle par un groupement benzyle permet d'atteindre une température de dégradation maximum plus élevée, d'où une meilleure stabilité thermique du sel même si celle-ci reste très bonne pour l'ensemble des imidazoliums.

L'analyse DSC (**Figure 12**) a révélé une Tg relativement proche pour les sels **7a** et **7b** de -43 °C et -45 °C respectivement par rapport à celle du sel **3a** dont la Tg est de -48 °C. Le remplacement du méthyle par un noyau aromatique ou un groupement benzyle entraîne donc une légère augmentation de la valeur de la Tg. Pour chacun des monomères, un pic exotherme est également observé dans la même zone de température (> 200 °C) puis disparaît lors d'une seconde montée en température, ce qui pourrait correspondre à l'ouverture du cycle époxyde et à une homopolymérisation du sel.



Sels	Tg (°C)
3a	-48
7a	-43
7b	-45

Figure 12 : Thermogrammes DSC et valeurs des Tgs des sels **3a**, **7a** et **7b**

Ainsi, la présence d'un cycle aromatique dans la structure des sels représente un atout en termes de stabilité thermique.

2.4.2. Synthèses de sels pyridinium et méthylpyrrolidinium

En plus de l'étude sur les imidazoliums, des hétérocycles azotés (pyridinium et pyrrolidinium) ont été synthétisés et utilisés au cours de cette évaluation. L'objectif de cette partie est de modifier complètement la partie cationique du sel et ainsi comparer la réactivité puis les propriétés thermiques de ces deux sels par rapport aux imidazoliums. Pour cela, la pyridine et la méthylpyrrolidine ont été utilisées comme réactifs de départ. Les sels **10** et **13** ont été préparés par une *N*-alkylation suivi d'une métathèse anionique avant l'étape d'oxydation en présence de *m*CPBA comme le présente le **Schéma 60**.

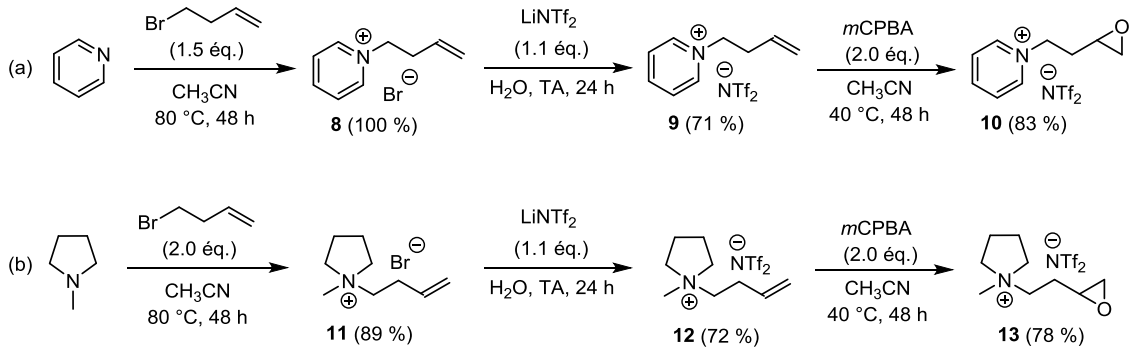


Schéma 60 : Synthèses des sels pyridinium (a) et méthylpyrrolidinium (b)

Les époxydes **10** et **13** sont formés en 48 h à 40 °C en utilisant 2 équivalents de *m*CPBA avec des rendements respectifs de 83 % et 78 %. Ainsi, l'oxydation reste efficace malgré le changement de cation. Une analyse du comportement thermique de ces sels a donc été réalisée afin d'évaluer une éventuelle influence sur le processus de réticulation.

Avec le même protocole de température que précédemment, les sels **10** et **13** ont été analysés par analyses ATG et DSC.

Les courbes ATG (**Figure 13a**) et DATG (**Figure 13b**) ont montré la stabilité inférieure des sels pyridinium et pyrrolidinium par rapport à l'imidazolium. Des pertes de masse de 18 % et 10 % sont respectivement obtenus pour les sels **10** et **13** à 300 °C comparé à 3.6 % pour le sel **3a**. De plus, les dérivées des courbes ATG ont montrées une dégradation maximum à plus basse température pour les sels pyridinium (328-421 °C) et pyrrolidinium (355-428 °C) puisque celle de l'imidazolium est situé aux alentours de 398-442 °C. La stabilité thermique des cations peut ainsi être classée dans l'ordre croissant suivant : pyridinium < pyrrolidinium < imidazolium.

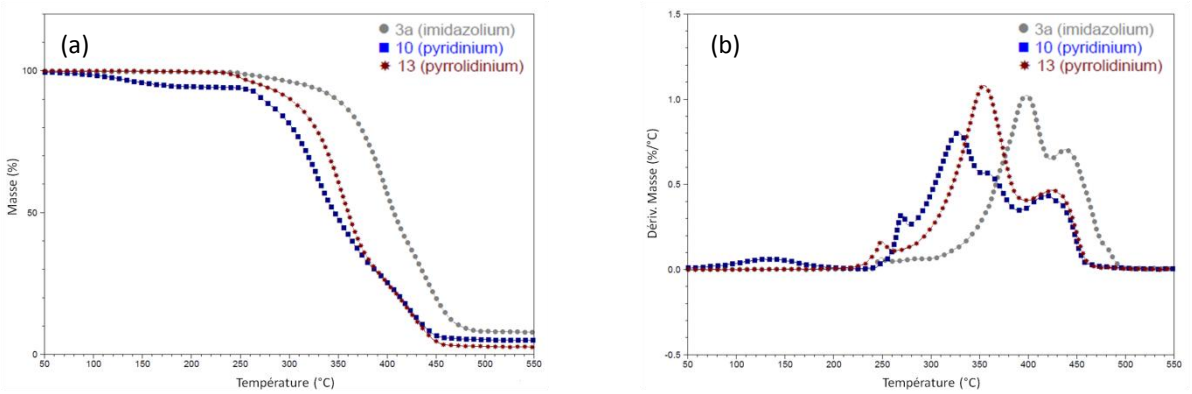
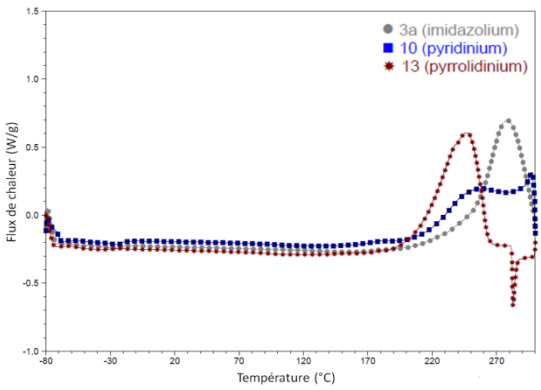


Figure 13 : Courbes ATG (a) et DATG (b) des sels avec différents cations

L'analyse DSC dont les courbes sont présentées sur la **Figure 14** a permis de confirmer ces observations.



Sels	Tg (°C)
3a	-48
10	-45
13	-48

Figure 14 : Thermogrammes DSC et valeurs des Tgs des sels avec différents cations

Lors de la première montée en température, la valeur des Tgs est très proche et inférieure à -40 °C. Le pic exotherme du sel **13** est observé à plus basse température (248 °C) que celui des sels **3a** et **10**, d'où une meilleure réactivité du pyrrolidinium. Lors de la deuxième montée en température, les pics exothermes ne sont plus visibles, ce qui indique une nouvelle fois la capacité de réticulation de ces époxydes.

Comparé à l'imidazolium **3a**, la perte de masse et la dégradation des sels **10** et **13** débutent à plus faible température (**Figure 13**), ce qui dévoile une plus faible stabilité du pyridinium et du pyrrolidinium. Aucune influence n'a été constatée sur la Tg avec des valeurs comprises entre -48 °C et -45 °C pour ces trois sels (**Figure 14**).

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence l'excellente stabilité thermique (ATG) de l'imidazolium **3a** par rapport aux pyridinium **10** et méthylpyrrrolidinium **13**.

2.5. Discussion - Limitation de la méthodologie

En conclusion de cette première étude, le *m*CPBA est certainement le peracide commercial le plus utilisé dans la littérature pour l'oxydation d'alcène.[181] Celui-ci présente des avantages pratiques mais sa réactivité vis-à-vis des sels impose quelques limitations au niveau de la nature de l'anion, du cation et de la longueur de la chaîne que présentent ces sels. Dans certains cas, la conversion de l'alcène est particulièrement lente voire incomplète, ce qui est un véritable problème pour la poursuite du projet. De plus, un excès de peracide est nécessaire dans la quasi-totalité des réactions menant à des mélanges composés de l'oxydant restant, de l'acide *méta*-chlorobenzoïque formé lors de la réaction et du produit époxydé. La génération d'un sous-produit acide résultant de la réduction du peracide peut également entraîner une dégradation du produit final lors du processus d'oxydation et/ou de la concentration de l'époxyde. Dans la littérature, des analogues ont d'ailleurs été développés afin d'éviter certains inconvénients en termes de pureté, coût et risque d'ouverture de l'époxyde rencontrés lors de l'utilisation d'acides peroxycarboxyliques.[137] Même si la température reste acceptable, un chauffage à 40 °C est nécessaire pour obtenir une réaction totale et des temps de réaction nettement plus court.

[181] (a) Kim, C.; Traylor, T. G.; Perrin, C. L. MCPBA Epoxidation of Alkenes: Reinvestigation of Correlation between Rate and Ionization Potential. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9513-9516. DOI: 10.1021/ja981531e. (b) Jana, N. K.; Verkade, J. G. Phase-Vanishing Methodology for Efficient Bromination, Alkylation, Epoxidation, and Oxidation Reactions of Organic Substrates. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3787-3790. DOI: 10.1021/ol035391b.

Enfin, les études menées grâce aux analyses ATG et DSC des sels ont permis de conclure sur les atouts du cation imidazolium en termes de réactivité et de stabilité comparés aux cations pyridinium et méthylpyrrolidinium. De plus, nous avons noté que la présence d'un noyau aromatique sur l'imidazolium améliore les propriétés thermiques du sel ce qui représente un point crucial pour la poursuite de ce projet avec l'insertion d'un deuxième époxyde. Ainsi, nous poursuivrons ce projet avec cette structure aryl-imidazolium pour favoriser le développement de monomères inédits.

3. Optimisation de la méthodologie d'oxydation des sels

En raison des inconvénients rencontrés lors de l'utilisation du *m*CPBA, l'oxydation finale des sels doit être améliorée afin de proposer une séquence plus efficace, robuste et flexible tout en diminuant la génération de sous-produits. Pour cela, la réactivité de certains oxydants a été étudiée en présence des sels précédemment utilisés. Le rôle du cation et du contre-ion ainsi que l'influence d'un noyau aromatique et/ou de la longueur des chaînes a de nouveau été pris en considération pour la formation de l'époxyde.

3.1. Etude des agents oxydants

Différents oxydants ont été étudiés et nous avons pris en considération plusieurs critères comme le nombre d'équivalents nécessaire pour atteindre une conversion complète, la durée de la réaction ainsi que la nécessité ou pas d'augmenter la température (**Schéma 61**).

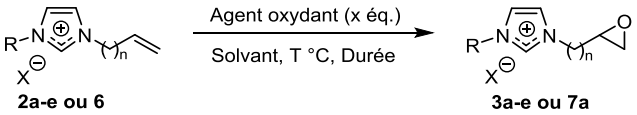


Schéma 61 : Oxydation des sels avec cinq agents oxydants

L'élimination de l'excès d'oxydant et la formation de sous-produits résultants de la réduction du réactif de départ ou de l'ouverture de l'époxyde ont été également évaluées.[182]

3.1.1. Oxydation avec le peroxyde d'hydrogène-urée

Comme le *m*CPBA, le peroxyde d'hydrogène-urée (UHP) est facile à manipuler, commercial et à un faible coût. Dans la littérature, l'utilisation de 2 équivalents de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et de Na_2CO_3 à température ambiante est recommandée pour activer le peroxyde.[183] Dans ces conditions, l'UHP ne s'est pas montré suffisamment performant puisque seulement 50 % de produit oxydé est observé même après 48 h de réaction avec un large excès d'UHP (**Schéma 62**).

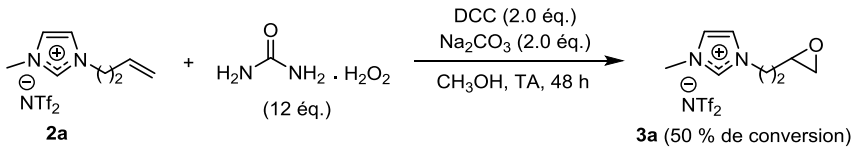


Schéma 62 : Oxydation du sel **2a** par l'UHP

[182] Chardin, C.; Rouden, J.; Livi, S.; Baudoux, J. Dimethyldioxirane (DMDO) as a valuable oxidant for the synthesis of polyfunctional aromatic imidazolium monomers bearing epoxides. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5054-5059. DOI: 10.1039/C7GC02372C.
[183] Murray, R. W.; Lyanar, K. Olefin Epoxidations Using the Dicyclohexylcarbodiimide−H_2O_2 System. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1730-1731. DOI: 10.1021/jo9719160.

A la suite de ce résultat peu concluant, nous avons testé l'oxydation en présence de l'acide trifluoroperacétique puis de l'acide peracétique.

3.1.2. Oxydation avec l'acide trifluoroperacétique ou l'acide peracétique

Contrairement aux deux oxydants étudiés précédemment (*m*CPBA et UHP), l'acide trifluoroperacétique (TFPAA) est un réactif qu'il est nécessaire de préparer puisque cet oxydant impose une utilisation immédiate après sa formation. Celui-ci a donc été préparé à partir de peroxyde d'hydrogène-urée (UHP) et d'anhydride trifluoroacétique[184] fraîchement distillé. Cette distillation avant emploi permettra d'obtenir une réaction reproductible (**Schéma 63a**). Après 1 h de réaction à 0 °C dans l'acétonitrile, le TFPAA est prêt à être utilisé pour l'oxydation du sel.

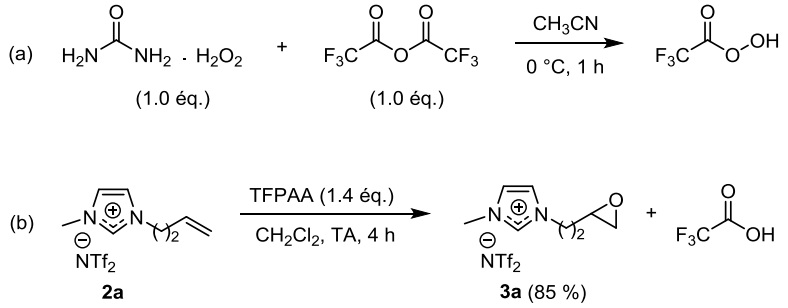


Schéma 63 : Préparation de l'acide trifluoroperacétique (a) et oxydation du sel **2a** (b)

L'oxydation de **2a** en présence d'acide trifluoroperacétique (TFPAA, 1.4 éq.) est très efficace et conduit à l'époxyde correspondant avec 100 % de conversion après 4 h de réaction (**Schéma 63b**). Cependant, le TFPAA génère au cours du processus d'oxydation de l'acide trifluoroacétique (TFAA) qui entraîne l'ouverture partielle du cycle oxirane lors de la concentration du produit final. Pour éviter cette réaction parasite, l'acide peut être neutralisé en grande partie par filtration du milieu réactionnel sur carbonate de sodium (Na_2CO_3). Bien qu'efficace, la conservation de l'époxyde n'est pas satisfaisante puisque celui se dégrade au cours du temps, les traces de TFAA restantes avec le produit sont une explication à ce phénomène.

Alternativement, l'utilisation d'acide peracétique (PAA), disponible commercialement à hauteur de 35 % dans l'acide acétique, aboutit à des taux de conversion n'excédant pas 30 % après 48 h (**Schéma 64**).

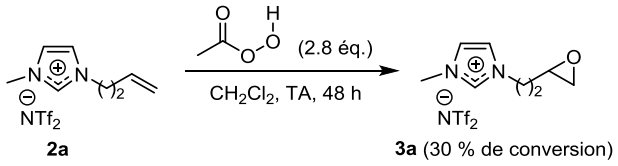


Schéma 64 : Oxydation du sel **2a** par le PAA

L'emploi d'un excès d'acide peracétique ne conduisant qu'à une faible conversion de **2a**, nous avons abandonné l'optimisation avec cet oxydant pour se consacrer à autre réactif, le diméthyldioxirane (DMDO).

[184] Guerrero, C. A.; Sorensen, E. J. Concise, Stereocontrolled Synthesis of the Citrinadin B Core Architecture. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5164-5167. DOI: 10.1021/ol2020362.

3.1.3. Oxydation avec le diméthyldioxirane

Dans le but de contourner les difficultés rencontrées avec les peracides, nous nous sommes tournés vers l'utilisation d'un dioxirane tel que le DMDO. A partir d'un protocole pratique,[147] composé d'acétone, d'oxone et de bicarbonate de sodium dans de l'eau distillée, il est possible d'obtenir une solution jaune pâle de DMDO dans l'acétone. Après plusieurs expériences, nous avons noté que la concentration en DMDO est généralement comprise entre 0.04-0.09 mol/L, résultat qui est en parfaite cohérence avec notre recherche bibliographique (**Schéma 65a**). Ainsi, après dosage du DMDO, l'oxydation des sels est parfaitement maîtrisable. L'oxydation du substrat modèle **2a** a été réalisée à température ambiante avec du DMDO fraîchement distillé (1.4 équivalents). Dans ces conditions opératoires, une conversion complète est obtenue après 6 h de réaction (**Schéma 65b**) avec la génération d'acétone comme unique sous-produit. Ce sous-produit inerte et très volatil est facilement éliminé par simple évaporation, ce qui est une réelle amélioration en termes de génération de déchets par rapport au *m*CPBA. Le léger excès de DMDO peut être neutralisé par addition de sulfure de diméthyle (Me_2S).

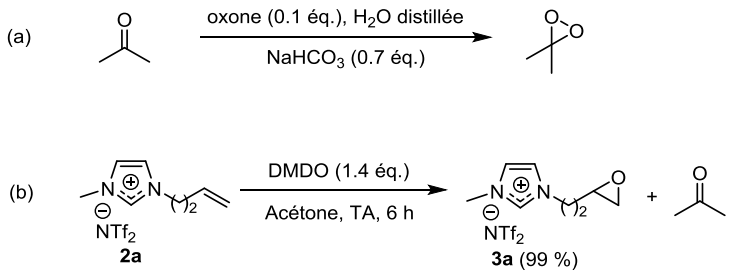
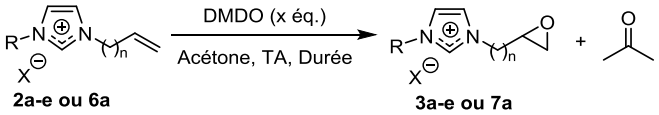


Schéma 65 : Préparation du diméthyldioxirane (a) et oxydation du sel **2a** (b)

Ainsi, avec le DMDO, une réaction plus rapide et très efficace est observée avec le sel **2a** par rapport au *m*CPBA. Une étude récente a également prouvé que le DMDO peut être conservé plusieurs mois à -20 °C ce qui favorise son utilisation en comparaison du TFAA. Malgré tout, la concentration en DMDO diminuant légèrement au cours du temps, il est donc nécessaire de réaliser une titration avec du thioanisole avant son utilisation.[146]

Pour confirmer le bon comportement du DMDO vis-à-vis de l'oxydation des sels porteurs d'une double liaison, la réactivité de celui-ci a été étudiée plus amplement sur différents sels. Les résultats obtenus avec cet oxydant ont été regroupés dans le **Tableau 3** et interprétés en fonction du bras espaceur, de l'anion et du cation.



2a-e ou 6a **3a-e ou 7a**

Entrées[a]	R	X	n	DMDO (éq.)	Temps	Conv. (%)[b]	Rdt (%)[c]	Sels
1	CH_3	NTf_2	2	1.4	6 h	100	99	**3a**
2	CH_3	NTf_2	5	1.4	2 h	100	89	**3b**
3	CH_3	NTf_2	1	1.4	6 h[d]	54	/	**3c**
4	CH_3	NTf_2	1	2.4	12 h	100	96	**3c**
5	CH_3	BF_4	2	1.4	6 h	100	100	**3d**
6	CH_3	PF_6	2	1.4	6 h	100	80	**3e**
7	C_6H_5	NTf_2	2	2.4	12 h	100	87	**7a**

[a] Réactions réalisées sur une échelle de 0.240 mmol à une concentration de 0.03 M.
[b] Détermination par RMN ^1H des mélanges brut.[C] Rendements isolés.
[d] Pas d'évolution de la réaction après 6 h.

Tableau 3 : Oxydation des sels **2a-e** et **6a** par le DMDO

A partir des résultats de ce tableau, plusieurs observations peuvent ressortir de cette étude.

3.1.3.1. Influence du bras espaceur

L'époxydation du sel **2b** (n= 5) a été réalisée avec 1,4 équivalents de DMDO pour conduire à une conversion complète au bout de 2 h (entrée 2) contrairement au *m*CPBA qui nécessite 72 h de réaction (voir **Tableau 2** (entrée 8)). En plus du gain de temps et d'une extraction plus simple en fin de réaction, l'époxydation du sel le moins réactif **2c** (n=1) a été évaluée. Pour ce sel, il est nécessaire d'ajouter 5 équivalents de *m*CPBA pour synthétiser le sel **3c** avec un rendement de 56 % (voir **Tableau 2** (entrée 3)). Avec 1.4 équivalents de DMDO, une conversion de 54 % en époxyde est observé par RMN ^1H, celle-ci n'évolue plus après 6 h de réaction (entrée 3). Pour obtenir une complète conversion de l'alcène en époxyde, l'ajout de 2.4 équivalents de DMDO est nécessaire à température ambiante. Dans ces nouvelles conditions, un excellent rendement de 96 % est obtenu après seulement 12 h (entrée 4).

3.1.3.2. Influence de l'anion

Lors de l'utilisation du *m*CPBA, des problèmes de conversion et de dégradation ont été constatés avec les sels **2d** (BF_4^-) et **2e** (PF_6^-) (voir **2.3.1.**) comparé au substrat référence **2a** (NTf_2^-). Leur oxydation en présence de 1.4 équivalents de DMDO a conduit aux produits **3a** mais également **3d** et **3e** dans les mêmes conditions (entrée 5-6). Le DMDO permet ainsi l'accès à ces 3 sels époxydes à l'inverse du *m*CPBA. Néanmoins, une hydrolyse partielle de **3d** (ouverture de l'époxyde) a été observée après plusieurs jours en accord avec la littérature des liquides ioniques qui indique que les sels BF_4^- sont particulièrement hygroscopiques.[176,185]

3.1.3.3. Influence du cation

Avec un cation *N*-phénylimidazolium, l'oxydation du sel **6a** nécessite 3 équivalents de *m*CPBA pour obtenir une conversion complète de l'alcène (voir **2.4.1.**). Une nouvelle fois, le DMDO (2.4

[185] Krannich, M.; Heym, F.; Jess, A. Characterization of Six Hygroscopic Ionic Liquids with Regard to Their Suitability for Gas Dehydration: Density, Viscosity, Thermal and Oxidative Stability, Vapor Pressure, Diffusion Coefficient, and Activity Coefficient of Water. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 1162-1176. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00806.

équivalents) s'est montré plus performant puisque l'époxyde **7a** est isolé avec un rendement de 87 % après 12 h de réaction à température ambiante (entrée 7).

A partir de l'ensemble de ces résultats, le DMDO représente un réactif facile à utiliser et efficace pour préparer des imidazoliums porteurs d'une fonction époxyde. Ces sels sont isolés avec un excellent degré de pureté et un très bon rendement. Toutefois, nous noterons que le protocole nécessite quelques ajustements en fonction de la nature des sels. Au cours de cette étude, les différents prélèvements des milieux réactionnels ont été réalisés systématiquement afin de permettre une visualisation plus claire de l'oxydation de **2a** en fonction des oxydants.

3.2. Etude cinétique de la conversion du sel 2a en époxyde

Afin de comparer l'efficacité des principaux oxydants, une étude cinétique de l'époxydation du substrat référence **2a** a été réalisée (**Figure 15**). Le taux de conversion de l'alcène a été suivi par des prélèvements du milieu réactionnel puis analyse par RMN ^{1}H.

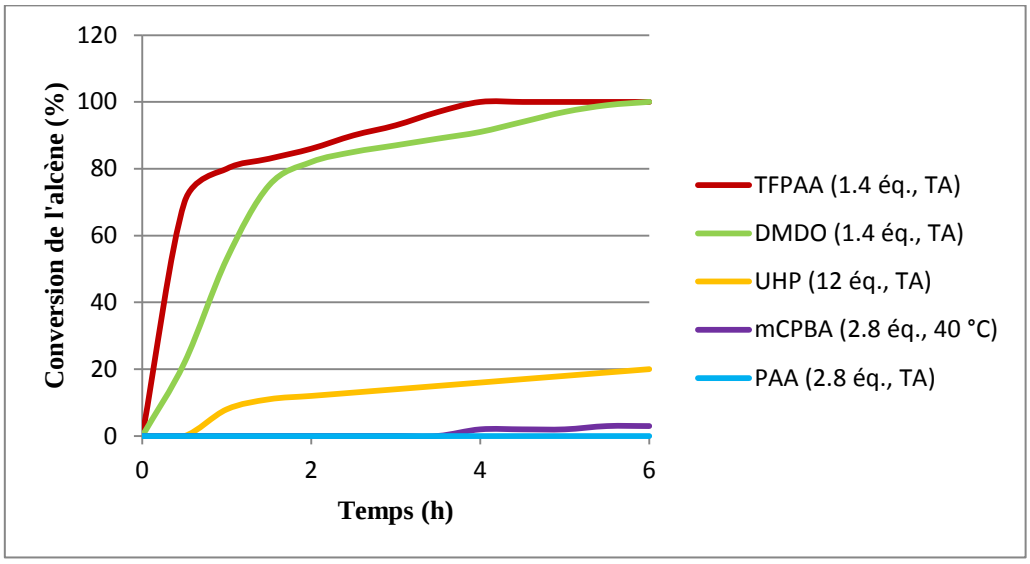


Figure 15 : Evolution de la conversion de l'alcène **2a** avec différents agents oxydants

Comme le démontre ce graphique, le TFPAA et le DMDO sont deux oxydants très efficaces qui conduisent à un taux de conversion très important au bout d'une heure (> 70 %). Finalement, dans le cas du TFPAA, la conversion de l'alcène n'est pas significative d'un sel époxydé à 100 % car une ouverture est observée en raison de l'acide trifluoroacétique présent dans le milieu. Concernant l'UHP et le PAA, ces réactifs ne réagissent pratiquement pas avec l'alcène lors des deux premières heures. Des conversions non évolutives de 30 % (pour l'UHP) et de 50 % (pour le PAA) sont finalement obtenues après 48 h de réaction. Il est intéressant de noter que le *m*CPBA montre également une vitesse de réaction relativement lente même à 40 °C. Pour cet oxydant, la réaction peut être accélérée en présence d'un excès de réactif (> 2.0 équivalents) et il est nécessaire de chauffer à 40 °C pour atteindre une conversion complète après 48 h (**Figure 16**).

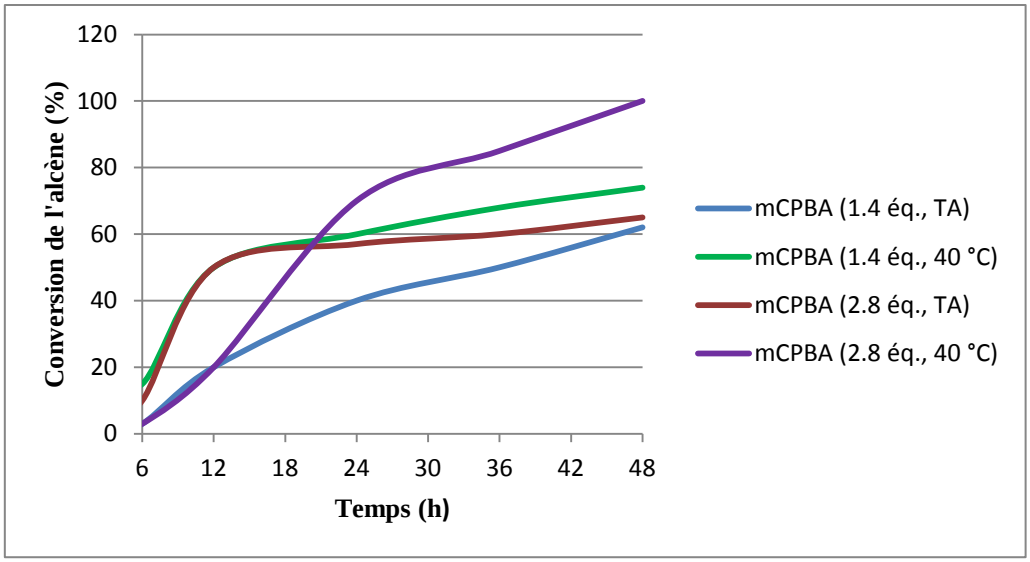


Figure 16 : Epoxydation du sel **2a** en présence de *m*CPBA

A partir de ces observations, nous retiendrons qu'il est nécessaire de trouver un bon équilibre entre l'efficacité de l'agent oxydant et la stabilité de l'époxyde vis-à-vis des conditions opératoires et du sous-produit (non inerte) de la réaction.

3.3. Conclusion : Ouverture de la méthodologie

Ainsi, le DMDO est l'oxydant qui répond à l'ensemble des critères recherchés, il s'est révélé être le plus intéressant pour l'époxydation des sels. En effet, la réaction a lieu à température ambiante dans un temps relativement court avec une quantité d'oxydant légèrement sur-stœchiométrique contrairement au *m*CPBA. De plus, comparé au TFPAA, celui-ci est aisément préparé et peut-être conservé à -20 °C. De plus, il génère au cours de l'oxydation un sous-produit inerte (acétone) et particulièrement volatil, ce qui est un réel avantage. Cet oxydant a conduit à des produits purs avec de très bons rendements (> 80 %) ce qui permet d'envisager la synthèse de sels polyfonctionnels plus complexes. Par conséquent, le DMDO sera utilisé comme oxydant pour la suite du projet ainsi que le *m*CPBA en tant que référence pour des raisons purement pratiques.

4. Synthèse des sels porteurs de deux fonctions époxydes

Compte tenu des résultats présentés ci-dessus, cette méthodologie a été appliquée à la synthèse de sels inédits présentant un squelette aryl- ou benzylimidazolium et porteurs de deux fonctions époxydes plus propices à la polymérisation.

4.1. Synthèse de sels diépoxydes symétriques

Initialement, un imidazolium (**Schéma 66a**) et un pyrrolidinium (**Schéma 66b**), fonctionnalisés de part et d'autre par des époxydes terminaux, ont été synthétisés à partir de protocoles décrits par Mc Danel et al.[138,186] Ces sels présentent une base intéressante puisqu'ils ne possèdent pas de fonctionnalisation et ils ne comportent que des chaines aliphatiques flexibles. Quelques

[186] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Barton, J. A.; Gin, D. L.; Noble R. D. Effects of Monomer Structure on Curing Behavior, CO2 Solubility, and Gas Permeability of Ionic Liquid-Based Epoxy-Amine Resins and Ion-gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4396−4406. DOI: 10.1021/ie5035122.

modifications des conditions opératoires ont toutefois été nécessaires dans le but d'obtenir des réactions complètes et de bénéficier de produits purs avec de meilleurs rendements (**Schéma 66**).

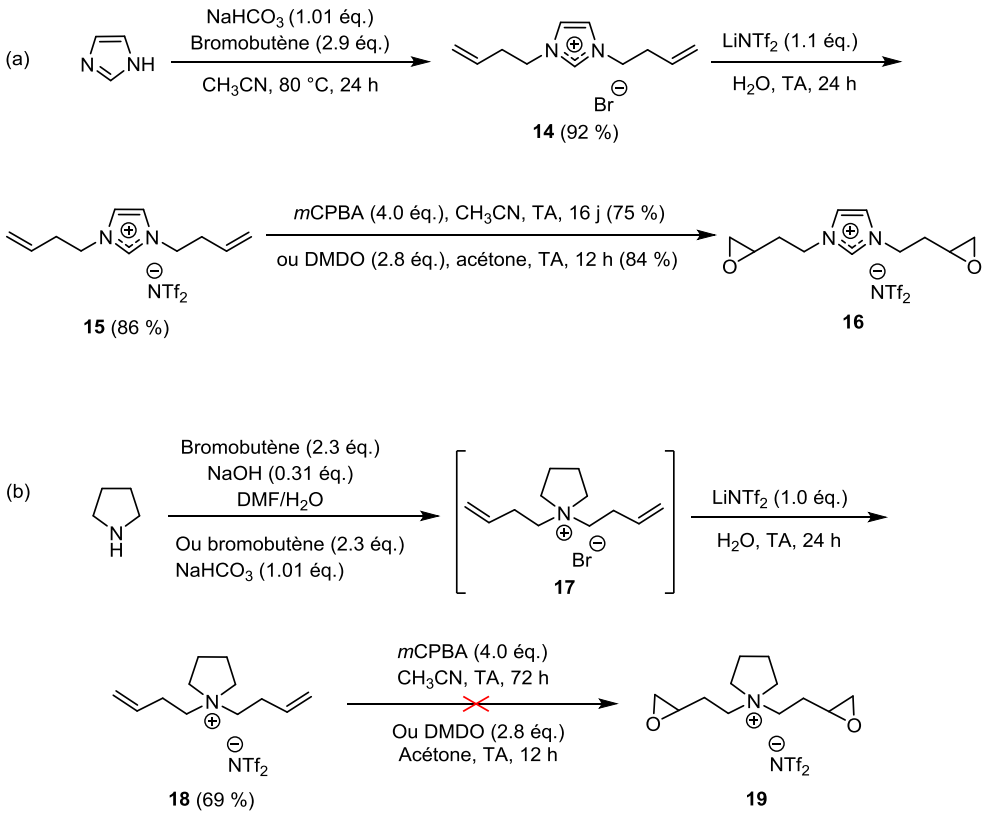


Schéma 66 : Synthèses des sels diépoxydes imidazolium (a) et pyrrolidinium (b) aux chaînes flexibles

Le diépoxyde imidazolium **16** est préparé en 3 étapes à partir de l'imidazole (**Schéma 66a**). Le sel **14** a été obtenu avec un excellent rendement de 92 % à la suite d'une double *N*-akylation avec 2.8 équivalents de 4-bromo-1-butène. La métathèse anionique a ensuite été effectuée menant au sel **15** après extraction au dichlorométhane et lavage à l'eau de la phase organique. L'oxydation des alcènes en présence de *m*CPBA ou DMDO amène au produit **16** avec des rendements satisfaisants.

En revanche, la synthèse du pyrrolidinium **19** (**Schéma 66b**) s'est montrée relativement délicate et nettement plus difficile que celle de l'imidazolium. La première étape de sa synthèse consiste à une double alkylation en présence de soude dans un mélange eau-DMF à l'aide de 2.3 équivalents de 4-bromo-1-butène pour former l'intermédiaire **17** non isolé pur. La métathèse d'anion a néanmoins conduit à un sel pur **18** avec un rendement de 69 % après traitement. L'oxydation par le *m*CPBA n'a pas permis une conversion totale puisque de l'alcène a été observé sur l'analyse RMN ^{1}H. Avec l'utilisation de DMDO, le produit subit une dégradation au cours de la réaction ne permettant pas d'obtenir le diépoxyde **19**.

Le sel **16** a été caractérisé par analyses thermiques. L'ATG (**Figure 17a**) a montré une bonne stabilité du sel avec des pertes de masse de seulement 5 % à 300 °C et 22 % à 400 °C et un pic de dégradation maximum observé à 456 °C. A partir de la courbe DSC (**Figure 17b**), une très basse température de transition vitreuse a été déterminée à -70 °C.

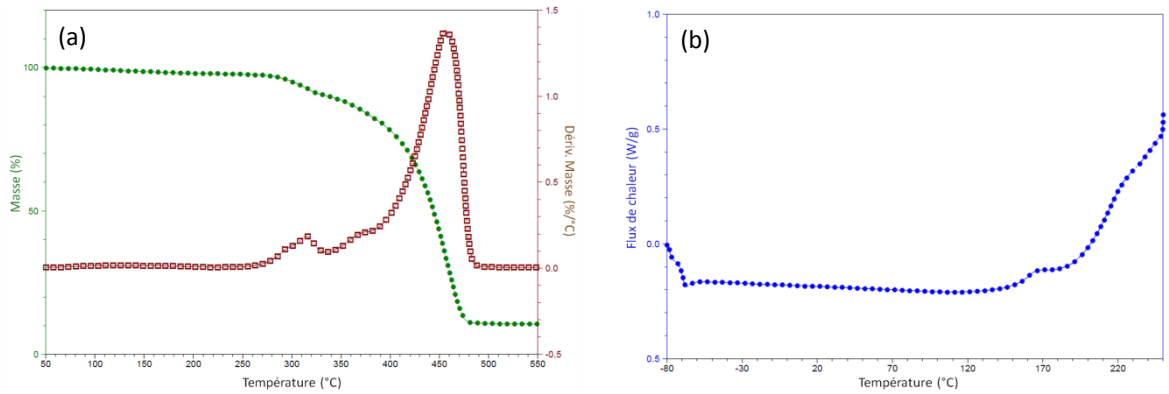


Figure 17 : Courbes ATG et DATG (a) et thermogramme DSC (b) du sel imidazolium **16**

Ainsi, le sel **15** est plus simple à époxyder comparé au sel **18**, ce qui conforte notre choix d'utiliser le cation imidazolium pour l'accès à des monomères porteurs de deux fonctions époxydes. Le diépoxyde **16** a d'ailleurs montré une bonne pureté et stabilité thermique confirmées par les analyses ATG et DSC, ce qui constitue une base sur laquelle nous pourrons nous appuyer pour la suite de cette étude.

4.2. Présentation des cibles

Le projet s'est donc intéressé à la synthèse d'imidazoliums polyfonctionnels comme nouveau monomères ioniques porteurs d'époxydes. La synthèse de ces sels représente un véritable enjeu dans l'objectif de développer des réseaux époxy ioniques inédits avec de nombreuses applications potentielles. Dans cette nouvelle étude, plusieurs squelettes ont été envisagés (**Figure 18**) afin de mettre en évidence l'intérêt d'incorporer un (ou deux) groupement aromatique et/ou d'ajouter des fonctions éther ou ester dans le but d'améliorer les propriétés finales des sels.[182] L'influence d'un ou deux cycles aromatiques en lien direct (n = 0) ou indirect (n = 1) avec le noyau imidazolium et de bras « espaceurs » (m, l = 0, 1, 2) avec les fonctions époxydes sera également étudiée.[187]

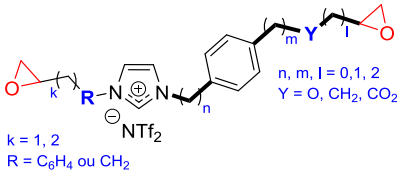


Figure 18 : Structure des différents sels ciblés

A partir de cette représentation générale des sels, nous allons maintenant développer la synthèse des différents monomères.

4.3. Synthèses de sels avec un squelette carboné

4.3.1. Synthèse d'un sel aryl-imidazolium porteur de chaînes aliphatiques

Dans un premier temps, nous avons synthétisé un sel avec une structure relativement « simple » sans fonctionnalités en dehors des deux époxydes. La synthèse de ce sel **25** présentant un

[187] Chardin, C.; Rouden, J.; Livi, S.; Baudoux, J. 3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-{4-[(2-oxiran-2-yl)ethoxy]benzyl}imidazolium bis(Trifluoromethane)sulfonimide. *Molbank* **2018**, *2018*, M974. DOI: 10.3390/M974.

cœur imidazolium directement relié à un noyau aromatique a été réalisée suivant la séquence ci-dessous (**Schéma 67**).

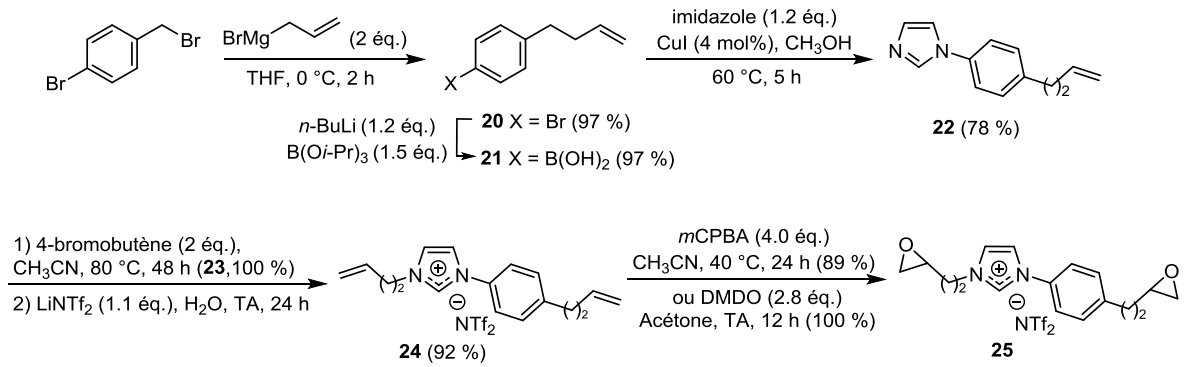


Schéma 67 : Synthèse du sel imidazolium diépoxyde **25**

La première étape de cette synthèse nécessite l'utilisation d'un organomagnésien[188] pour obtenir l'aromatique **20** à partir du bromure de 4-bromobenzyle.[189] Celui-ci est ensuite transformé en acide boronique **21**[190] afin d'être engagé dans un couplage de Chan-Lam catalysé au cuivre avec de l'imidazole.[61] Dans cette réaction, l'hétérocycle **22** est préparé avec un rendement de 78 % avant d'être alkylé à l'aide de 4-bromo-1-butène.[170] L'anion bromure est échangé par l'anion NTf_2^- par l'intermédiaire d'une métathèse d'anion. Le composé **24** est obtenu avec un rendement de 92 % pour ces deux dernières étapes. L'époxydation peut ensuite être réalisée avec un excès de *m*CPBA (4 équivalents) ou avec du DMDO (2.8 équivalents) permettant d'obtenir le sel diépoxyde **25** avec un rendement global de 68 %. L'avantage de cette séquence est de permettre l'accès à d'autres monomères. Ainsi, nous avons réalisé la synthèse d'un sel bis-imidazolium.

4.3.2. Synthèse d'un sel bis-imidazolium

Afin d'étudier l'influence d'un deuxième cation sur les propriétés finales du poly(liquides ioniques), la synthèse d'un sel bis-imidazolium est très facile à réaliser à partir de la séquence précédente. Ce nouveau monomère ne possède toujours pas de fonctionnalités en dehors des époxydes (**Schéma 68**).

[188] Bigi, M. A.; White, M. C. Terminal Olefins to Linear α,β-Unsaturated Ketones: Pd(II)/Hypervalent Iodine Co-catalyzed Wacker Oxidation–Dehydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7831-7834. DOI: 10.1021/ja402651q.

[189] Liu, R.; Lu, Z.-H.; Hu, X.-H.; Li, J.-L.; Yang, X.-J. Monocarboxylation and Intramolecular Coupling of Butenylated Arenes via Palladium-Catalyzed C-H Activation Process. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1489-1492. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b003376.

[190] Yu, Z. N.; Tu, H. L.; Wan, X. H.; Chen, X. F.; Zhou, Q. F. Synthesis and Properties of Liquid Crystalline 4,4"-Dialkoxy-2"-Methyl-P-Terphenyls. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *391*, 41-55. DOI: 10.1080/15421400390193567.

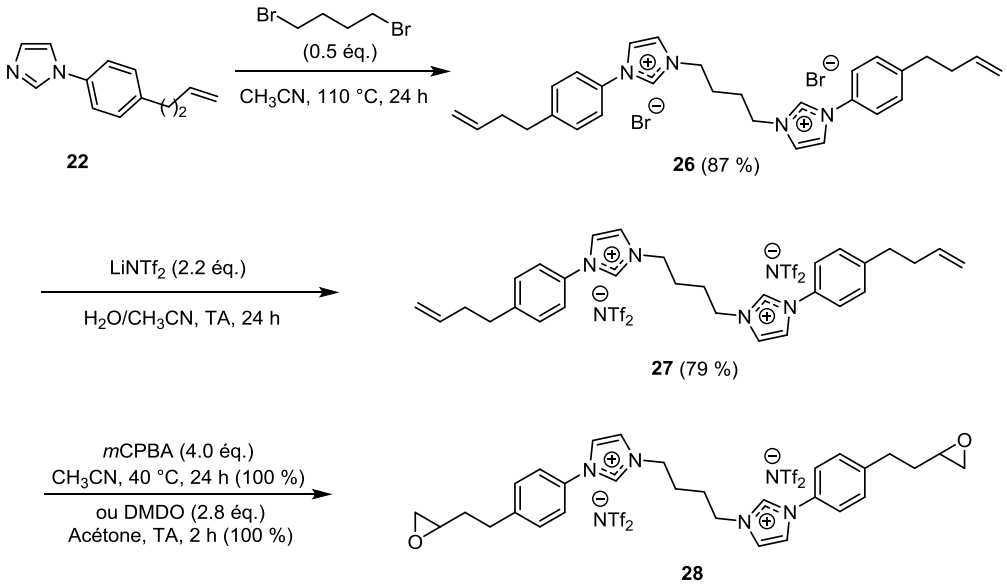


Schéma 68 : Synthèse du sel bis-imidazolium diépoxyde **28**

Le composé **22** issu de la synthèse précédente a été utilisé en présence de 1,4-dibromobutane (0.5 équivalents) pour conduire au sel **26** avec un rendement de 87 %. Une métathèse d'anion est ensuite réalisée pour former le sel **27** avant l'époxydation des deux alcènes par le *m*CPBA (4 équivalents) à 40 °C ou le DMDO (2.8 équivalents) à température ambiante menant au produit **28** avec un rendement quantitatif.

4.3.3. Synthèse d'un sel porteur d'une chaîne aliphatique plus longue

La longueur de la chaîne aliphatique est un paramètre qui a également été pris en considération avec la synthèse d'un sel plus flexible portant une chaîne aliphatique de 7 carbones. La séquence est similaire à celle réalisée pour synthétiser le sel **25** mais diffère par l'utilisation du 7-bromo-1-heptène à la place du 4-bromo-1-butène (**Schéma 69**).

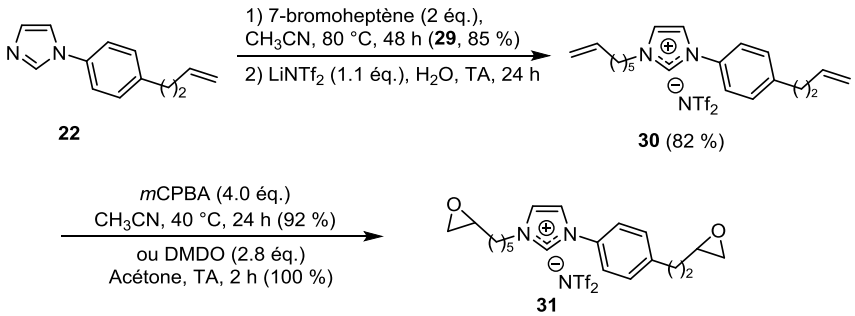


Schéma 69 : Synthèse du sel imidazolium diépoxyde **31**

Le produit **31** est obtenu en 3 étapes (alkylation, métathèse anionique puis oxydation) à partir de l'imidazole **22**. L'oxydation du sel **30** nécessite 4 équivalents de *m*CPBA ou 2.8 équivalents de DMDO pour conduire au monomère **31** avec un rendement global de 64 % à 70 %.

Par la suite, le sel **39** a été synthétisé à l'aide d'une séquence légèrement différente (**Schéma 70**). Ce nouveau sel présente une modification au niveau de l'aromatique qui arbore une substitution en *ortho* pour conduire à un diépoxyde « coudé ». Ce changement de position sur l'aromatique

apportera potentiellement un changement dans la réaction de polymérisation et donc sur les propriétés finales des poly(liquides ioniques).

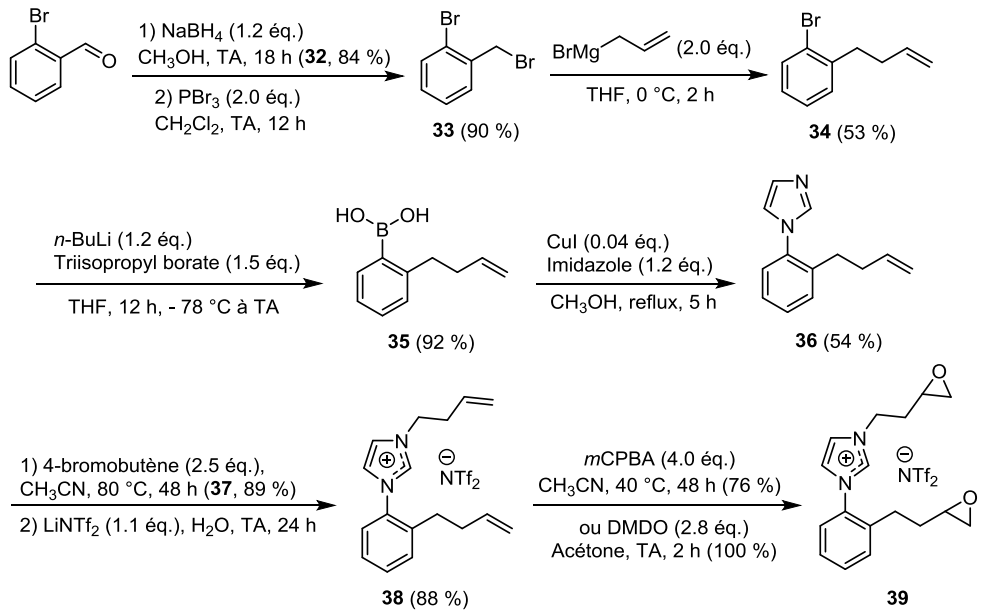


Schéma 70 : Synthèse du sel imidazolium diépoxyde **39**

La synthèse débute par une réduction du 2-bromobenzaldéhyde en présence de $NaBH_4$ dans le méthanol suivie par une bromation avec PBr_3 dans le dichlorométhane menant au composé bromé **33** avec un rendement de 76 % sur ces deux étapes. L'utilisation du bromure d'allylmagnésium[189] permet de préparer le produit **34** qui est transformé en acide boronique **35**. Celui-ci est engagé directement dans le couplage de Chan-Lam avec l'imidazole. Finalement, les étapes classiques d'alkylation et de métathèse d'anion sont réalisées pour former le sel **38.** La réaction d'oxydation en présence de 4 équivalents de *m*CPBA ou de 2.8 équivalents de DMDO conduit au produit **39** avec un rendement respectif de 76 % et 100 %.

4.3.4. Analyse du comportement thermique des sels 25, 28, 31 et 39

Ces nouveaux sels **25**, **28**, **31** et **39** ont été analysés par ATG et DSC avec la même méthode que pour les sels monoépoxydes précédents.

Les courbes ATG et leurs dérivées (**Figure 19a**) ont mis en évidence d'excellentes stabilités thermiques. Effectivement, pour chacun des sels, une perte de masse n'est apparente qu'à partir de 300 °C et un premier pic de dégradation apparaît vers 320 °C. Les températures de dégradation maximum sont étendues sur une zone allant de 440 °C à 475 °C. La présence d'un second cation imidazolium dans la structure du sel permet une légère amélioration de la stabilité thermique puisque le sel **28** présente la plus haute température de dégradation maximum à 473 °C. En revanche, la fonctionnalisation de l'aromatique en *ortho* diminue la stabilité du sel **39** puisque les deux pics de dégradation apparaissent à des températures plus faibles (316 °C et 444 °C) que celles des autres diépoxydes (324-360 °C et 463-473 °C).

De plus, les courbes DSC (**Figure 19b**) ont révélé des températures de transition vitreuse identiques pour les sels **25** et **31** égales à -46 °C. Celle du sel **39** est légèrement supérieure avec une valeur de -42 °C. En revanche, celle du sel bis-imidazolium **28** est nettement plus haute puisqu'elle s'élève à -10 °C.

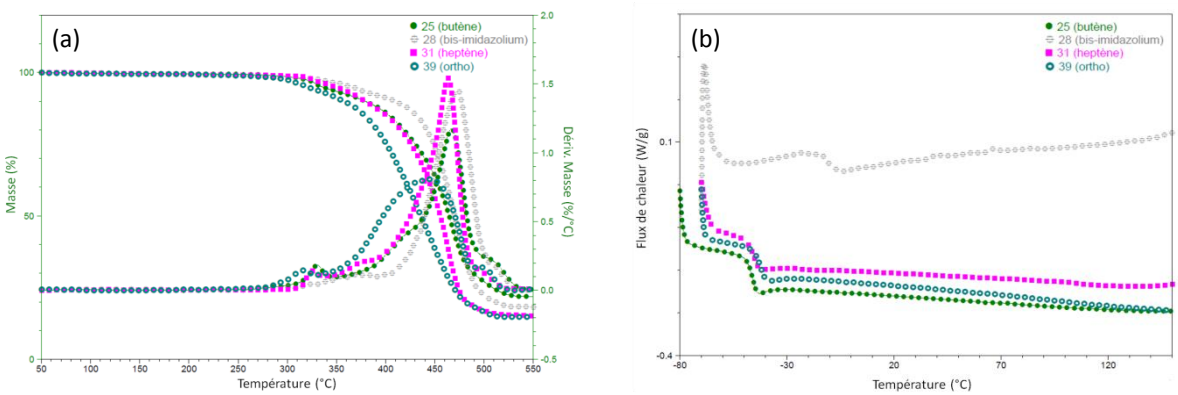


Figure 19 : Courbes ATG avec DATG (a) et DSC (1er cycle) (b) des sels **25**, **28**, **31** et **39**.

Pour rappel, nous avons observé une perte de masse du sel **7a** (monoépoxyde phénylimidazolium) et du sel **16** (diépoxyde aux chaînes flexibles) également à des températures supérieures à 300 °C. Leur zone de dégradation maximale (> 400 °C) est aussi semblable à celles de ces sels diépoxydes. Ainsi, le passage d'un époxyde (sel **7a**) à deux époxydes ne perturbe pas la stabilité du sel. La valeur des Tgs ayant été déterminées à -43 °C pour le sel **7a** et -70 °C pour le sel **16**, la présence de l'enchaînement imidazolium-aryle dans la structure du sel permet une nette augmentation de sa Tg. En effet, la présence d'un noyau aromatique apporte de la rigidité au monomère et en même temps diminue la mobilité.

4.4. Accès à des sels diépoxydes fonctionnalisés

Après avoir synthétisé des *N*-arylimidazoliums porteurs de deux fonctions époxydes avec des structures « hydrocarbonées », la synthèse et l'étude de nouveaux sels présentant des fonctions éther ou ester a été évaluée. En effet, ces fonctions peuvent intervenir sur les propriétés finales des sels. Nous avons également souhaité introduire un bras espaceur séparant la fonction (éther ou ester) de l'alcène puis entre l'aromatique et la fonction éther pour identifier les points importants au niveau du sel.

4.4.1. Synthèses de sels possédant une fonction éther

Pour débuter cette nouvelle étude, un groupement électrodonneur oxygéné (éther) directement relié à l'aryl-imidazolium a tout d'abord été envisagé. L'électronégativité de cet hétéroatome pouvant influencer l'ultime étape d'époxydation, cette partie s'est consacrée à la synthèse des sels **45a** et **45b** qui possèdent un bras espaceur de 1 ou 2 carbones entre l'époxyde et l'atome d'oxygène (**Schéma 71**). Une nouvelle fois, une séquence efficace et parfaitement reproductible a été mise en place pour permettre une synthèse possible sur plusieurs grammes.

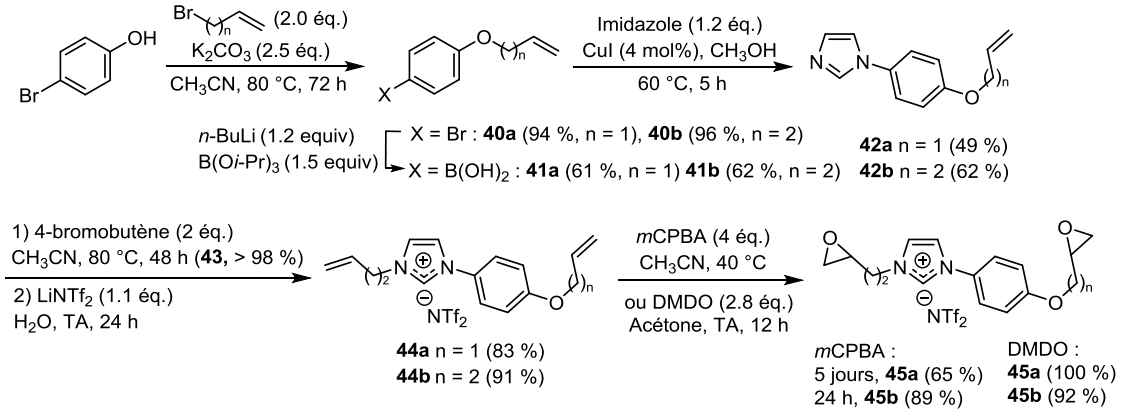


Schéma 71 : Synthèses des sels imidazolium diépoxydes **45a-b**

Pour accéder aux époxydes **45a** et **45b**, la séquence débute par l'alkylation du 4-bromophénol à l'aide du bromure d'allyle ou du 4-bromo-1-butène. Dans les deux cas, l'éther **40** est transformé en acide boronique **41** afin de réaliser le couplage de Chan-Lam[20] et ainsi obtenir l'imidazole **42** avec un rendement plus faible de 49 % lorsque n = 1 par rapport à celui avec n = 2 qui est de 62 %. Pour les deux sels **42**, l'étape de quaternarisation est réalisée avec le même réactif (4-bromo-1-butène) pour finir sur la métathèse anionique avec $LiNTf_2$. L'oxydation des sels **44a** et **44b** conduit au composé **45a** et **45b** avec un excellent rendement lors de l'utilisation du DMDO (2.8 équivalents). A l'inverse, le *m*CPBA montre une certaine limitation lorsque l'alcène est moins réactif. En effet, il est possible d'observer une disparition complète de l'alcène en RMN ^1H au bout de 5 jours à 40 °C pour le sel **44a** (n = 1) et de 24 h à 40 °C pour le sel **44b** (n = 2) en présence de 4 équivalents de *m*CPBA.

Les courbes obtenues de l'ATG (**Figure 20a**) des sels **45a-b** ont permis de montrer une stabilité thermique similaire à celles des sels monoépoxyde **7** et diépoxydes **25**, **31** et **39**. Une perte de masse est également constatée à partir de 300 °C avec un pic de dégradation maximum observé à 443 °C et 438 °C respectivement pour les sels **45a** et **45b**. Néanmoins, un bras espaceur d'un carbone diminue légèrement la stabilité du sel avec une perte de masse plus rapide et une dégradation qui débute à plus basse température. Ce résultat est à prendre en considération, il nous conduit à abandonner le bras espaceur le plus court pour la 2ème partie du projet.

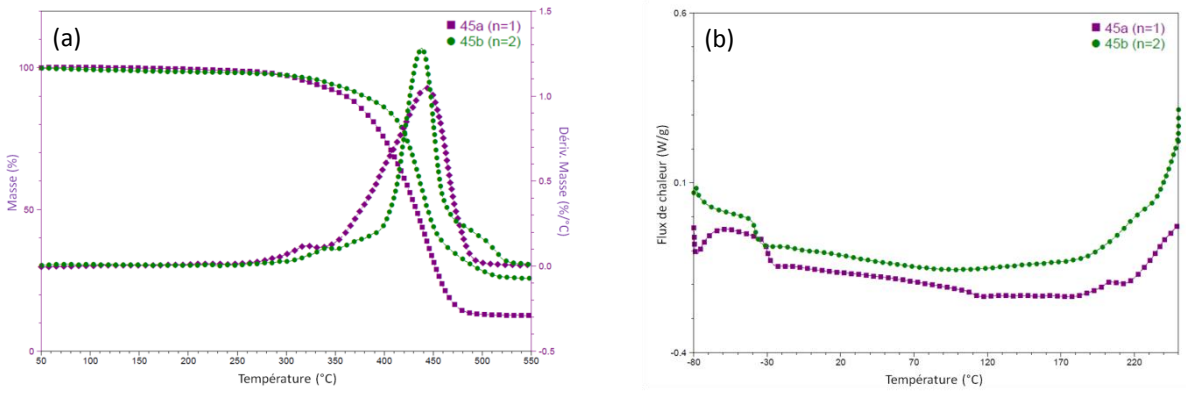


Figure 20 : Courbes ATG avec DATG (a) et DSC (1er cycle) (b) des sels **45a** et **45b**

Concernant l'analyse DSC (**Figure 20b**), la présence d'une fonction éther entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse par rapport au sel **25** (sans fonction oxygénée) dont la Tg était de -46 °C. Pour le sel **45a** (n = 1), la Tg est nettement plus élevée à -30 °C et pour le sel **45b** (n = 2), elle est de -38 °C, une valeur qui reste assez proche de celle du diépoxyde **25**.

Ainsi, la présence d'une fonction éther n'engendre pas de réelle influence sur le comportement thermique des aryl-imidazoliums.

4.4.2. Synthèse d'un sel avec une fonction ester

L'insertion d'un groupement électroattracteur directement lié à l'aryl-imidazolium a été l'objectif suivant. Pour cela, la synthèse d'un sel présentant un ester a été réalisée (**Schéma 72**).

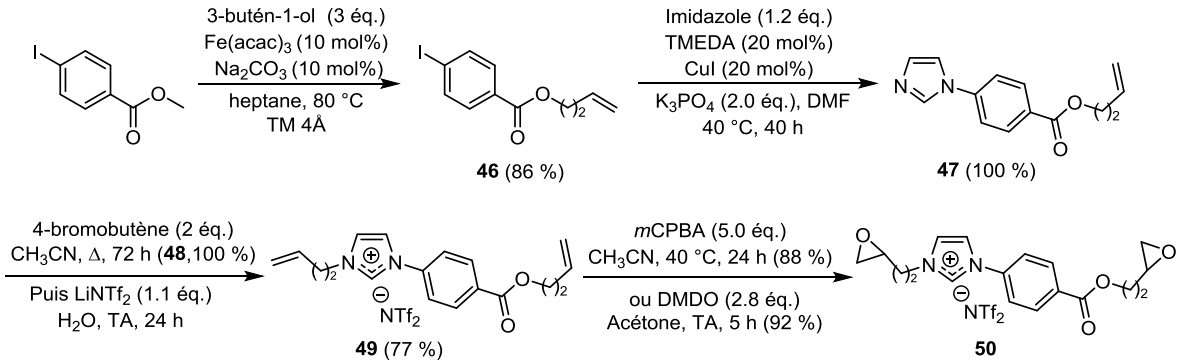


Schéma 72 : Synthèse du sel imidazolium diépoxyde **50**

La première étape consiste à réaliser la transestérification[191] du 4-iodobenzoate de méthyle commercial par le 3-butén-1-ol en présence d'un catalyseur de Fe (III) pour conduire au composé **46** avec un rendement de 86 %. Le couplage direct de l'ester **46** avec l'imidazole[39] conduit quantitativement au produit **47**. Celui-ci est quaternarisé par le 4-bromo-1-butène avant de réaliser la métathèse anionique avec $LiNTf_2$ pour donner l'alcène **49**. Cette séquence se termine par l'oxydation du sel **49** en présence d'un large excès de *m*CPBA (5 équivalents) nécessaire pour une conversion complète de l'alcène en époxyde en 24 h à 40 °C. Une quantité nettement moins importante d'oxydant est possible par l'utilisation du DMDO (2.8 équivalents), celui-ci mène au produit **50** en seulement 5 h à température ambiante. Cette synthèse est effectuée en 5 étapes avec un rendement global de 61 %.

L'analyse ATG du sel **50** a permis de mettre en évidence l'influence de la fonction ester. En effet, celle-ci diminue la stabilité du sel puisque la courbe ATG (**Figure 21a**) a montré une perte de masse à plus faible température dès 100 °C. Plusieurs pics de dégradation ont été observés à 125 °C et aux alentours de 400 °C d'après la courbe dérivée. Ces observations démontrent que la présence d'un groupement électro-attracteur tel qu'un ester directement relié à l'aryl-imidazolium n'est pas une voie intéressante à poursuivre dans la suite de cette étude. Nous noterons également que la synthèse de ce sel est plus délicate, ce qui limite clairement son intérêt.

[191] Weng S.-S.; Ke, C.-S.; Chen, F.-K.; Lyu, Y.-F; Lin, G.-Y. Transesterification catalyzed by iron(III) β-diketonate species. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1640-1648. DOI: 10.1016/j.tet.2011.01.009.

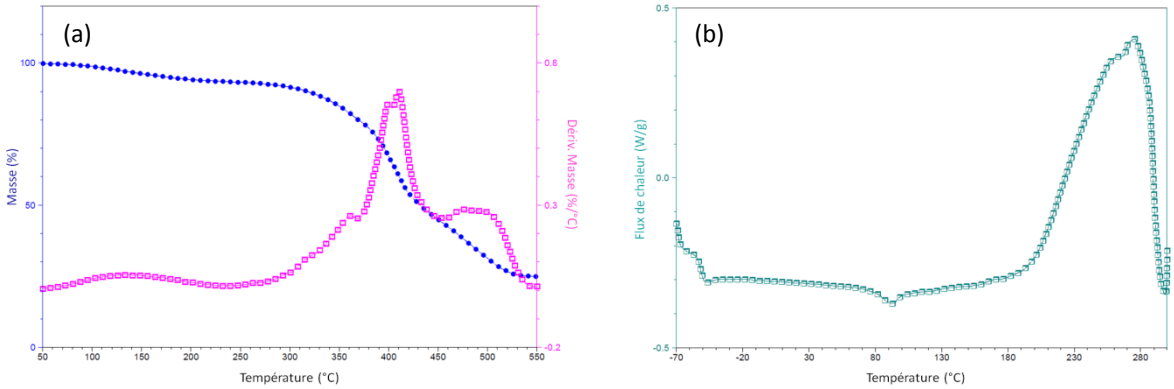


Figure 21 : Courbes ATG avec DATG (a) et DSC (1er cycle) (b) du sel **50**

Malgré les points faibles de ce sel que nous avons détecté notamment par l'analyse ATG, sa température de transition vitreuse est plus basse par rapport aux sels diépoxydes **25** (Tg = -46 °C) et **45b** (Tg = -38 °C) avec une valeur de -52 °C déterminée à partir de la courbe DSC (**Figure 21b**).

4.4.3. Synthèse d'un sel avec un bras espaceur entre l'aromatique et une fonction oxygénée

Afin de compléter l'étude autour de l'influence de la fonction (éther, ester) sur les propriétés physico-chimiques des sels avant et après polymérisation, la synthèse du sel **56** avec une fonction éther non lié directement à l'aryl-imidazolium a été effectuée à partir de l'alcool 4-iodobenzylique (**Schéma 73**).

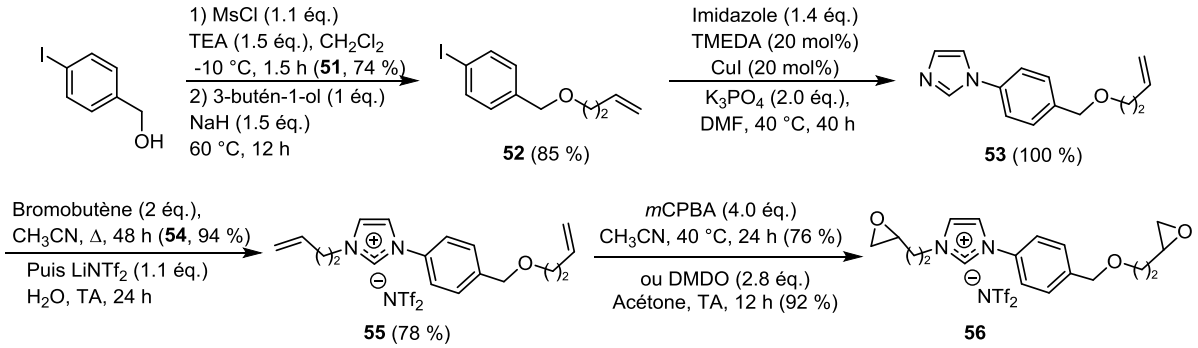


Schéma 73 : Synthèse du sel imidazolium diépoxyde **56**

La séquence débute par la synthèse du mésylate[192] **51** qui permet d'introduire la partie butène par alkylation à l'aide du 3-butén-1-ol.[170] Le choix de cet alcool est en accord avec nos résultats précédents qui démontraient qu'un bras espaceur de deux carbones est plus favorable pour l'étape d'oxydation de l'alcène. Le couplage du composé iodé **52** avec l'imidazole conduit au produit **53** avec un rendement quantitatif. La quaternarisation suivie de la métathèse anionique mènent au sel **55** avec un rendement de 73 % sur ces deux étapes. De nouveau, l'oxydation par le DMDO (2.8 équivalents) en 12 h à température ambiante s'est montrée plus performante conduisant au produit **56** avec un excellent rendement de 92 %. A l'inverse, le sel **55** est oxydé par le *m*CPBA (4 équivalents) en 24 h à 40 °C amenant à un rendement nettement plus faible du produit **56** et égale à 76 %. Le meilleur rendement global de cette séquence réalisée en 6 étapes est de 42 %.

[192] Cahiez, G.; Gager, O.; Moyeux, A.; Delacroix, T. Efficient Procedures to Prepare Primary and Secondary Alkyl Halides from Alkanols *via* the Corresponding Sulfonates under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1519-1528. DOI: 10.1002/adsc.201100736.

L'analyse ATG du sel **56** (**Figure 22a**) a montré une bonne stabilité de ce sel avec une faible perte de masse de 3 % à 300 °C tout comme le sel éther **45b** (n = 2). Le pic de dégradation maximum est observé à plus haute température (462 °C) mais est nettement plus élargie que celui du sel **45b**. Une première dégradation est d'ailleurs constatée aux alentours de 300 °C.

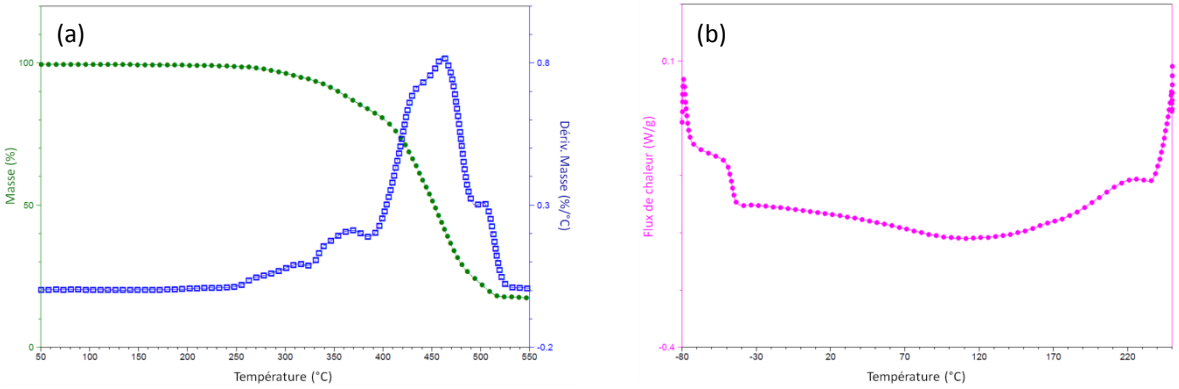


Figure 22 : Courbes ATG avec DATG (a) et DSC (1er cycle) (b) du sel **56**

A partir de la courbe de l'analyse DSC (**Figure 22b**), une faible température de transition vitreuse a été déterminée à -46 °C, identique à celle obtenue pour les sels **25** et **31** et relativement proche de celle du sel **45b** (Tg = -38 °C).

Ainsi, l'ajout d'un bras espaceur entre l'aromatique et la fonction oxygénée diminue légèrement la stabilité thermique du sel.

4.4.4 Synthèse d'un sel avec un bras espaceur entre le cœur ionique et l'aromatique

Afin de confirmer nos résultats précédents (voir **2.4.1.**), nous avons ajouté un bras espaceur d'un carbone entre l'aromatique et l'imidazolium. Par rapport au sel **45b** dont le cycle aromatique est directement relié à l'imidazolium, le rôle spécifique du bras « espaceur » sur les propriétés finales du sel sera évalué. De plus, ces composés avec un groupement benzylique peuvent être intéressant car ils ne nécessitent pas de réaction de couplage, une simple alkylation conduit à ces produits ce qui rend cette séquence synthétique complémentaire à des synthèses précédentes (**Schéma 74**).[187]

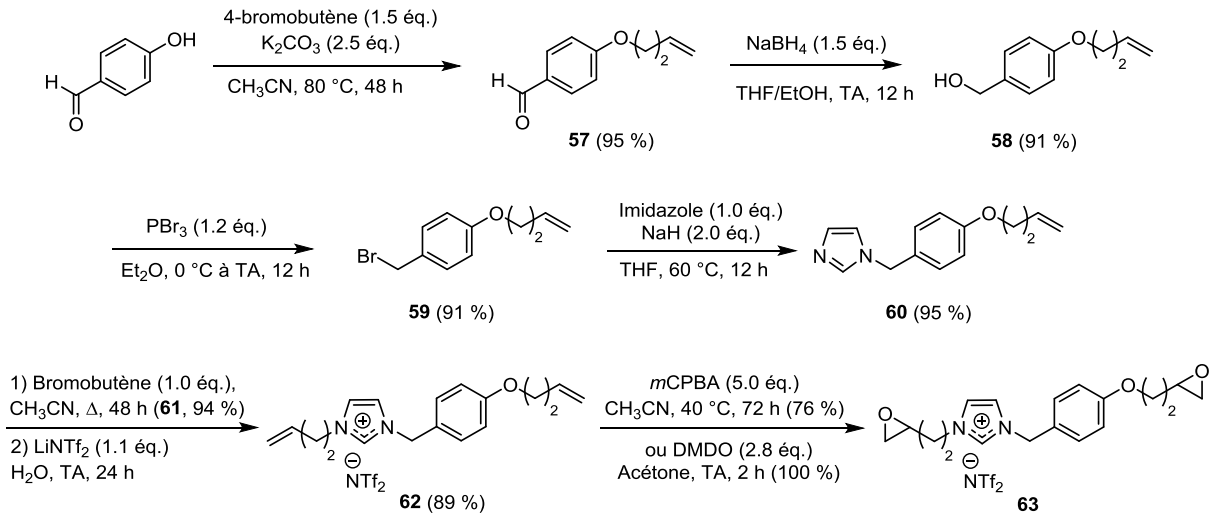


Schéma 74 : Synthèse du sel imidazolium diépoxyde **63**

A partir d'une synthèse déjà décrite,[170] la fonction alcool du 4-hydroxybenzaldéhyde est alkylée par le 4-bromo-1-butène en présence de K_2CO_3 et la fonction aldéhyde réduite en alcool par $NaBH_4$ avant une bromation par PBr_3 pour conduire au composé **59**. Puis, une substitution nucléophile par l'imidazole conduit au produit **60** avec un rendement de 95 %.[193] Après la quaternarisation et la métathèse anionique, le sel **62** peut finalement être oxydé. L'utilisation de 2.8 équivalents de DMDO permet d'obtenir quantitativement le diépoxyde en 2 h à température ambiante. A l'inverse, l'oxydation par le *m*CPBA nécessite un large excès du peracide (5 équivalents) pour conduire au sel **63** avec un plus faible rendement de 76 % en 72 h à 40 °C. Ainsi, ce nouveau diépoxyde **63** est obtenu après 7 étapes avec un rendement global de 63 % dans le meilleur des cas.

Un excellent comportement thermique du sel **63** a été montré par l'analyse ATG (**Figure 23a**) avec des pertes de masse relativement faibles à 300 °C (5 %) et 400 °C (20 %) avec une température de dégradation maximum à 440-453 °C. Ces résultats sont semblables à ceux du sel **45b**. Par conséquent, l'éloignement de l'aromatique du cœur ionique ne modifie pas significativement la stabilité thermique du sel.

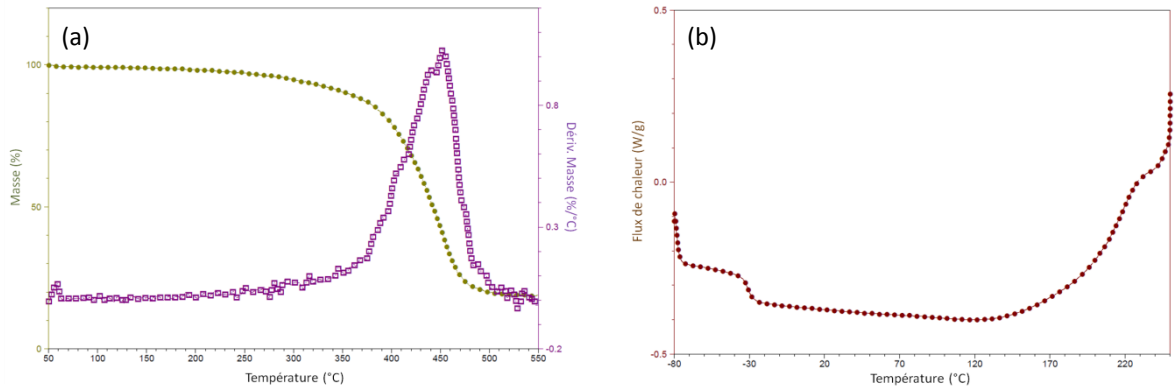


Figure 23 : Courbes ATG avec DATG (a) et DSC (1er cycle) (b) du sel **63**

Nous noterons également que l'analyse DSC (**Figure 23b**) a révélé une température de transition vitreuse de -31 °C durant le premier cycle de montée en température, relativement proche de celle du sel **45b** (Tg = -38 °C).

4.4.5. Synthèse d'un sel comportant deux groupements aromatiques

Les synthèses précédentes des sels **25** et **63** ont ouvert l'accès à des composés biaryles. En effet, des précurseurs synthétisés dans ces séquences ont permis la préparation d'un nouveau sel (**Schéma 75**) qui permettra d'étudier l'apport d'un deuxième noyau aromatique à la réaction de polymérisation et donc pour les propriétés finales des poly(liquides ioniques).

[193] Lee, H. M.; Lu, C. Y.; Chen, C. Y.; Chen, W. L.; Lin, H. C.; Chiu, P. L.; Cheng, P. Y. Palladium complexes with ethylene-bridged bis(N-heterocyclic carbene) for C-C coupling reactions. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5807-5825. DOI: 10.1016/j.tet.2004.04.070.

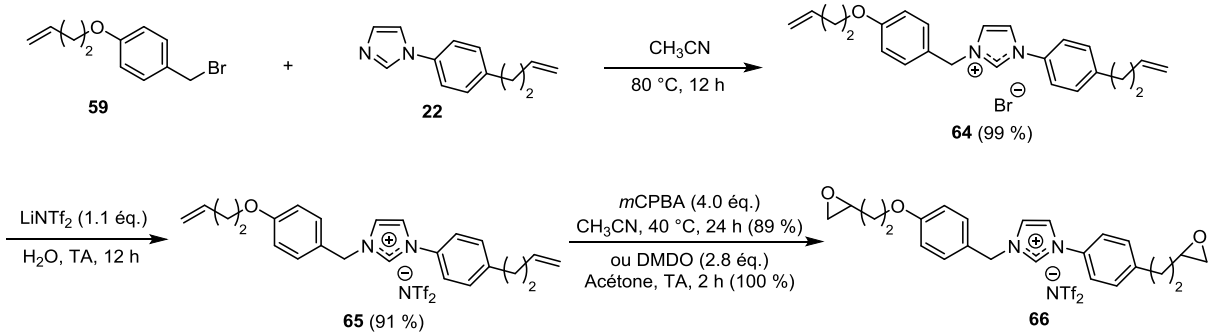


Schéma 75 : Synthèse du sel imidazolium diépoxyde **66**

A partir des composés **59** et **22**, le composé **64** a été préparé par substitution nucléophile avant de procéder à l'étape de métathèse anionique qui mène au sel **65** avec un rendement de 99 %. L'oxydation des alcènes est encore une fois nettement plus longue (24 h) en présence d'un excès de *m*CPBA (4 équivalents) à 40 °C qu'avec le DMDO (2.8 équivalents) dont la durée de réaction est de seulement 2 h à température ambiante. Le rendement global de cette synthèse est de 80 % sur ces 3 étapes lorsque l'oxydation est réalisée en présence de *m*CPBA et de 90 % avec le DMDO.

L'ajout d'un deuxième cycle aromatique adjacent au cœur ionique ne semble pas avoir d'influence sur la stabilité du sel **66** par rapport aux sels monoaryles **25** et **63**. En effet, des pertes de masse de 7 % à 300 °C et 23 % à 400 °C sont mesurées à partir des courbes de l'analyse ATG, similaires à celles des sels **25** et **63** (**Figure 24a**). De plus, un pic de dégradation maximum apparaît à 440 °C, et se situe dans la même zone que ces sels.

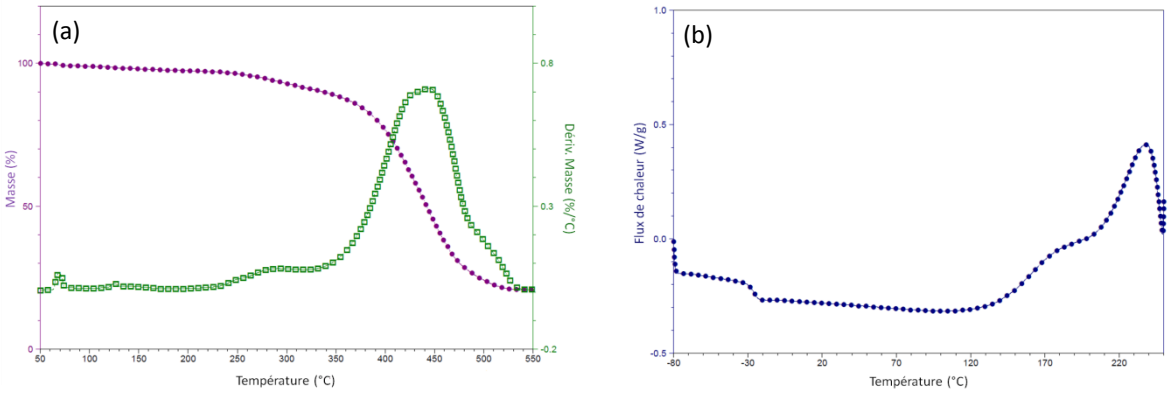


Figure 24 : Courbes ATG avec DATG (a) et DSC (1er cycle) (b) du sel **66**

La température de transition vitreuse observée sur la courbe DSC (**Figure 24b**) est légèrement plus haute pour ce nouveau sel avec une valeur de -26 °C. Pour les sels monoaryles **25** et **63**, des Tgs avaient été déterminées respectivement à -46 °C et à -31 °C. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la rigidité de l'architecture du monomère et la diminution de la mobilité.

5. Discussion et interprétation

L'ensemble des analyses ATG et DSC effectuées sur chacun des monomères diépoxydes synthétisés a permis de vérifier leur pureté et d'étudier l'influence de leur architecture en termes de stabilité thermique. Ainsi, les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau 4** regroupant les pertes

de masse à 300 °C et 400 °C, les températures de dégradation maximum ainsi que les températures de transition vitreuse.

Sels	Tg (°C)	T_{max} (°C)	Perte de masse	
			à 300 °C	à 400 °C
25	-46	421-470	1.5	13
28	-10	473	1.6	9.0
31	-46	463	1.1	15
39	-42	442	2.6	25
45a	-30	442	2.8	22
45b	-38	437-490	2.3	11
50	-52	399-409	8.5	25
56	-46	461-503	2.9	12
63	-31	453	5.1	20
66	-26	445	7.0	23

Tableau 4 : Récapitulatif des résultats des analyses ATG et DSC des diépoxydes aryl-imidazoliums

Dans l'ensemble, ces sels présentent une très bonne pureté avec des pertes de masse relativement négligeable au départ d'après les analyses ATG réalisées sur une gamme de températures allant de 30 °C à 600 °C (flux de chaleur de 10 °C.min^{-1} sous une atmosphère d'azote). Des pertes de masse inférieures à 10 % et 25 % sont respectivement constatées à 300 °C et 400 °C. Les températures de dégradation maximum sont supérieures à 400 °C, ce qui témoigne d'une grande stabilité thermique pour la plupart des sels. Cependant, d'autres pics de dégradation peuvent être observés à plus basse température pour certains d'entre eux tel que le sel **50** avec une fonction ester limitant ainsi son utilisation.

Durant la première montée en température de 10 °C.min^{-1} sous un flux d'azote à 50 mL.min^{-1}, les thermogrammes DSC ont montré que l'ensemble des monomères liquides ioniques possèdent des températures de transition vitreuse comprises entre -52 °C et -26 °C selon la fonctionnalisation du cation imidazolium. La présence de deux cycles aromatiques (sel **66**) provoque la Tg la plus haute de -26°C. Finalement, l'ajout d'un second cation imidazolium (sel **28**) entraîne une nouvelle augmentation de la Tg puisque celle-ci s'élève à -10 °C.

De plus, les sels **45a** et **45b** possédant un donneur d'électron (éther) sur l'aromatique présentent une plus haute température de transition vitreuse de -30 °C et -38 °C respectivement par rapport au sel **50** possédant un groupe accepteur d'électron (ester) dont la Tg est de -52 °C. Cependant, une dégradation plus importante a été observée avec la fonction ester débutant à 125 °C par l'apparition d'un premier pic sur la courbe dérivée de l'ATG. Des Tgs intermédiaires allant de -46 °C à -31 °C sont observées pour les sels **25**, **31**, **39**, **56** et **63.**

Finalement, ces résultats sont en accord avec les Tgs connues de monomères imidazolium avec des groupements vinyles[175] dont les valeurs sont situées entre -81 °C et -68 °C. De plus, la présence de pics exothermiques constatée lors de l'analyse DSC pour les différents sels organiques est significative de l'absence de température de fusion. Ce phénomène est communément décrit et rapporté dans la littérature des LIs.[194]

[194] Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954-964. DOI : 10.1021/je034261a.

6. Conclusion

La méthodologie d'époxydation mise en place auparavant sur des substrats modèles a ainsi été appliquée avec succès pour le développement de nouveaux imidazoliums polyfonctionnels et porteurs de deux fonctions époxydes. La synthèse des sels **25**, **39**, **45b** et **66** ont été aisément reproduites. Ce qui est intéressant car elles sont applicables à grande échelle sur plusieurs grammes (> 5 g) permettant de réaliser des études de polymérisation. Malgré leur fonctionnalité, les différents diépoxydes sont obtenus avec de très bons rendements. De plus, les analyses ATG et DSC ont confirmé une grande pureté et excellente stabilité thermique de ces sels. L'ensemble des résultats obtenus permettent donc d'envisager leur utilisation en tant que monomère ionique pour le développement de futurs polyélectrolytes.

7. Synthèse de sels symétriques par formation « one pot » du cycle imidazolium

7.1. Introduction

Comme nous l'avons démontré précédemment, la fonctionnalisation de l'hétérocycle imidazole par double substitution est une stratégie tout à fait envisageable et performante pour obtenir des sels diépoxydes. Selon les séquences que nous avons mises au point, il est possible de synthétiser des sels présentant deux chaines aliphatiques pas nécessairement de même longueur de part et d'autre du noyau imidazolium ou aryl-imidazolium. A partir de ces résultats, notre étude bibliographique a dévoilé que l'accès à des diaryl-imidazoliums (Ar-Im-Ar) est plus difficile par cette séquence puisque cela nécessiterait une arylation quaternarisante de l'imidazole (Voir **Chapitre I**). Ainsi, dans l'objectif d'obtenir des sels présentant deux groupements aromatiques directement reliés au noyau imidazolium, une stratégie "one pot" a été préférée.

Afin de proposer une séquence conduisant à des composés de type Ar-Im-Ar porteurs de deux époxydes, nous avons testé la synthèse de sels diacides bien connus dans la littérature pour vérifier l'efficacité et la reproductibilité de cette méthode.

7.2. Synthèses d'imidazoliums diaryles porteurs de fonctions acides

Dans un premier temps, la synthèse de l'imidazolium **68** a été reproduite à partir d'un protocole développé par Sen et al.[114] utilisant de l'acide 4-aminobenzoïque et une solution aqueuse à 30 % de glyoxal dans du méthanol avec une quantité catalytique d'acide formique. Un composé diimine intermédiaire **67** est alors formé avant d'être mis en présence de paraformaldéhyde dans un mélange d'acide chlorhydrique à 12 N et de dioxane pour conduire au sel attendu **68** avec un rendement de 75 % (**Schéma 76**).

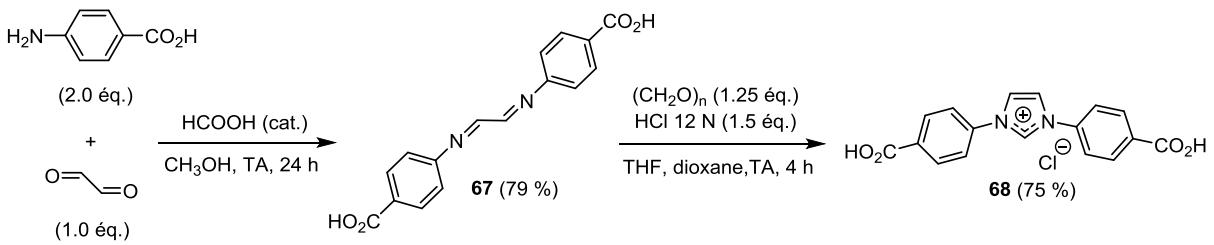


Schéma 76 : Synthèse du sel diacide **68**

Cette synthèse relativement simple et pratique s'est montrée reproductible et applicable sur une échelle de 10 grammes. Pouvant intervenir dans des protocoles de polymérisation, le sel **68** est actuellement utilisé à l'IMP pour un projet qui sort du cadre de cette thèse.

Par la suite, la préparation d'un sel présentant cette fois-ci quatre fonctions acides a été réalisée à partir d'un protocole également décrit par Sen et al.[115] La séquence est similaire à la précédente (**Schéma 77**) et diffère par l'utilisation de l'acide 5-aminoisophtalique comme réactif de départ.

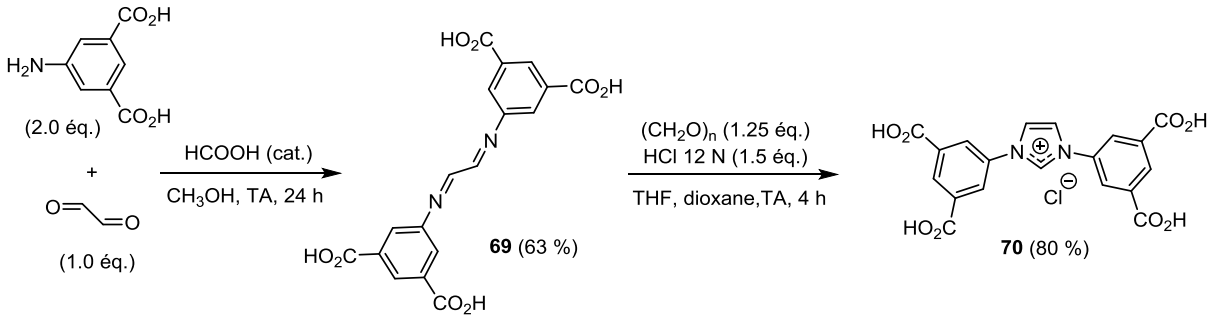


Schéma 77 : Synthèse du sel tétra-acide **70**

Malgré un rendement de 80 % obtenu dans le meilleur cas, l'acide 5-aminoisophtalique présente un inconvénient par rapport à l'acide 4-aminobenzoïque puisqu'il ne conduit pas à des résultats reproductibles après plusieurs tentatives. Ce résultat semble démontrer que cette séquence n'est pas applicable à toutes les amines.

Pour compléter ce travail préliminaire, ces deux sels ont ensuite été analysés par analyse thermogravimétrique afin de vérifier leur pureté et stabilité thermique (**Figure 25**).

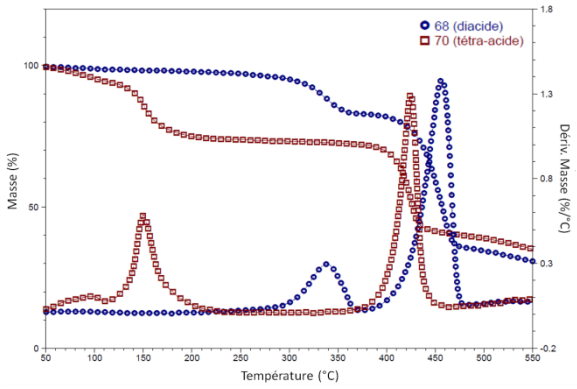


Figure 25 : Courbes ATG et DATG des sels **68** et **70**

Visiblement, le sel diacide présente une meilleure stabilité et pureté par rapport au sel tétra-acide dont une perte de masse de 15 % est constatée avant 150 °C. Deux pics de dégradation sont observés pour chacun des sels. Pour le tétra-acide, ces pics se situent à 149 °C et 425 °C alors qu'ils sont plus hauts pour le diacide avec des valeurs de 339 °C et 457 °C.

7.3. Synthèse d'un sel diaryle porteurs de deux fonctions ester

En s'appuyant sur la synthèse du diacide **68**, nous avons élaboré un nouveau sel diaryl-imidazolium à partir d'un ester aromatique qui va permettre d'introduire les alcènes qui seront oxydés en fin de séquence (**Schéma 78**).

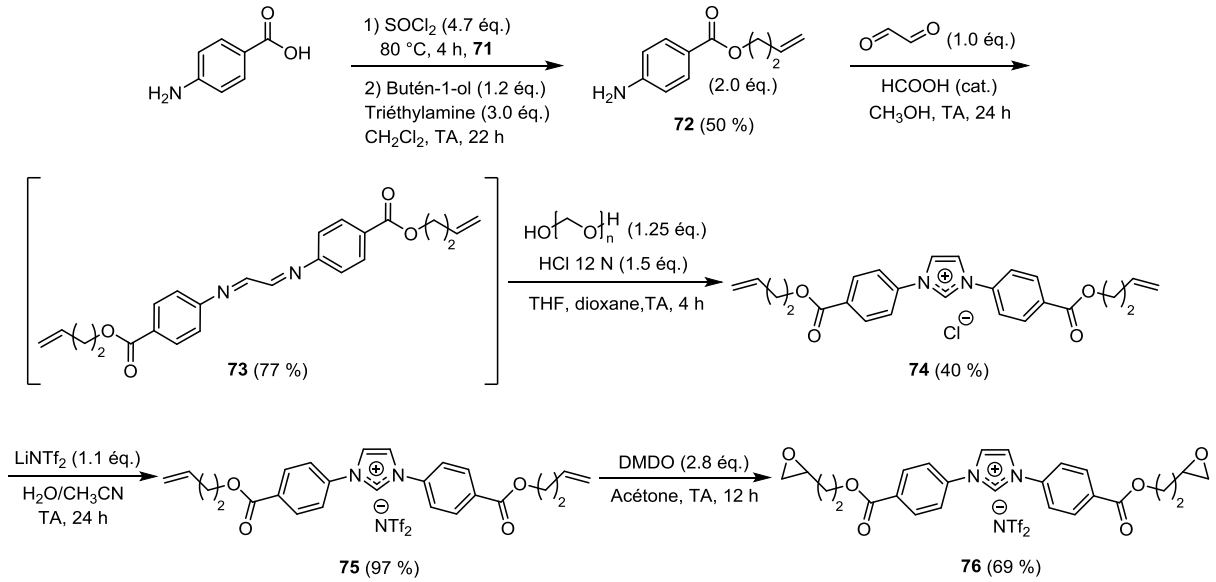


Schéma 78 : Synthèse du sel diaryl-imidazolium **76**

La création de l'hétérocycle imidazolium **76** a nécessité l'utilisation d'une amine primaire aromatique portant une chaîne insaturée. Pour cela, la première étape consiste à activer l'acide 4-aminobenzoïque avec un large excès de chlorure de thionyle. Les chlorures d'acides étant particulièrement sensibles à l'hydrolyse, l'addition de butén-1-ol (1.2 équivalent) est réalisée immédiatement après évaporation du chlorure de thionyle en excès dans le milieu. Le produit **72** est finalement obtenu avec un rendement de 50 %. Ainsi, la diimine **73** a été synthétisée à partir de l'amine **72** (2 équivalents), du glyoxal (1 équivalent) et d'un catalyseur, l'acide formique. La diimine **73** précipite dans le milieu au cours de la réaction, comme la diimine **67**. Ainsi, ce composé ne nécessite pas de modification du protocole par rapport à celui appliqué pour la synthèse du diacide **68**. Par conséquent, la diimine **73** est directement utilisée pour l'étape suivante consistant à former le sel **74** par l'ajout de paraformaldéhyde et d'acide chlorhydrique 12 N dans le dioxane. Le composé **74** est finalement isolé avec un rendement de 40 %. Comme pour les bromures d'imidazoliums, une métathèse de l'anion est effectuée avec 1,1 équivalent de $LiNTf_2$. Dans ce cas précis, la métathèse nécessite un mélange eau/acétonitrile et un chauffage à 70 °C pour solubiliser complètement le sel qui est partiellement soluble dans l'eau. Après 24 h de réaction à température ambiante, le produit **75** est obtenu avec un rendement de 97 % (**Figure 26a**). L'étape d'oxydation du sel **75** a nécessité l'utilisation de 2.8 équivalents de DMDO pour conduire au diépoxyde **76** pur avec un rendement de 69 % après 12 h de réaction (**Figure 26b**). Dans le cas d'une oxydation par le *m*CPBA (4.0 équivalents), une dégradation du produit oxydé a été observée dans le milieu réactionnel (**Figure 26c**).

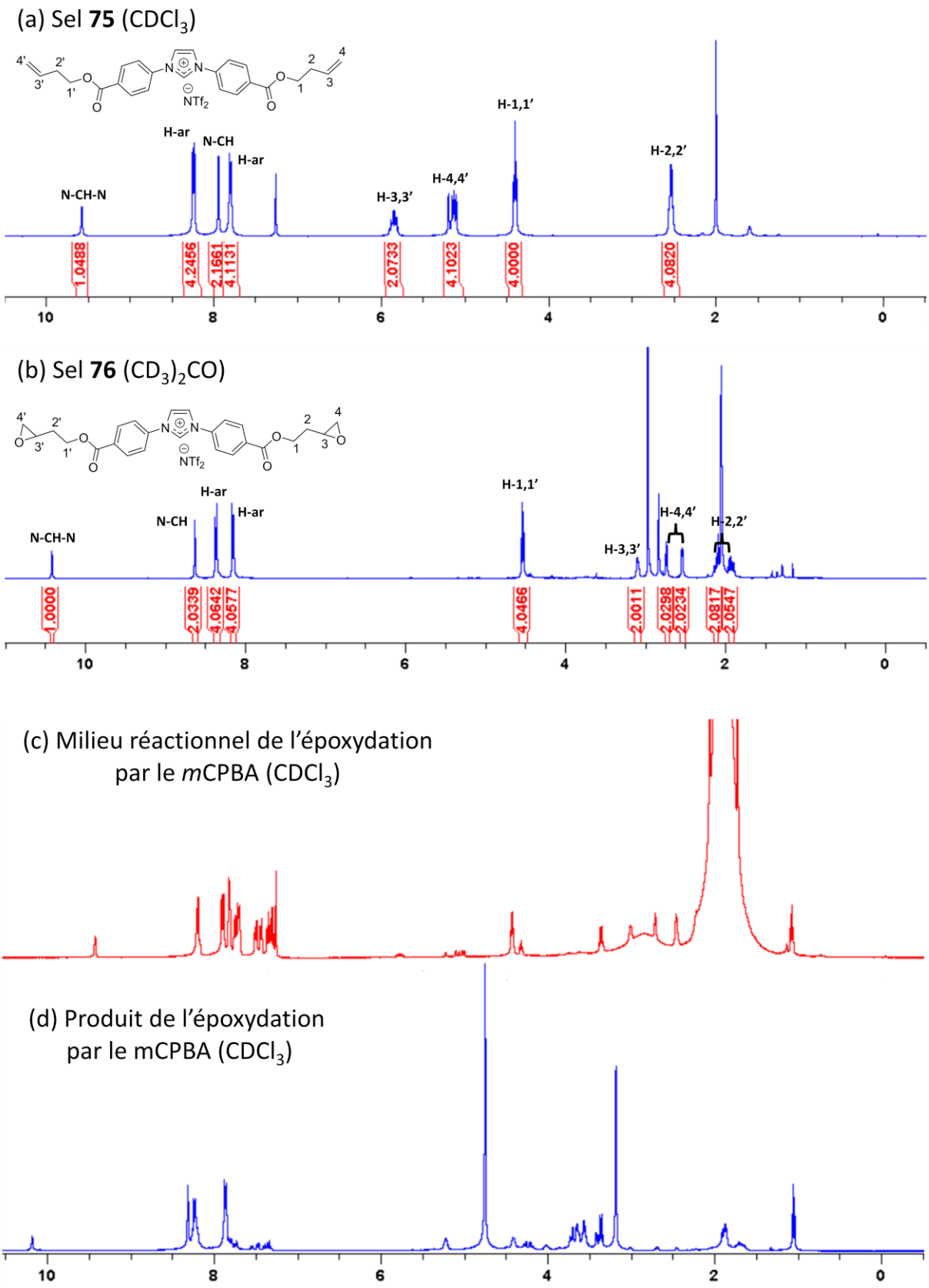


Figure 26 : Comparatif des spectres RMN ^{1}H de l'époxydation du sel **75** (a) par le DMDO (b) et le *m*CPBA (c-d)

L'évaporation du solvant puis l'élimination par lavage à l'éther de l'excès de *m*CPBA et de l'acide 3-chlorobenzoïque mène à un mélange de produits qu'il est difficile de caractériser par RMN ^{1}H (**Figure 26d**). Après analyse en spectrométrie de masse (**Figure 27**), un produit d'hydrolyse des deux époxydes a été détecté.

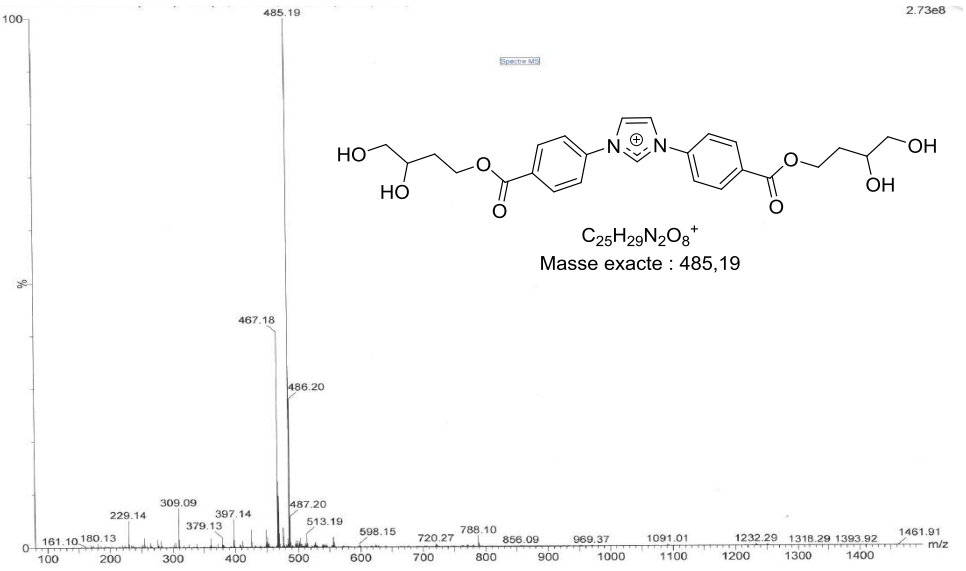


Figure 27 : Structure du cation obtenu après époxydation par le *m*CPBA à partir de son analyse en spectrométrie de masse

L'ouverture des époxydes a probablement été facilitée par l'acide 3-chlorobenzoïque présent dans le milieu réactionnel. Ainsi, ce résultat montre que le *m*CPBA n'est pas performant pour l'oxydation de ce type de sels.

L'ATG du sel **76** a montré que celui-ci est nettement moins stable que l'ensemble des imidazoliums fonctionnalisés présentés précédemment (**Figure 28a**). Des pertes de masse relativement importantes ont été observées s'élevant à 13 % à 300 °C et 30 % à 400 °C. Le diépoxyde mono-aryle **50** présentant une fonction ester avait également montré une perte de masse dès 100 °C (8.5 % à 300 °C et 25 % à 400 °C) avec un premier pic de dégradation à 125 °C et une dégradation maximum à 400 °C. Dans le cas du sel **76**, de nombreux pics de dégradation sont constatés et s'étendent de 125 °C à 500 °C. Ce résultat confirme que la fonction ester impacte la stabilité thermique du sel. Ainsi, l'ajout d'un second aromatique (ester) n'est pas concluant.

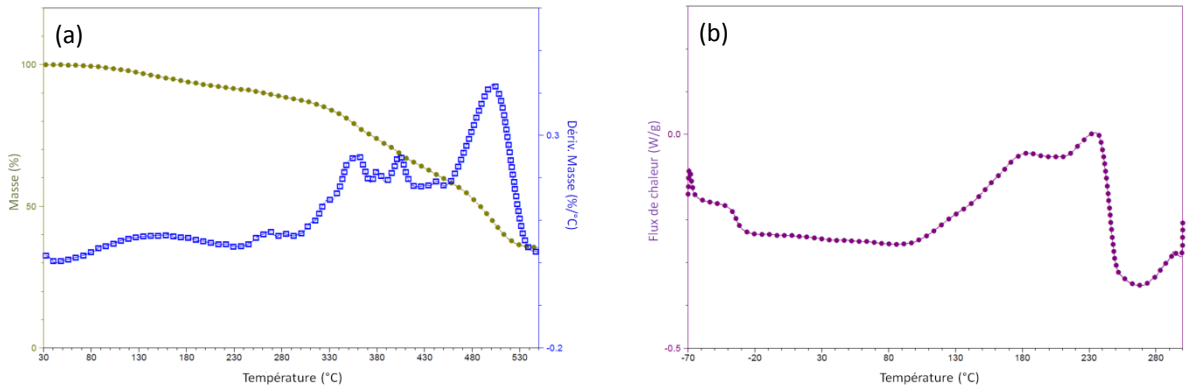


Figure 28 : Courbes ATG avec DATG (a) et DSC (1er cycle) (b) du sel **76**

Par ailleurs, ce sel diester **76** présente une température de transition vitreuse de -34 °C comme le montre la courbe DSC (**Figure 28b**). Cette valeur est semblable à celle du sel bi-aryle **66** (Tg = -31 °C) mais est nettement supérieure à celle du mono-ester **50** (Tg = -52 °C). Par conséquent, l'ajout d'un second aromatique « ester » semble bien influencer la température de transition vitreuse.

Ainsi, cette méthode de cyclisation "one pot" a permis l'obtention d'un premier sel imidazolium diépoxyde symétrique fonctionnalisé de part et d'autre du cœur ionique par deux groupements aryles. Les analyses de ce sel n'étant pas satisfaisantes pour la préparation de réseaux époxydes à des températures élevées, cette voie n'a pas été poursuivie mais fera l'objet d'une étude complémentaire.

7.4. Discussion : Limitation de la méthodologie

L'accès aux imidazoliums par une méthode directe de cyclisation a l'avantage d'être simple et rapide mais présente certaines limitations. Cette séquence ne permet pas de suivre la réaction et donc de vérifier la formation du produit intermédiaire diimine et/ou de sous-produits. De plus, la stabilité des imines à l'hydrolyse ne peut pas être suivie. Au regard de la littérature exploitée dans le Chapitre I, la séquence est plus ou moins performante selon le substrat de départ d'où la nécessité d'aménager le protocole. De plus, elle peut permettre l'accès à des sels biaryles symétriques. Il peut être envisageable d'atteindre des sels non symétriques mais leur synthèse s'avère être nettement plus délicate. Par conséquent, le développement de cette méthode pour conduire à des sels fonctionnalisés reste actuellement un challenge.

8. Conclusion

Ainsi, les principaux objectifs de la première phase du projet ont été réalisés avec succès. Des séquences flexibles, efficaces et applicables à grande échelle ont été développées. Les divers sels synthétisés ont l'avantage d'être facile d'accès à un coût relativement raisonnable. La dernière étape étant déterminante pour accéder aux époxydes, la mise au point d'une réaction d'époxydation performante des alcènes a été réalisée permettant la création de sels diépoxydes polyfonctionnels inédits. L'oxydation avec le *m*CPBA commercial fonctionne relativement bien pour certains imidazoliums. Ce peracide présente certains avantages pratiques mais a montré certaines limites incluant une purification difficile, une oxydation lente et non quantitative, la nécessité d'adapter la température de réaction au substrat et dans certains cas une dégradation du produit. En revanche, l'utilisation de DMDO a permis de réaliser des oxydations performantes quelle que soit la fonctionnalisation du sel. Ce réactif favorise des temps de réaction nettement plus court et génère un sous-produit inerte, l'acétone facilement éliminée en raison de sa volatilité.

Une étude complète des propriétés thermiques a permis de vérifier le potentiel de ces nouvelles structures en tant que monomères ioniques. Les ATG de ces composés ont confirmé d'excellentes puretés et stabilités thermiques avec de faibles pertes de masse à 300 °C. De plus, les analyses DSC des sels diépoxydes ont montré l'influence de la fonctionnalisation sur l'aromatique. Les températures de transition vitreuse sont relativement basses, comprises entre -52 °C et -31 °C, en accord avec la littérature des liquides ioniques ce qui est encourageant pour la suite du projet (polymérisation sans solvant). Dans tous les cas, un pic exotherme est observé vers 200 °C-300 °C, ce qui indique une réticulation spontanée à ces températures. Ces sels présentent donc un réel

potentiel en tant que précurseur de la polymérisation avec des diamines. Cependant, ces informations devront être vérifiées lors de la préparation de réseaux époxy ioniques. L'étude des propriétés thermiques des monomères **50** avec une fonction ester et **45a** (n=1) avec une fonction éther a permis d'écarter ces sels pour la suite du projet puisque ceux-ci présente une stabilité thermique inférieure aux autres imidazoliums diépoxydes. Pour des raisons pratiques, nous avons également mis de côté les sels **39**, **56** et **76** en raison d'une synthèse plus difficile à l'échelle de plusieurs grammes.

Finalement, la plupart de ces sels sont prometteurs malgré une première sélection nécessaire pour débuter l'étude de polymérisation destinée au développement de nouveaux polyélectrolytes (voir **Partie II - Chapitre II**).

9. Perspectives

9.1. Développement de l'accès à des imidazoliums diaryles

L'accès aux composés « Ar-Im-Ar » est une voie qu'il reste à développer par l'intermédiaire d'une autre méthode moins limitée que celle par cyclisation « one-pot ». Dans l'objectif de développer des sels avec deux aryles directement relié à l'imidazolium, nous pouvons envisager de développer une méthodologie de couplage C-N décarboxylant à partir de dérivés azotés et de molécules aromatiques préfonctionnalisées par une fonction acide carboxylique. En effet, les réactions de couplages C-N utilisent classiquement des réactifs qui peuvent présenter certains inconvénients puisqu'ils sont souvent coûteux ou délicats à préparer (composés iodés, acides boroniques, coûts des métaux et des ligands). De ce fait, une méthode de couplage par décarboxylation au cuivre aurait l'avantage de proposer un méthodologie facile à mettre en œuvre à partir de réactifs peu coûteux et non toxiques.

Au laboratoire, des résultats préliminaires obtenus lors de la réaction entre la pyrrolidinone et l'acide 2-nitrobenzoïque dans les conditions de Mainolfi et al.[195] ont montré que la réaction de couplage C-N est performante avec un amide (**Schéma 79**).

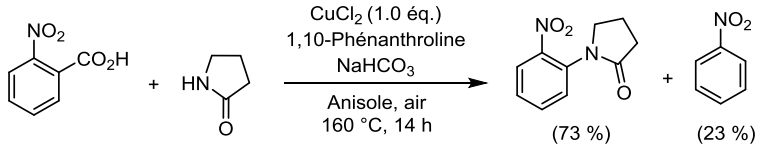


Schéma 79 : Couplage C-N entre un acide aromatique et un amide

Ce résultat prometteur incite à élargir la méthodologie à d'autres composés azotés tels que l'imidazole et ces analogues. Un test a également été réalisé à partir du même acide aromatique et de la *p*-anisidine mais celui-ci n'a pas donné le produit de couplage escompté. Seuls du nitrobenzène et un sous-produit d'homocouplage de l'amine sont obtenus. En plus d'une perte de réactivité des amines par rapport aux amides, l'utilisation d'un imidazole pose un second problème puisque ce couplage peut conduire à la *C*-arylation ou *N*-arylation de l'hétérocycle.

La formation majoritaire du produit de protodécarboxylation est donc une réaction rapide qui empêche probablement la formation du produit de couplage C-N. Les conditions pourraient être

[195] Zhang, Y.; Patel, S.; Mainolfi, N. Copper-catalyzed decarboxylative C–N coupling for N-arylation. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3196-3199. DOI: 10.1039/C2SC20606D.

améliorées par l'utilisation d'un oxydant ou l'ajout d'un second métal complémentaire au cuivre pour favoriser le couplage.[196]

Cette compétition entre le couplage C-N et C-C est décrit dans la littérature pour certains hétérocycles azotés, notamment dans le cas de l'indole.[197] Ainsi, lorsque nous réalisons le couplage entre le *N*-méthylimidazole et l'acide 2-nitrobenzoïque dans des conditions similaires à celles décrites par Maiti et al.[198] avec l'air comme oxydant, la réaction conduit bien au couplage de l'imidazole en C_2 avec un rendement de 50 % (**Schéma 80**). La présence d'un sous-produit résultant de l'homocouplage de l'imidazole est également observée.

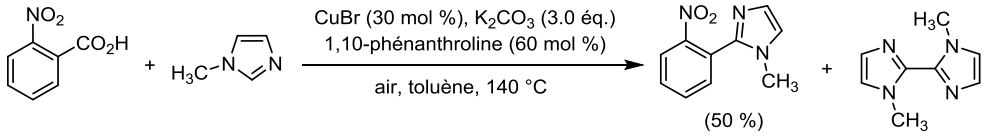


Schéma 80 : Couplage C-C entre l'acide 2-nitrobenzoïque et le *N*-méthylimidazole

Dans le but d'obtenir un couplage C-N, cette réaction a été réalisée avec l'imidazole (sans substituant) mais cette réaction n'a conduit qu'à la récupération du réactif de départ confirmant que le NH de l'imidazole est moins réactif.

A partir de ces premiers résultats et afin de favoriser la création de la liaison C-N, nous avons changé de stratégie en proposant une séquence en deux étapes avec une iodation du cycle aromatique après décarboxylation suivi d'un couplage du composé halogéné avec l'hétérocycle. En effet, Larrosa et al. ont développé récemment une réaction d'iodation décarboxylante complémentaire de la réaction de Hunsdiecker avec un processus de décarboxylation-iodation concerté.[199] En parallèle de ces travaux, Cai et al. ont décrit l'iodation de divers acides aromatiques par une catalyse au cuivre.[200] Ces nouvelles conditions peuvent être associées pour envisager le couplage C-N décarboxylant à partir d'un acide aromatique.[201] Ces deux réactions présentées **Schéma 81** sont compatibles entre elles puisqu'elles utilisent la même source de cuivre et le même solvant.

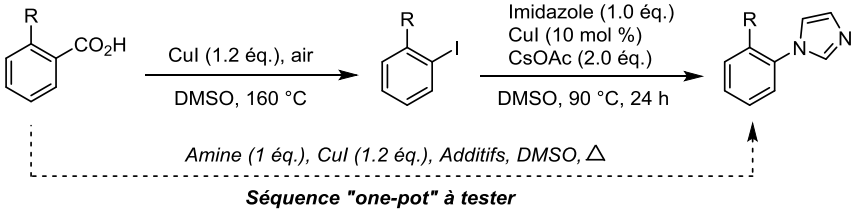


Schéma 81 : Couplage C-N par iodation décarboxylante

[196] Chen, L.; Ju, L.; Bustin, K. A.; Hoover, J. M. Copper-catalyzed oxidative decarboxylative C-H arylation of benzoxazoles with 2-nitrobenzoic acids. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15059-15062. DOI: 10.1039/c5cc06645j.

[197] Zhou, J.; Hu, P.; Zhang, M.; Huang, S.; Wang, M.; Su, W. A Versatile Catalyst for Intermolecular Direct Arylation of Indoles with Benzoic Acids as Arylating Reagents. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5876-5881. DOI: 10.1002/chem.201000529.

[198] Patra, T.; Nandi, S.; Sahoo, S. K.; Maiti, D. Copper mediated decarboxylative direct C–H arylation of heteroarenes with benzoic acids. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1432-1435. DOI: 10.1039/C5CC08367B.

[199] Perry, G. J. P.; Quibell, J. M.; Panigrahi, A.; Larrosa, I. Transition-Metal-Free Decarboxylative Iodination: New Routes for Decarboxylative Oxidative Cross-Couplings. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11527-11536. DOI: 10.1021/jacs.7b05155.

[200] Fu, Z.; Li, Z.; Song, Y.; Yang, R.; Liu, Y.; Cai, H. Decarboxylative Halogenation and Cyanation of Electron-Deficient Aryl Carboxylic Acids via Cu Mediator as Well as Electron-Rich Ones through Pd Catalyst under Aerobic Conditions. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2794-2803. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02873.

[201] Kubo, T.; Katoh, C.; Yamada, K.; Okano, K.; Tokuyama, H.; Fukuyama, T. A mild inter- and intramolecular amination of aryl halides with a combination of CuI and CsOAc. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11230-11236. DOI: 10.1016/j.tet.2008.09.042.

Ainsi, une perspective intéressante de ce travail exploratoire serait d'étudier ces conditions pour mettre au point une séquence "one-pot". Lorsque le couplage sera mis au point, la synthèse d'imidazoliums diaryles pourra être envisagée en utilisant cette méthodologie à partir d'hétérocycles précurseurs du cycle imidazolium (**Schéma 82**).

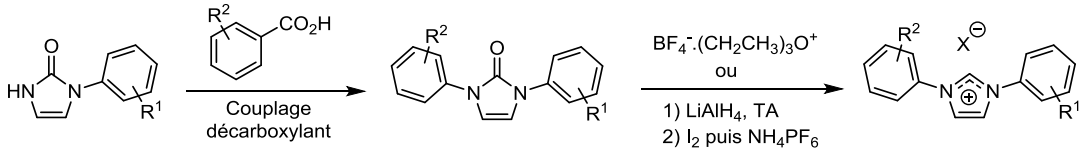


Schéma 82 : Accès à « Ar-Im-Ar » par couplage décarboxylant

9.2. Développement de nouveaux imidazoliums avec une fonction chélatante

Par ailleurs, le projet profitera de l'expérience acquise dans la fonctionnalisation du squelette imidazolium pour incorporer une fonction chélatante et propice aux interactions faibles en réalisant des sels avec un accepteur et/ou donneur de liaisons hydrogène. L'objectif est de favoriser un auto-assemblage des sels porteurs de fonctions époxydes avant les réactions de polymérisation, et ainsi favoriser ou diriger celles-ci. Ces fonctions récemment utilisées en catalyse comme l'urée, la thiourée ou le cycle squaramide[202] pourraient représenter une réelle opportunité pour le développement de polyélectrolytes organisés autour de liaisons hydrogène (**Figure 29**).

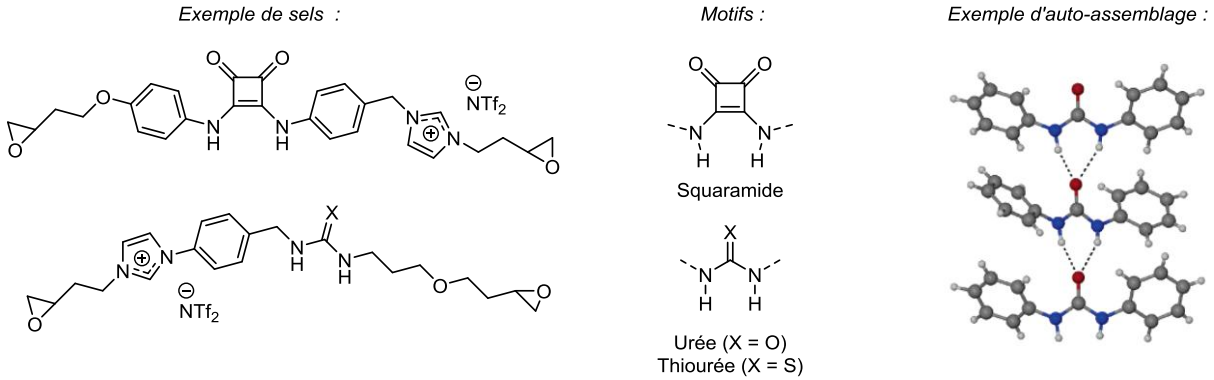


Figure 29 : Structures envisagées et possible aménagement du cœur ionique (*N,N'*-diphénylurée)

La synthèse de ces monomères est particulièrement ambitieuse et nécessitera le développement d'une nouvelle séquence synthétique pour l'accès à ces sels. En cas de succès, l'objectif est d'utiliser la fonction squaramide, urée (voire thiourée) pour faciliter l'auto-organisation des sels époxydes lors de la réticulation et ainsi apporter de nouvelles propriétés aux réseaux. D'autre part, ces fonctions pourront potentiellement intervenir après polymérisation au sein du matériau par des liaisons hydrogène évolutives à vérifier par des contraintes de température et/ou de pression.

[202] (a) Schiller, J.; Alegre-Requena, J. V.; Marqués-Lopez, E.; Herrera, R. P.; Casanovas, J.; Aleman, C.; Diaz, D. D. Self-assembled fibrillar networks of a multifaceted chiral squaramide: supramolecular multistimuli-responsive alcogels. *Soft Matter* **2016**, *12*, 4361-4374. DOI: 10.1039/c5sm02997j. (b) Prohens, R.; Portell, A.; Font-Bardia, M.; Bauza, A.; Frontera, A. A combined crystallographic and theoretical study of weak intermolecular interactions in crystalline squaric acid esters and amides. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 3071-3077. DOI: 10.1039/C7CE00556C. (c) Prohens, R.; Portell, A.; Puigjaner, C.; Barbas, R.; Alcobé, X.; Font-Bardia, M.; Tomas, S. Cooperative induction in double H-bonding donor/acceptor compounds: Chains *vs.* ribbons. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5745-5748. DOI: 10.1039/c2ce25576f. (d) Soberats, B.; Martinez, L.; Sanna, E.; Sampedro, A.; Rotger, C.; Costa, A. Janus-Like Squaramide-Based Hosts: Dual Mode of binding and Conformational Transitions Driven by Ion-Pair Recognition. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7533-7542.

Partie I

Accès à des monomères ioniques porteurs de fonctions époxydes

Chapitre III

Synthèse de sulfonimides inédits

Chapitre III : Synthèse de sulfonimides inédits

1. Introduction

L'influence du contre-anion sur les propriétés d'un liquide ionique a été clairement dévoilée notamment au cours de notre étude précédente à travers trois anions différents : BF_4^-, PF_6^- et NTf_2^-. Au-delà de ces anions régulièrement utilisés dans la littérature, le projet s'est orienté vers la synthèse de sulfonimides en tant qu'analogues du traditionnel bis(trifluorométhanesulfonyl)imide NTf_2^- qui s'est révélé être particulièrement intéressant en terme de stabilité du monomère final. Nous voulons développer ces analogues en réalisant la synthèse de sulfonimides (et certains dérivés comme les cétosulfonamides) puis en étudiant la métathèse anionique de ces nouveaux anions en présence d'un imidazolium Br^-. A partir de sulfonimides aromatique inédits, nous envisageons la synthèse d'anions fluorés et/ou porteurs d'un ou deux alcènes pour évaluer ces anions après métathèse sur des cations spécifiques (avec ou sans alcènes). L'objectif principal de cette partie est d'évaluer le rôle de l'anion dans les réseaux polymérisés lorsque celui-ci est différent du traditionnel NTf_2^- et d'une façon bien plus ambitieuse, lorsque celui-ci est incorporé au réseau par des liaisons covalentes à partir d'anions époxydés. Il s'agit d'un réel challenge pouvant permettre une amélioration des propriétés des réseaux polymères.

Pour atteindre ces objectifs, une nouvelle étude bibliographique sera portée sur l'accès aux anions sulfonimides et sur les principales caractéristiques de ces anions dans la littérature. A partir des synthèses décrites, nous envisagerons des séquences efficaces et rapides pour atteindre ces imidazoliums sulfonimides originaux.

2. Etat de l'art

2.1. Les anions des poly(liquides ioniques)

Pour rappel, les PILs cationiques sont généralement associés à des contre-anions tels que Cl^-, Br^- ou I^- en raison de la *N*-alkylation du précurseur par des halogénures d'alkyles commerciaux. Cependant, ces PILs présente une stabilité thermique limitée par le caractère hydrophile et une certaine réactivité à haute température (substitutions de l'ammonium) de ces anions nucléophiles. Afin de modifier la nature de l'anion, une réaction de métathèse anionique peut alors être réalisée. Pour cela, une grande variété de réactifs (**Figure 30**) peut être utilisé tels qu'un sel hydroxyde (OH^-), nitrate (NO_3^-), perchlorate (ClO_4^-), periodate (IO_4^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), thiocyanate (SCN^-), tricyanométhanide ($C(CN)_3^-$), tétraalkylborate ($BR_1R_2R_3R_4^-$), tétrachloroferrate ($FeCl_4^-$), acétate (ACE), trifluoroacétate (TFA), méthylsulfonate (MSF), trifluorométhylsulfonate (TFO), méthylsulfate (MSU), dicyanamide (DCA), diméthylphosphate (DMP), dicyanotriazolate (DCT). Des amides fluorés sont également employés comme le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), bis(perfluoroéthylsulfonyl)imide (BETI), trifluorométhylsulfonyl-*N*-cyanoamide (TFSAM) ou bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI ou NTf_2). Ainsi, la structure de l'anion associé au cation induira de nombreuses modifications plus ou moins importantes au niveau de la réactivité des monomères et des propriétés finales des PILs.[203]

[203] Obadia, M. M.; Drockenmuller, E. Poly(1,2,3-triazolium)s: a new class of functional polymer electrolytes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2433-2450. DOI: 10.1039/C5CC09861K.

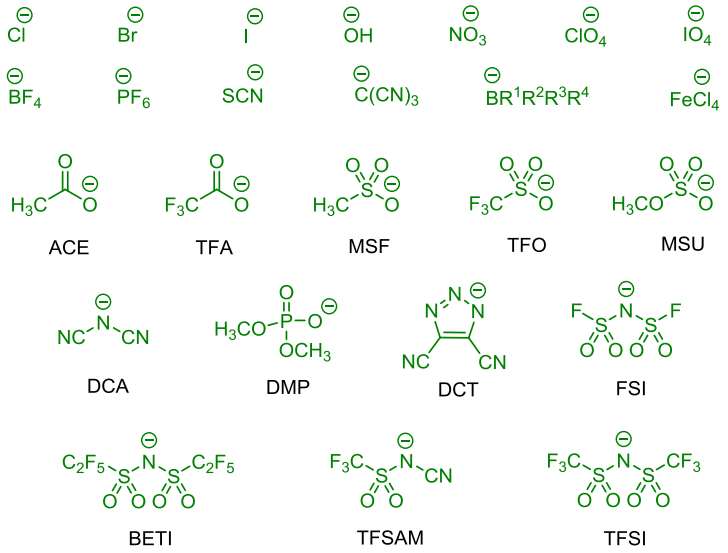


Figure 30 : Structures d'anions de PILs cationiques

Contrairement au PILs cationiques, les PILs incorporant des parties anioniques dans le squelette du polymère avec un contre-cation mobile sont nettement moins développés. Un verrou possible à un développement des PILs anioniques est qu'un accès à ces PILs requiert des synthèses souvent délicates des monomères LIs. Malgré une littérature moins abondante, les structures des PILs anioniques peuvent être réparties en deux classes (**Figure 31**). L'une est basée sur des polyélectrolytes dépendant du pH et facilement accessibles comme les polyanions comportant des groupements carboxylates, phosphonates ou sulfonate après déprotonation des acides correspondants (**Figure 31a**). L'autre classe regroupe les polyélectrolytes présentant des anions dissymétriques avec des charges délocalisées tels que les dérivés bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, ou tricyanométhanide et dicyanamide (**Figure 31b**).[203]

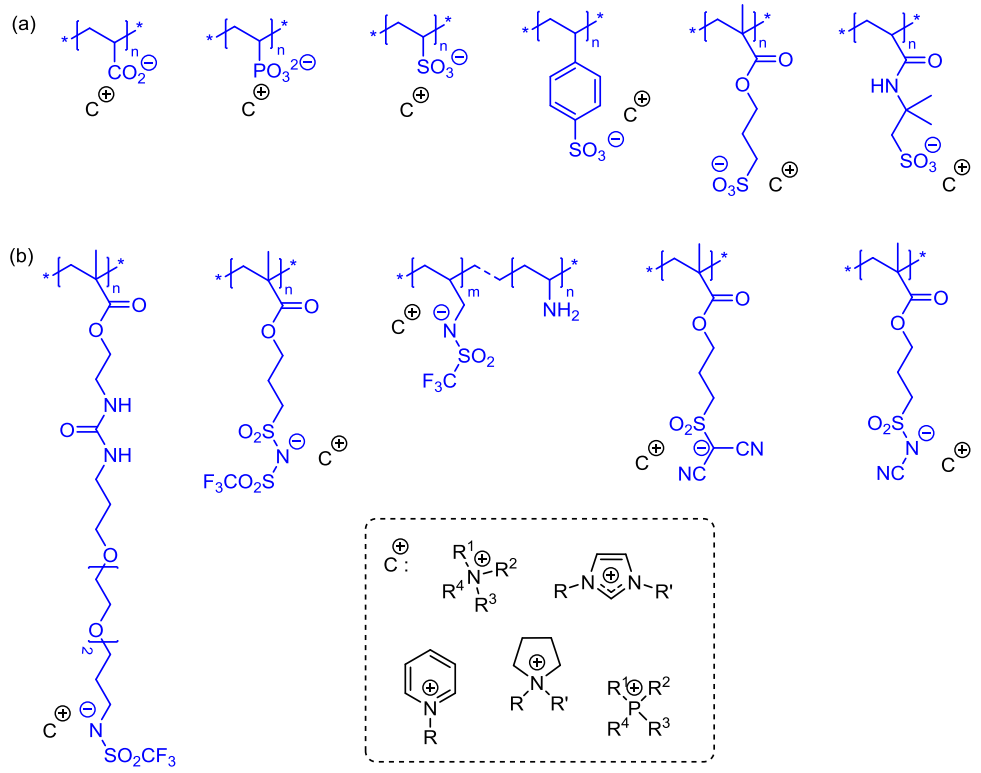


Figure 31 : Structures de PILs anioniques[177a]

Les PILs anioniques sont généralement synthétisés par polymérisation radicalaire conventionnelle à partir de monomères (méth)acrylates, styréniques ou vinyliques (**voir 2.3**).[204,205] Ainsi, des PILs anioniques avec une structure à terminaison sulfonimide ont été décrits.[204c,205a]

2.2. Principales spécificités des anions de monomères LIs

Un sulfonimide peut être inséré dans un réseau polymère par liaison covalente (PILs anioniques avec un sulfonimide fixe) ou par liaison ionique (PILs cationiques avec un sulfonimide mobile). Ainsi, les anions de monomères LIs peuvent moduler les propriétés finales des PILs en fonction de leur structure.

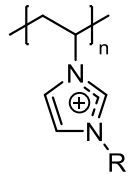
2.2.1. Influence sur la solubilité des PILs

La nature de l'anion peut avoir une forte influence sur le comportement du polymère vis-à-vis de sa solubilité dans divers solvants.[206] C'est notamment le cas du poly(1-vinyl-3-éthylimidazolium) [ViEtIm$^+$ X$^-$], un poly(liquide ionique) dont la solubilité est clairement modifiée en fonction de l'anion associé (**Tableau 5**).

[204] (a) Ricks-Laskoski, H. L.; Snow, A. W. Synthesis and Electric Field Actuation of an Ionic Liquid Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12402-12403. DOI: 10.1021/ja064264i. (b) Ohno, H.; Yoshizawa, M.; Ogihara, W. Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 255-261. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.091. (c) Ohno, H.; Ito, K. Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 751-752. DOI: 10.1246/cl.1998.751.

[205] (a) Juger, J.; Meyer, F.; Vidal, F.; Chevrot, C.; Teyssié, D. Synthesis, polymerization and conducting properties of an ionic liquid-type anionic monomer. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 128-131. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.10.096. (b) Narita, A.; Shibayama, W.; Matsumi, N.; Ohno, H. Novel ion conductive matrix via dehydrocoupling polymerization of imidazolium-type ionic liquid and lithium 9-borabicyclo[3,3,1]nonane hydride. *Polym. Bull* **2006**, *57*, 109-114. DOI: 10.1007/s00289-006-0527-1.

[206] Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168-1178. DOI: 10.1021/ic951325x.

Cation	Anions (X^-)[a]	Solvants					
		H_2O	MeOH	Acétone	THF	EtOAc	$ViEtIm^+$ $TFSI^-$
	Br^-	Soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	BF_4^-	Insoluble	Peu soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	PF_6^-	Insoluble	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
	TFO^-	Insoluble	Soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble	Soluble
	$TFSI^-$	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Insoluble	Soluble
	$BETI^-$	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble

[a] La structure des anions est précisée sur la **Figure 30**

Tableau 5 : Solubilité du poly(1-vinyl-3-éthylimidazolium) X^- dans différents solvants[177a]

Lorsque le poly(1-vinyl-3-éthylimidazolium) porte un bromure, celui-ci est soluble dans l'eau comme un polyélectrolyte conventionnel et en accord avec les liquides ioniques « classiques ». En revanche, après substitution de l'halogénure par un anion tétrafluoroborate ou hexafluorophosphate, le polymère n'est plus soluble en solution aqueuse, il devient soluble dans des solvants polaires aprotiques tels que l'acétone, le DMSO et le DMF. Finalement, lorsque l'anion est de type $RfSO_2N^-SO_2Rf$ comme le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ou le bis(perfluoroéthylsulfonyl)imide, le polymère devient soluble dans des solvants moins polaires comme le THF. Un comportement similaire a également été observé pour les PILs incorporant un cation de type alkylammonium, pyridinium ou guanidinium.[207]

2.2.2. Influence sur les caractéristiques physiques des PILs

La température de transition vitreuse (Tg) est une caractéristique classique des PILs. Celle-ci ne dépend pas uniquement de la composition chimique du squelette polymère, l'anion associé joue également un rôle important. A titre d'exemple, il a été démontré que la Tg du Poly[2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate] varie très nettement selon la nature de l'anion (**Tableau 6**).[208]

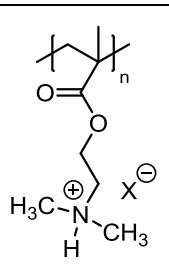
Cation	Anion (X^-)	Tg (°C)
	Cl^-	164
	BF_4^-	131
	PF_6^-	164
	TFO^-	70
	$TFSI^-$	38

Tableau 6 : Température de transition vitreuse (Tg) du Poly[2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate] X^-

[207] (a) Ito, K.; Nishina, N.; Ohno, H. Enhanced ion conduction in imidazolium-type molten salts. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1295-1298. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00335-7. (b) Marcilla, R.; Blazquez, J. A.; Fernandez, R.; Grande, H.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D. Synthesis of novel polycations using the chemistry of ionic liquids. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 299-304. DOI: 10.1002/macp.200400411. (c) Li, M.; Yang, L.; Fang, S.; Dong, S. Novel polymeric ionic liquid membranes as solid polymer electrolytes with high ionic conductivity at moderate temperature. *J. Membr. Sci.* **2011**, *366*, 245-250. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.10.004.

[208] Hunley, M. T.; England, J. P.; Long, T. E. Influence of Counteranion on the Thermal and Solution Behavior of Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-Based Polyelectrolytes. *Macromolecules.* **2010**, *43*, 9998-10005. DOI: 10.1021/ma1017499.

Une observation similaire a été constatée sur des PILs incorporant un squelette imidazolium. Ainsi, Vygodskii et al. ont noté que la température de transition vitreuse du poly(1-vinyl-3-éthylimidazolium) X^- évolue fortement comme le présente le tableau ci-dessous (**Tableau 7**).[209]

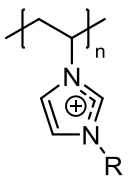
Cation	Anion (X^-)	Tg (°C)
	Br-	235
	DCA^-	19
	$TFSI^-$	60
	TFO^-	173

Tableau 7 : Température de transition vitreuse (Tg) du poly(1-vinyl-3-éthylimidazolium) X^-

Les différentes valeurs obtenues pour ces deux types de PILs cationiques confirment la grande variation de la Tg. Ce paramètre symbolise l'idée que toutes les propriétés du polymère évoluent d'une manière plus ou moins importante selon la nature du contre-anion.

2.2.3. Influence sur la conductivité ionique des PILs

Parmi les PILs cationiques, il est bien connu que ceux incorporant un noyau imidazolium présentent une conductivité ionique plus élevée que ceux avec une structure ammonium, pyrrolinium, pyrrolidinium et pipéridinium.[175] Concernant les anions mobiles de ces PILs, le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (NTf_2^-) montre une conductivité ionique plus importante comparée aux halogénures mais aussi au tétrafluoroborate (BF_4^-), aux sulfonates (RSO_3^-) et à l'hexafluorophosphate (PF_6^-).[210]

2.2.4. Influence sur la stabilité thermique

La stabilité thermique des PILs cationiques est clairement dépendante de la nature de l'anion associé. Celle-ci a été démontré notamment sur différents polymères dont le poly(1-vinyl-3-éthylimidazolium) (**Figure 32**).[177a,207b] Cette étude dévoile une stabilité thermique de cet ordre : $CF_3SO_3^- > (CF_3CF_2SO_2)_2N^- > C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- > PF_6^- > Br^- > C_{16}H_{34}PO_4^-$.

[209] Vygodskii, Y. S.; Mel'nik, O. A.; Shaplov, A. S.; Lozinskaya, E. I.; Malyshkina, I. A.; Gavrilova, N. D. Synthesis and ionic conductivity of plymer ionic liquids. *Polym. Sci. Ser. A* **2007**, *49*, 256-261. DOI: 10.1134/S0965545X07030042.

[210] (a) Ohno, H. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. New York, Wiley, **2005**. ISBN: 978-0-471-76252-2. (b) Shaplov, S.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D. Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly (ionic liquid)s. *Electrochim. Acta* **2015**, *175*, 18-34. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.038.

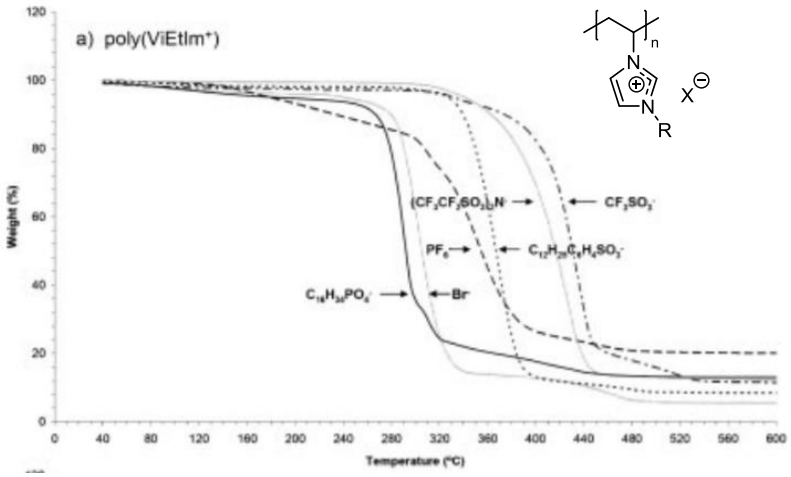


Figure 32 : Courbes ATG du poly(1-vinyl-3-éthylimidazolium) X^- avec un flux de température de 10 °C/min sous atmosphère d'azote

Cette tendance est généralisable à d'autres PILs comme le poly(1-éthyl-4-vinylpyridinium) (**Figure 33**).[207b]

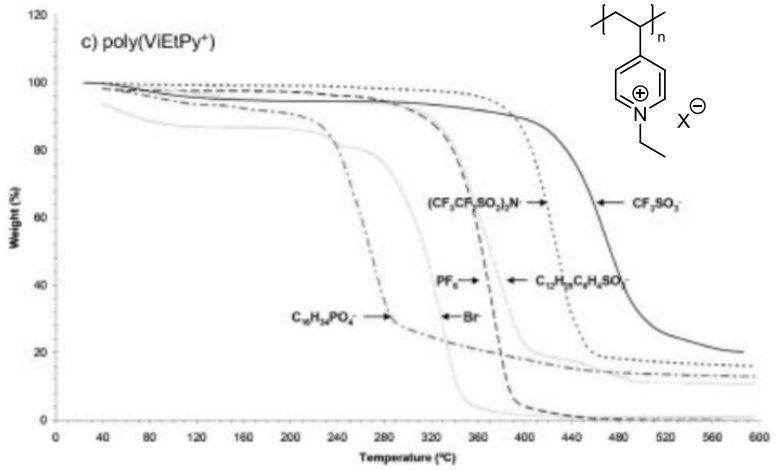


Figure 33 : Courbes ATG des poly(1-éthyl-4-vinylpyridinium) X^- avec un flux de chaleur de 10 °C.min^{-1} sous atmosphère d'azote

Ces anions restent des structures simples obtenues à partir de réactifs commerciaux ou facilement accessibles mais ces résultats confortent l'idée que les anions avec une base sulfonate et sulfonimide augmentent la stabilité thermique des PILs.

2.3. Développement de PILs anioniques

Datant de 2004 et développés par Ohno et al., les PILs anioniques peuvent être préparés par polymérisation radicalaire de monomères liquides ioniques issus de la réaction entre le 1-éthylimidazole et un acide tel que l'acide acrylique, vinylsulfonique, vinylphosphonique, 4-styrènesulfonique ou 3-sulfopropylméthacrylate.[204b,211] En 2012, ces auteurs ont démontré la nature

[211] (a) Ohno, H. Design of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids. *Macromol. Symp.* **2007**, *249-250*, 551-556. DOI: 10.1002/masy.200750435. (b) Kohno, Y.; Saita, S.; Men, Y.; Yuan, J.; Ohno, H. Thermoresponsive polyelectrolytes derived from ionic liquids. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2163-2178. DOI: 10.1039/C4PY01665C.

thermiquement sensible de certains PILs anioniques et notamment du squelette poly(4-styrènesulfonique acide) ou poly(3-sulfopropyl méthacrylate) et du contre-cation phosphonium.[212]

En 2009, Vidal et al. ont synthétisé un nouveau monomère liquide ionique (**Schéma 83**) en associant un groupe polymérisable méthacrylate, un espaceur tri(éthylène oxyde) polaire, un anion trifluorométhane sulfonique ($TFSI^-$) et un cation imidazolium libre ($EMIm^+$).[205a]

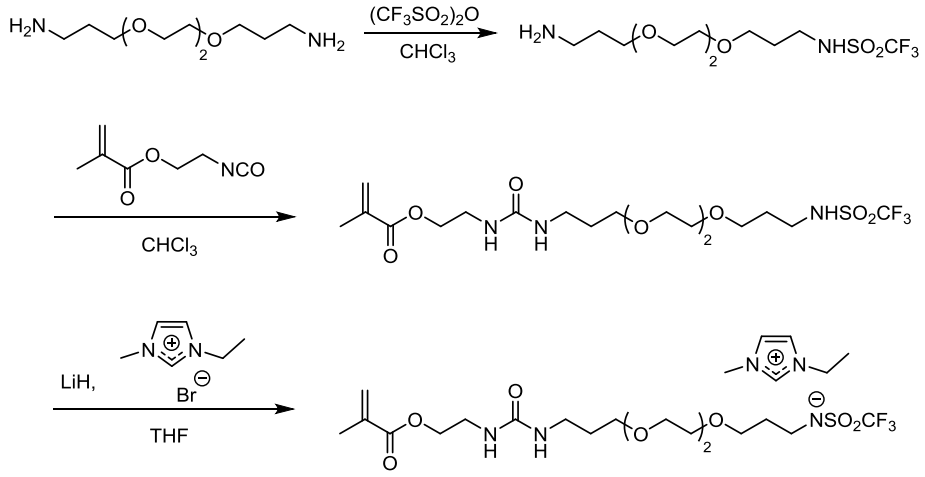


Schéma 83 : Synthèse d'un monomère liquide ionique anionique par Vidal et al.

Ce monomère ionique a montré une bonne stabilité thermique et une conductivité ionique élevée d'environ 2.1 x 10^{-3} $S.cm^{-1}$ à 20 °C. La conductivité ionique de l'homopolymère correspondant (6.5 x 10^{-4} $S.cm^{-1}$ à 20 °C) est similaire à celle du monomère.

Récemment, Shaplov et al. ont étudié les propriétés physiques d'une série de PILs anioniques poly(méthacrylates) sulfonates ou sulfonimides associés à un contre-cation imidazolium ou pyrrolidinium.[213] Ces PILs, obtenus par polymérisation radicalaire avec l'azobisisobutyronitrile (AIBN) du monomère LI anionique correspondant, ont montré des valeurs de température de transition vitreuse comprises entre 11 °C et 63 °C et une conductivité ionique allant de 3.3 x 10^{-10} à 1.6 x 10^{-7} $S.cm^{-1}$ à 25 °C. Dans le cas d'une copolymérisation des monomères LIs avec le poly(éthylène glycol diméthacrylate) (PEGDM), les valeurs de la Tg allant de -4.9 °C à 15 °C sont obtenues avec une conductivité ionique comprise entre 9.6 x 10^{-9} à 6.7 x 10^{-7} $S.cm^{-1}$ à 25 °C. Ainsi, le passage d'homopolymères linéaires à des structures réticulées entraîne une diminution de la résistance à la chaleur alors que la conductivité ionique augmente. Malgré tout, ces PILs anioniques pourraient être utilisés dans des dispositifs électrochimiques nécessitant une mobilité accrue du cation.

Ces exemples démontrent l'intérêt de combiner une étude sur le cation et sur l'anion afin d'optimiser les performances des PILs. Au regard de la littérature et de nos résultats précédents, un intérêt sera donc porté sur la synthèse des anions sulfonimides et certains analogues.

---

[212] (a) Kohno, Y.; Ohno, H. Key Factors to Prepare Polyelectrolytes Showing Temperature-Sensitive Lower Critical Solution Temperature-type Phase Transitions in Water. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 91-94. DOI: 10.1071/CH11378. (b) Kohno, Y.; Deguchi, Y.; Ohno, H. Ionic liquid-derived charged polymers to show highly thermoresponsive LCST-type transition with water at desired temperatures. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11883-11885. DOI: 10.1039/C2CC36913C.

[213] (a) Shaplov, A. S.; Vlasov, P. S.; Armand, M.; Lozinskaya, E. I.; Ponkratov, D. O.; Malyshkina, I. A.; Vidal, F.; Okatova, O. V.; Pavlov, G. M.; Wandrey, C.; Godovikov, I. A.; Vygodskii, Y. S. Design and synthesis of new anionic "polymeric ionic liquids" with high charge delocalization. *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2609-2618. DOI: 10.1039/C1PY00282A. (b) Shaplov, A. S.; Ponkratov, D. O.; Vlasov, P. S.; Lozinskaya, E. I.; Komarova, L. I.; Malyshkina, I. A.; Vidal, F.; Nguyen, G. T. M.; Armand, M.; Wandrey, C.; Vygodskii, Y. S. Synthesis and properties of polymeric analogs of ionic liquids. *Polym. Sci. Ser. B* **2013**, *55*, 122-138. DOI: 10.1134/S1560090413030044.

2.4. Les anions sulfonimides

Lors de leur préparation, l'hydrophobicité des LIs porteurs d'un anion sulfonimide fluoré est un paramètre non négligeable qui permettra d'isoler ces sels plus facilement, avec une grande pureté et d'excellents rendements. Un grand nombre de LIs a été préparé et caractérisé à partir des sulfonimides, nous pouvons citer le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-), bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($TFSI^-$),[214] fluorosulfonyl(trifluoroalkanesulfonyl)imide ($FTFSI^-$),[215] fluorosulfonyl(pentafluoroalkanesulfonyl)imide ($FPFSI^-$)[216] et (fluorosulfonyl)(polyfluorooxaalkanesulfonyl)imide $\{[(FSO_2)(XCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2)N]^-$, X = H et I$\}$.[217]

2.4.1. Le bis(fluorosulfonyl)imide

L'accès au bis(fluorosulfonyl)imide ($(FSO_2)_2NH$, HFSI) impose la préparation du bis(chlorosulfonyl)imide ($(ClSO_2)_2NH$, HCSI).[218] Ce dernier étant un précurseur potentiellement important pour accéder aux différents sulfonimides, nous commencerons cette partie en précisant sa préparation.

2.4.1.1. Préparation du bis(chlorosulfonyl)imide

Le bis(chlorosulfonyl)imide est un réactif solide incolore pouvant être préparé en deux étapes.[219] Historiquement, il a été préparé par Becke-Goehring et al. en 1966 (**Schéma 84**).[220]

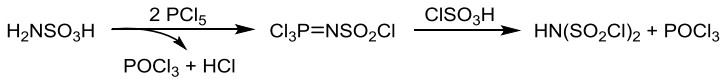


Schéma 84 : Synthèse du bis(chlorosulfonyl)imide (HCSI) par la méthode de Becke-Goehring et al.

[214] (a) Han, H.-B.; Liu, K.; Feng, S.-W.; Zhou, S.-S.; Feng, W.-F.; Nie, J.; Li, H.; Huang, X.-J.; Matsumoto, H.; Armand, M.; Zhou, Z.-B. Ionic liquid electrolytes based on multi-methoxyethyl substituted ammoniums and perfluorinated sulfonimides: Preparation, characterization, and properties. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7134-7144. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.06.063. (b) Han, H.-B.; Nie, J.; Liu, K.; Li, W.-K.; Feng, W.-F.; Armand, M.; Matsumoto, H.; Zhou, Z.-B. Ionic liquids and plastic crystals based on tertiary sulfonium and bis(fluorosulfonyl)imide. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1221-1226. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.10.019.

[215] (a) Matsumoto, H.; Terasawa, N.; Umecky, T.; Tsuzuki, S.; Sakaebe, H.; Asaka, K.; Tatsumi, K. Low Melting and Electrochemically Stable Ionic Liquids Based on Asymmetric Fluorosulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)amide. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1020-1021. DOI: 10.1246/cl.2008.1020. (b) Umecky, T.; Saito, Y.; Matsumoto, H. Direct Measurements of Ionic Mobility of Ionic Liquids Using the Electric Field Applying Pulsed Gradient Spin−Echo NMR. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 8466-8468. DOI: 10.1021/jp9043946. (c) Umecky, T.; Saito, Y.; Tsuzuki, S.; Matsumoto, H. Influence of Anion Structure on Transport Properties of Perfluorosulfonylamide Ionic Liquids. *ECS Trans.* **2009**, *16*, 39-51. DOI: 10.1149/1.3159306. (d) Matsumoto, H.; Umecky, T.; Tsuzuki, S. New Ionic Liquids Containing Fluorosulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)amide and 5-Phosphoniaspiro[4.4]nonan**.** *ECS Trans.* **2010**, *33*, 35-40. DOI: 10.1149/1.3484759. (e) Matsumoto, H.; Terasawa, N.; Tsuzuki, S.; Sakaebe, H. Charge and Discharge Property of $Li/LiCoO_2$ Cell Using Ionic Liquids Composed of N,N-Diethyl-N-Methyl-N-(2-Methoxyethyl)Ammonium and Fluorosulfonyl (Trifluoromethylsulfonyl) Amide. *ECS Trans.* **2011**, *33*, 37-42. DOI: 10.1149/1.3563088. (f) Reiter, J.; Jeremias, S.; Paillard, E.; Winter, M.; Passerini, S. Fluorosulfonyl-(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids with enhanced asymmetry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2565–2571. DOI: 10.1039/C2CP43066E. (g) Kühnel, R-S.; Reiter, J.; Jeong, S.; Passerini, S.; Balducci, A. Anodic stability of aluminum current collectors in an ionic liquid based on the (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide anion and its implication on high voltage supercapacitors. *Electrochem. Commun.* **2014**, *38*, 117-119. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.11.014. (h) Meister, P.; Siozios, V.; Reiter, J.; Klamor, S.; Rothermel, S.; Fromm, O.; Meyer, H-W.; Winter, M.; Placke, T. Dual-Ion Cells based on the Electrochemical Intercalation of Asymmetric Fluorosulfonyl-(trifluoromethanesulfonyl) imide Anions into Graphite. *Electrochim. Acta* **2014**, *130*, 625-633. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.03.070.

[216] Liu, K.; Zhou, Y.-X.; Han, H.-B.; Zhou, S.-S.; Feng, W.-F.; Nie, J.; Li, H.; Huang, X.-J.; Armand, M.; Zhou, Z.-B. Ionic liquids based on (fluorosulfonyl)(pentafluoroethanesulfonyl)imide with various oniums. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7145-7151. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.06.085.

[217] Liu, C.; Xu, F.; Feng, S.; Zheng, L.; Zhang, H.; Feng, W.; Huang, X.; Armand, M.; Nie, J.; Zhou, Z. New hydrophobic ionic liquids based on (fluorosulfonyl)(polyfluorooxaalkanesulfonyl)imides with various oniums. *Electrochim. Acta* **2013**, *99*, 262-272. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.095.

[218] (a) Qun, C. Method for preparing bis(fluorosulfonyl)imide onium salt. WO2015149502A1, **2015**. (b) Poshusta, J. C.; Tracy, R. Process for producing hydrogen bis(fluorosulfonyl)imide. US20170183230A1, **2017**.

[219] (a) Appel, R.; Becke-Goehring, M.; Eisenhauer, G.; Hartenstein, J. Imidobisschwefelsäurechlorid. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 625-626. DOI: 10.1002/cber.19620950307. (b) Xu, K.; Angell, C. A. Effect of N-substituents on protonation chemistry of trichlorophosphazenes. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 16-23. DOI: 10.1016/S0020-1693(99)00385-0.

[220] Becke-Goehring, M.; Fluck, E.; Failli, A.; Moeller, T. Imidodisulfuric Acid Chloride. *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 105-107. DOI: 10.1002/9780470132395.ch27.

La première étape consiste à faire réagir l'acide amidosulfurique (NH_2SO_3H) (1 équivalent) avec du pentachlorure de phosphore (V) (2 équivalents). Après évaporation d'HCl gazeux au cours de la réaction, le $POCl_3$ généré est distillé à 80 °C sous 20 mm Hg. Le chlorure d'acide triclorophosphazosulfurique obtenu réagit ensuite avec de l'acide chlorosulfonique (1 à 1.1 équivalents) pour conduire au bis(chlorosulfonyl)imide avec de bons rendements (72-80 %) après distillation sous vide. Cette séquence est relativement efficace mais nécessite plusieurs étapes de purification au cours de la synthèse. De plus, cette réaction n'est pas pratique en raison de la séparation difficile du sous-produit $POCl_3$.

En 2005, Beran et Příhoda ont proposé une nouvelle synthèse du HCSI avec un rendement quasi-quantitatif (**Schéma 85**).[221]

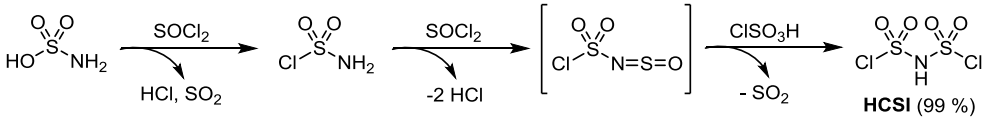


Schéma 85 : Synthèse du bis(chlorosulfonyl)imide selon Beran et Příhoda.

Il a été supposé qu'un équivalent d'acide amidosulfurique pouvait réagir avec 2.8 équivalents de chlorure de thionyle ($SOCl_2$) pour générer l'intermédiaire $ClSO_2N{=}S{=}O$. L'acide chlorosulfonique ($ClSO_3H$) présent dans le milieu (1 équivalent) permet la préparation du HCSI. Cependant, cette synthèse présente l'inconvénient majeur de générer de nombreux sous-produits à hauteur de 53 % de la masse des réactifs de départ.

Le HCSI peut également être obtenu par la réaction d'un équivalent d'hexaméthyldisilazane (HMDS) avec deux équivalents de chlorure de sulfuryle (SO_2Cl_2) dans l'acétonitrile (**Schéma 86**).[222]

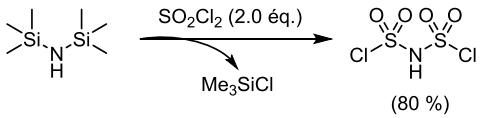


Schéma 86 : Procédé de préparation du HCSI

Après 3 h de réaction à 80 °C, le produit est obtenu en une seule étape avec un rendement de 80 %. Cette méthode a l'avantage d'être simple et pratique mais n'est pas appropriée pour une préparation industrielle puisque l'HMDS présente un coût relativement élevé.

2.4.1.2. Préparation du bis(fluorosulfonyl)imide

Le bis(fluorosulfonyl)imide ($H[(FSO_2)_2N]$, HFSI) est un réactif permettant l'accès à de nombreux composés avec un anion FSI^- incluant les sels de métaux et les liquides ioniques.[223] Le HFSI peut être préparé historiquement par une fluoration nucléophile de HCSI avec de l'arsenic trifluoré (AsF_3)[224] (**Schéma 87a**) ou de l'antimoine trifluoré (SbF_3) (**Schéma 87b**).[225]

[221] Beran, M.; Příhoda, J. A New Method of the Preparation of Imido-bis(sulfuric acid) Dihalogenide, (F, Cl), and the Potassium Salt of Imido-bis(sulfuric acid) Difluoride. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 55-59. DOI: 10.1002/zaac.200400325.
[222] Hammami, A.; Marsan, B. Process for preparing sulfonylimides and derivatives thereof. US 2007/0043231 A1, Transfert Plus, S.E.C, **2007**.
[223] (a) Appel, R.; Eisenhauer, G. Die Synthese des Imidobisschwefelsäurefluorids, $HN(SO_2F)_2$. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 246-248. DOI: 10.1002/cber.19620950139. (b) Ruff, J. K. The Imidodisulfuryl Fluoride Ion. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1446-1449. DOI: 10.1021/ic50032a019.
[224] Ruff, J. K.; Lustig, M.; Pavlath, A. E.; Guertin, J. P. Imidodisulfuryl Fluoride, Cesium Imidodisulfuryl Fluoride, and Fluoroimidodisulfuryl Fluoride: [Imidobis(Sulfuryl Fluoride), Cesium Imidobis(Sulfuryl Fluoride), and Fluoroirnidobis(Sulfuryl Fluoride)]. *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 138-143. DOI: 10.1002/9780470132425.ch29.

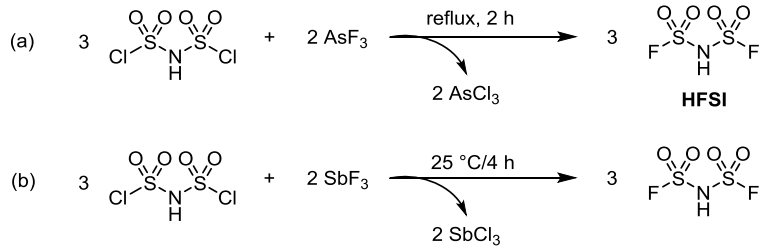


Schéma 87 : Préparation du bis(fluorosulfonyl)imide

Cette fluoration du HCSI est typiquement réalisée avec un large excès d'arsenic trifluoré. Cependant, AsF_3 est particulièrement toxique et présente une grande volatilité qui ne permet pas de le manipuler sur de grandes quantités, il n'est d'ailleurs plus commercialisé. Dans le cas d'une fluoration avec SbF_3, le sous-produit ($SbCl_3$) issu de cette réaction est très soluble dans le HFSI ($T_{éb}$ = 170,8 °C)[223a] avec un point d'ébullition à 220,3 °C relativement similaire d'où un produit difficilement isolé. Généralement, le produit est contaminé avec des composés chlorés ne permettant pas son utilisation pour des applications électrochimiques.

Le HFSI peut aussi être synthétisé en traitant l'urée (NH_2CONH_2),[223a] l'isocyanate fluorosulfonyle (FSO_2NCO),[226] ou $Cl_3P{=}N\text{-}SO_2Cl$[227] avec de l'acide fluorosulfonique (FSO_3H) (**Schéma 88**).

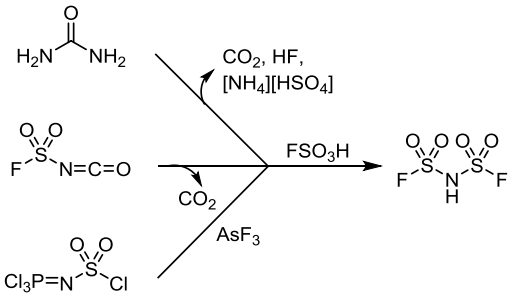


Schéma 88 : Autres méthodes d'obtention du HFSI

Cependant, FSO_3H est faiblement accessible (25 mL = 248 euros chez Sigma Aldrich). De plus, ce réactif est toxique et corrosif, et l'isolation du produit HFSI est relativement difficile avec son point d'ébullition très proche de celui du réactif de départ FSO_3H ($T_{éb}$ = 166,8 °C). Il est également difficile de contrôler la réaction en raison d'une exothermie localisée durant l'addition de l'acide fluorosulfonique dans le milieu. Par conséquent, un rendement assez faible est obtenu par cette réaction (20-40 %).

En 2013, Singh et al. ont montré que le HFSI peut être synthétisé avec un excellent rendement de 90 % par la fluoration de HCSI avec le trifluorure de bismuth (BiF_3) à température ambiante (**Schéma 89**).[228]

---

[225] (a) Hiemisch, O.; Henschel, D.; Blaschette, A.; Jones, P. G. Polysulfonylamine. LXXVII. Synthese neuer Triorganoelement(IV)-di(fluorsulfonyl)amide $R_3EN(SO_2F)_2$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) und Kristallstrukturen von $Me_3PbN(SO_2F)_2$ und $CsN(SO_2F)_2$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 324-332. DOI: 10.1002/zaac.19976230152. (b) Krumm, B.; Vij, A.; Kirchmeier, R. L.; Shreeve, J. M. Synthesis of Poly- and the First Perfluoroalkyl-$N(SO_2F)_2$ Derivatives: Improved Methods for the Preparation of $XN(SO_2F)_2$ (X = H, Cl) and Single-Crystal Diffraction Studies of $HN(SO_2Cl)_2$, $HN(SO_2F)_2$, and $CF_3CH_2N(SO_2F)_2$. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6295-6303. DOI: 10.1021/ic9800031.

[226] Appel, R.; Rittersbacher, H. Über die Reaktion von Sulfuryl-di-isocyanat mit Halogeno-schwefelsäuren. Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Fluorsulfonylisocyanat und Imido-bis-schwefelsäurefluorid. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 849–851. DOI: 10.1002/cber.19640970330.

[227] Ruff, J. K. Chemistry of trichlorophosphazosulfuryl chloride. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 2108-2110. DOI: 10.1021/ic50057a040.

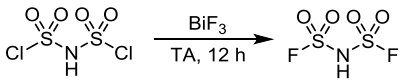


Schéma 89 : Synthèse du HFSI par Singh et al.

Contrairement aux réactifs fluorés AsF_3 et SbF_3, BiF_3 est plus facile à manipuler et plus respectueux de l'environnement. Le produit peut être récupéré par une simple distillation sous vide du milieu réactionnel.

En 2011, Michot a utilisé le bis(chlorosulfonyl)imide (HCSI) en présence d'un large excès de fluorure d'hydrogène (4 équivalents) pour obtenir HFSI avec un rendement faible (0-55 %) malgré un chauffage à 130 °C.[229] Plus récemment, le rendement de cette réaction a été amélioré (80-95 %) par Poshusta et al. par l'utilisation d'un réacteur sous agitation dans des conditions de reflux de HF (19,5 °C à pression atmosphérique).[230] Le HCl généré au cours de la réaction est continuellement éliminé avec un point d'ébullition nettement plus bas (-85,05 °C) que celui du HF alors que le HFSI est distillé en toute fin de réaction. Ces auteurs continuent d'améliorer ce procédé qui reste perfectible.[218b]

Ainsi, plusieurs méthodes proposent la préparation du bis(fluorosulfonyl)imide mais peu d'entre elles permettent une synthèse à grande échelle dans des conditions satisfaisantes et peu coûteuses. A ce jour, HFSI est principalement utilisé pour la préparation de sels de métaux alcalins, en particulier le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI), et quelques liquides ioniques pour des applications en tant qu'électrolyte.[214,216,231]

2.4.2. Les (fluorosulfonyl)(perfluoroalkanesulfonyl)imides

Historiquement, le (fluorosulfonyl)(trifluoroalkanesulfonyl)imide ($(FSO_2)(CF_3SO_2)NH$, HFTFSI) peut être obtenu à partir de deux séquences présentées sur le **Schéma 8**.

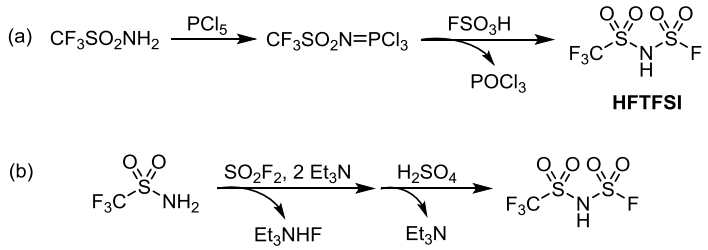


Schéma 90 : Synthèses du (fluorosulfonyl)(trifluoroalkanesulfonyl)imide

La première séquence (**Schéma 90a**) débute par la réaction du trifluorométhanesulfonamide avec PCl_5 conduisant au *N*-trifluorométhylsulfonyl-*P,P,P*-trichlorophosphazène qui est ensuite traité avec l'acide fluorosulfonique.[232] Cette synthèse nécessite de distiller le $POCl_3$ généré et le produit est généralement difficilement isolé par la présence de sous-produits chlorés. Le HFTFSI peut aussi être

[228] Singh, R. P.; Martin, J. L.; Poshusta, J. C. Synthesis of bis(fluorosulfonyl)imide. US 8377406B1, Boulder Ionics Corporation, **2013**.
[229] Michot, C. Sulphonyl-1,2,4-triazole salts. US7919629B2, **2011**.
[230] Poshusta, J. C.; Martin, J. L.; Singh, R. P. Synthesis of hydrogen bis(fluorosulfonyl)imide. US8722005B1, **2014**.
[231] (a) Liu, Y.; Zhou, S.; Han, H.; Li, H.; Nie, J.; Zhou, Z.; Chen, L.; Huang, X. Molten salt electrolyte based on alkali bis(fluorosulfonyl)imides for lithium batteries. *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 524-529. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.044. (b) Philippe, B.; Dedryvère, R.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K. Improved Performances of Nanosilicon Electrodes Using the Salt LiFSI: A Photoelectron Spectroscopy Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9829-9842. DOI: 10.1021/ja403082s. (c) Tominaga, Y.; Yamazaki, K. Fast Li-ion conduction in poly(ethylene carbonate)-based electrolytes and composites filled with TiO_2 nanoparticles. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4448-4450. DOI: 10.1039/C3CC49588D.
[232] Roesky, V. H. W.; Giere, H. H. Darstellung von N-Trifluormethansulfonyl-sulfonylfluoridamid und einige Reaktionen. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 171-175 DOI: 10.1016/0020-1650(71)80146-0.

préparé à partir du même réactif sulfonamide avec du fluorure de sulfuryle gazeux en présence d'une base légèrement nucléophile comme la triéthylamine (**Schéma 90b**).[233] Cependant, le réactif de départ utilisé pour chacune de ces séquences est coûteux (92.30 euros pour 1 gramme).

Le HFTFSI est également préparé par fluoration de son analogue chloré, le (chlorosulfonyl)(trifluoroalkanesulfonyl)imide (H[($ClSO_2$)(CF_3SO_2)N], HCTFSI) dont la synthèse est présentée ci-dessous.[234]

2.4.2.1. Préparation du (chlorosulfonyl)(trifluoroalkanesulfonyl)imide

Le HCTFSI peut être obtenu par protonation de $ClSO_2N{=}PCl_3$ avec l'acide trifluorométhanesulfonique (**Schéma 91a**),[235] par réaction de $CF_3SO_2N{=}PCl_3$ avec l'acide chlorosulfonique (**Schéma 91b**),[232] ou par réaction de $ClSO_2NCO$ avec CF_3SO_3H (**Schéma 91c**).[236]

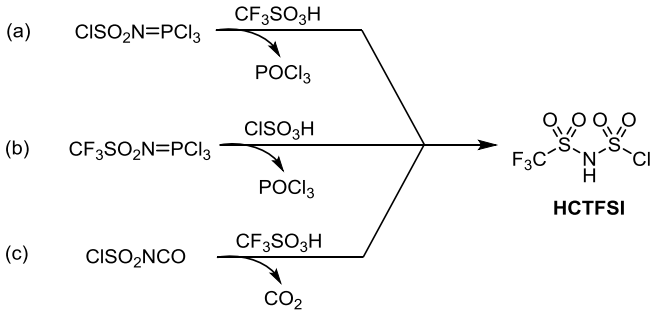


Schéma 91 : Synthèses du (chlorosulfonyl)(trifluoroalkanesulfonyl)imide

Nous pouvons noter que les (chlorosulfonyl)(perfluoroalkanesulfonyl)imides dont le HCTFSI peuvent être préparés à partir d'un sulfonamide fluoré.

Les sulfonamides fluorés ($R_fSO_2NH_2$) sont typiquement obtenus par réaction d'un fluorure perfluoroalkanesulfonyle avec l'ammoniac. En revanche, cette méthode ne peut pas être employée avec le chlorure de perfluoroalkanesulfonyle (R_fSO_2Cl, R_f = *n*-C_mF_{2m+1}, m > 1), à l'exception du chlorure de trifluorométhanesulfonyle (CF_3SO_2Cl),[237] en raison de la réaction rédox compétitive entre RSO_2Cl et l'ammoniac ou une alkylamine puisqu'un sous-produit perfluoroalkanesulfinate est formé (**Schéma 92**).[238]

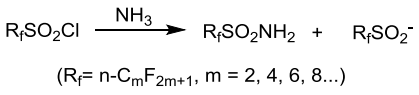


Schéma 92 : Préparation de précurseurs $R_fSO_2NH_2$

[233] Howells, R. D.; Lamanna, W. M.; Fanta, A. D.; Waddell, J. Preparation of bis (fluoroalkylenesulfonyl) imides and (fluoroalkysulfony) (fluorosulfonyl) imides. US5874616A, Minnesota Mining and Manufacturing Company, **1999**.

[234] Han, H.-B.; Zhou, Y.-X.; Liu, K.; Nie, J.; Huang, X.-J.; Armand, M.; Zhou, Z.-B. Efficient Preparation of (Fluorosulfonyl)(pentafluoroethanesulfonyl)imide and Its Alkali Salts**.** *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 472-474. DOI: 10.1246/cl.2010.472.

[235] Xu, K.; Day, N. D.; Angell, C. A. A new protonation chemistry of phosphazenes and the formation of bis(sulfonyl)imides. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 261-264. DOI: 10.1016/S1387-7003(99)00060-X.

[236] Okumura, Y.; Takei, K.; Sato, S.; Sato, Y. SULFONYLIMIDE SALT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME. WO 2009123328, Nippon Shokubai Co., Ltd., **2009**.

[237] Pevere, V.; Marx, E.; Gilbert, L. Procédé de synthèse de perfluorosulfonamides, de perfluorosulfonimides et de leurs sels, ainsi qu'un réactif de sulfonylation. WO1998052886A1, Rhodia Chimie, **1998**.

[238] Benefice-Malouet, S.; Blancou, H.; Teissedre, R.; Commeyras, A. Mise au point d'un procédé de préparation catalytique de perfluoroalkyl sulfonamide par addition d'éthylamine à un chlorure d'acide perfluoroalcane sulfonique. *J. Fluorine Chem.* **1986**, *31*, 319-332. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)81434-7.

En 2010, une approche synthétique efficace autour de l'accès à des perfluoroalkanesulfonamides a été décrite par Zhou et al. (**Schéma 93**).[234]

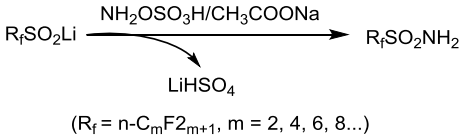


Schéma 93 : Préparation de perfluoroalkanesulfonamides

Le perfluoroalkanesulfinate ($R_fSO_2^-$) est rapidement transformé en perfluoroalkanesulfonamide avec un rendement modéré de 70 % par l'amination avec l'acide hydroxylamine-O-sulfonique (NH_2OSO_3H) dans des conditions basiques douces à température ambiante.

2.4.2.2. Accès aux (fluorosulfonyl)(perfluoroalkanesulfonyl)imides

Récemment, sur le même principe que la préparation du HCSI à partir de $SOCl_2/ClSO_3H$ et NH_2SO_3H,[221] Zhou et al.[234] ainsi que Beran et al.[239] ont indépendamment décrit une nouvelle méthode pour la préparation de précurseurs (fluorosulfonyl)(perfluoroalkanesulfonyl)imides par la réaction de $R_fSO_2NH_2$ (avec R_f = *n*-C_mF_{2m+1} et m≥1) avec $SOCl_2/ClSO_3H$ suivie d'une fluoration par SbF_3,[234] un complexe HF-pyridine ou KF (**Schéma 94**).[239]

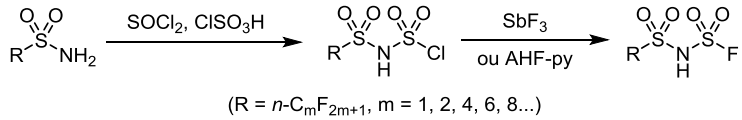


Schéma 94 : Synthèse de (chlorosulfonyl)(perfluoroalkanesulfonyl)imides

2.5. Principales voies d'accès aux sulfonimides

Pour accéder à des sulfonimides de structures plus diversifiées, il est possible de mettre en réaction des halogénures de sulfonyle ($R\text{-}SO_2X$) avec des composés sulfonamides ($R\text{-}SO_2NHR$). Même si certains sont stables et commerciaux, ces réactifs doivent être préparés et plusieurs méthodes sont intéressantes. Dans un premier temps, nous allons présenter les principaux travaux permettant l'accès aux halogénures de sulfonyle (**2.5.1**) puis aux sulfonamides (**2.5.2**) pour terminer dans une dernière partie sur l'accès aux sulfonimides à partir des deux réactifs précédents (**Schéma 95**).

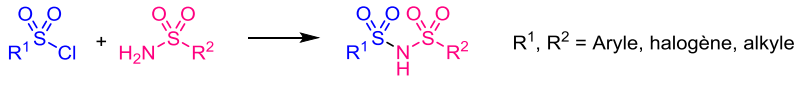


Schéma 95 : Représentation de l'accès au sulfonimides

2.5.1. Préparation de RSO_2Cl

Les chlorures de sulfonyle constituent des intermédiaires clé pour la préparation de nombreux composés organosoufrés tels que les sulfones, sulfonates et sulfonamides (**Schéma 96**).

[239] Beran, M.; Příhoda, J.; Taraba, J. A new route to the syntheses of N-(fluorosulfuryl)sulfonamide salts: Crystal structure of Ph_4P^+ $[CF_3SO_2NSO_2F]^-$. *Polyhedron* **2010**, *29*, 991-994. DOI: 10.1016/j.poly.2009.11.024.

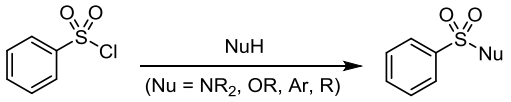


Schéma 96 : Formation de composés organosoufrés à partir d'un chlorure de sulfonyle

Différentes méthodes peuvent être utilisés pour la formation de chlorures d'arènesulfonyles comme nous pouvons le voir ci-dessous (**Figure 34**).

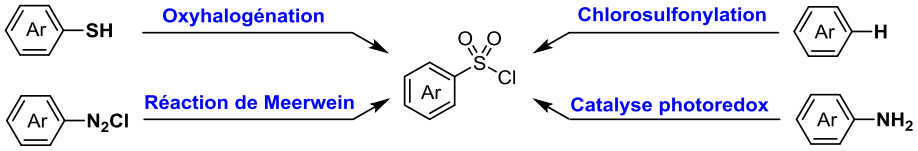
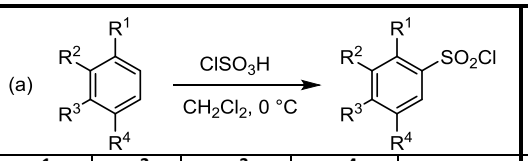


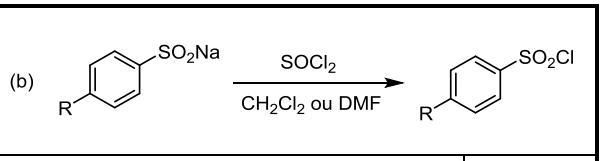
Figure 34 : Différentes voies d'accès aux chlorures de sulfonyle aromatiques

2.5.1.1. Chlorosulfonylation d'aromatiques

La chlorosulfonylation d'un aromatique peut être effectuée directement par réaction avec $ClSO_3H$[240] (**Tableau 8a**) ou SO_2Cl_2 s'il s'agit d'un sulfonate d'aryle (**Tableau 8b**).[241]



R^1	R^2	R^3	R^4	Rdt (%)
H	H	OCH_3	H	71
OCH_3	H	H	OCH_3	92
CH_3	H	CH_3	H	80
H	H	*i*-C_4H_9	H	81
H	H	F	H	80
CH_3	H	H	CH_3	98
H	NO_2	H	H	82
Cl	H	H	CH_3	80
H	H	Br	H	78



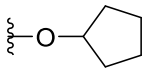
R	Rdt (%)
OH	92
$O(CH_2)_3CH_3$	61
$OCH(CH_3)_2$	53
$OCH_2CH(CH_3)_2$	40
	55

Tableau 8 : Chlorosulfonylation de benzènes (a) et de sulfonates d'aryles (b)

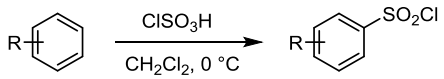
La chlorosulfonylation d'un benzène avec l'acide chlorosulfonique ($ClSO_3H$) est très utilisée pour des substrats aromatiques relativement simples.[242] En effet, cette réaction a notamment été

[240] (a) Jha, T.; Basu, S.; Halder, A. K.; Adhikari, N.; Samanta, S. Possible anticancer agents: synthesis, pharmacological activity, and molecular modeling studies on some 5-*N*-Substituted-2-*N*-(substituted benzenesulphonyl)-L(+)Glutamines. *Med. Chem. Res.* **2017**, *26*, 1437-1458. DOI 10.1007/s00044-017-1858-1. (b) Samanta, S.; Srikanth, K.; Banerjee, S.; Debnath, B.; Gayen, S.; Jha, T. 5-*N*-Substituted-2-(substituted benzenesulphonyl) glutamines as antitumor agents. Part II: Synthesis, biological activity and QSAR study. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 1413-1423. DOI: 10.1016/j.bmc.2004.01.006.

[241] (a) Guo, X.; Yang, Q.; Xu, J.; Zhang, L.; Chu, H.; Yu, P.; Zhu, Y.; Wei, J.; Chen, W.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Sun, H.; Tang, Y.; You, Q. Design and bio-evaluation of indole derivatives as potent Kv1.5 inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 6466-6476. DOI: 10.1016/j.bmc.2013.08.041. (b) Li, Y.-L.; Qi, X.-Y.; Jiang, H.; Deng, X.-D.; Dong, Y.-P.; Ding, T.-B.; Zhou, L.; Mena, P.; Chu, Y.; Wang, R.-X.; Jiang, X.-C.; Ye, D.-Y. Discovery, synthesis and biological evaluation of 2-(4-(*N*-phenethylsulfamoyl)phenoxy)acetamides (SAPAs) as novel sphingomyelin synthase 1 inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 6173-6184. DOI: 10.1016/j.bmc.2015.07.060.

[242] Zürcher, M.; Hof, F.; Barandun, L.; Schütz, A.; Schweizer, W. B.; Meyer, S.; Bur, D.; Diederich, F. Synthesis of *exo*-3-Amino-7-azabicyclo[2.2.1]heptanes as a Class of Malarial Aspartic Protease Inhibitors: Exploration of Two Binding Pockets. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1707-1719. DOI: 10.1002/ejoc.200801184.

réalisée sur des aryles substitués par un halogène, un groupement nitro[243] ou une fonction éther avec différentes longueurs de chaînes aliphatiques (**Schéma 97**).[244]



Avec R = 4-F (80%), 4-Br (78%), 3-NO_2 (82%)
4-OCH_3 (71%), 4-OCH_2CH_3 (71 %), 4-$O(CH_2)_2CH_3$ (50 %), 4-$(CH_2)_3CH_3$ (54 %)

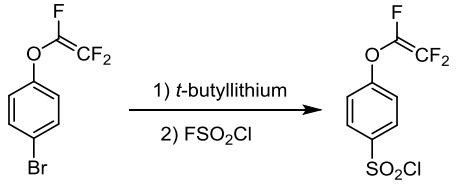
Schéma 97 : Chlorosulfonylation d'aromatiques

Les chlorures de sulfonyles sont généralement obtenus avec des rendements satisfaisants (50-98 %). En revanche, cette méthode montre certaines limites lorsqu'il est nécessaire d'utiliser des conditions dures avec des aromatiques fortement fonctionnalisés.[245]

Lorsque le réactif de départ est un sulfonate d'aryle, les chlorures de sulfonyles sont obtenus avec des rendements variables en fonction de la substitution, uniquement par des groupements électrodonneurs (éther), de l'aryle (**Tableau 8b**).

Ainsi, ces deux séquences complémentaires permettent d'aboutir aux chlorures de sulfonyle avec des rendements variant de modestes à excellents bien qu'elles ne soient pas applicables à tous les substrats.

Nous noterons également que la chlorosulfonylation d'un aromatique halogéné est une méthode assez récente qui nécessite l'utilisation d'un organolithien en présence de chlorure de sulfonyle. En 2005, Desmarteau et al. ont préparé le chlorure de sulfonyle du 4-[(Trifluorovinyl)oxy]bromobenzène avec un bon rendement (**Schéma 98**).[246]



(65 %)

Schéma 98 : Formation d'un chlorure de sulfonyle à partir d'un bromobenzène

Pour cela, l'échange brome-lithium est réalisé en présence de 1.1 équivalents de *tert*-butyllithium suivi de l'addition nucléophile de l'aryllithien sur FSO_2Cl (2.7 équivalents) pour conduire au chlorure de sulfonyle avec un rendement de 65% après une distillation sous vide (10^{-2} Torr à 100 °C).

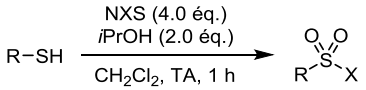
2.5.1.2. Oxyhalogénation de thiols

L'oxyhalogénation de thiols est l'une des principales méthodes nécessitant la combinaison entre un oxydant et une source de chlore comme le *N*-Chlorosuccinimide (NCS)/Bu_4NCl,[247] la 1,3-

[243] Morizur, V. Olivero, S.; Desmurs, J. R.; Philippe Knauth, P.; Dunach, E. Novel lithium and sodium salts of sulfonamides and bis(sulfonyl)imides: synthesis and electrical conductivity. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 6193-6197. DOI: 10.1039/c4nj01191k.
[244] Liu, P.; Du, Y.; Song, L.; Shen, J.; Li, Q. Novel, potent, selective and cellular active ABC type PTP1B inhibitors containing (methanesulfonyl-phenyl-amino)-acetic acid methyl ester phosphotyrosine mimetic. *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 7079-7088. DOI: 10.1016/j.bmc.2015.09.024.
[245] Adams, R.; Marvel, C. S.; Clarke, H. T.; Babcock, G. S.; Murray, T. F. BENZENESULFONYL CHLORIDE. *Org. Synth.* **1921**, *1*, 21. DOI: 10.15227/orgsyn.001.0021.
[246] Ford, L. A.; Desmarteau, D. D.; Smith Jr., D. W. Perfluorocyclobutyl (PFCB) aromatic polyethers: Synthesis and characterization of new sulfonimide containing monomers and fluoropolymers. *J. Fluor. Chem.* **2005**, *126*, 653-660. DOI:10.1016/j.jfluchem.2005.02.007.
[247] Veisi, H.; Ghorbani-Vaghei, R.; Hemmati, S.; Mahmoodi, J. Convenient One-Pot Synthesis of Sulfonamides and Sulfonyl Azides from Thiols Using *N*-Chlorosuccinimide. *Synlett* **2011**, *16*, 2315-2320. DOI: 10.1055/s-0030-1261232.

dichloro-5,5-diméthylhydantoïne (DCDMH)/$BnMe_3NCl$,[248] le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)/$ZrCl_4$,[249] H_2O_2/$TiCl_4$,[250] ou encore H_2O_2/$SOCl_2$,[251] l'hypochlorite de sodium (NaOCl)/HCl,[252] et l'Oxone/KCl.[253] Certains de ces oxydants peuvent également directement jouer ce double rôle tels que $NaOCl.5H_2O$,[254] NCS,[255] DCDMH[256] et ClO_2.[257]

Très récemment, Lujan-Montelongo et al.[258] ont développé une méthode rapide et simple pour générer des bromures ou chlorures de sulfonyle par l'oxydation de thiols en utilisant un système NXS-ROH (avec X = Br, Cl et R = *i*Pr) en tant qu'agent oxyhalogénant (**Schéma 99**). Les rendements obtenus sont généralement compris entre 70 % et 99 %.



(R = aryles, alkyles ; X = Br ou Cl)

Schéma 99 : Oxyhalogénation de thiols

Au même moment, Jereb et Hribernik ont également décrit une synthèse d'halogénures de sulfonyle (**Schéma 100**) à partir de thiols en présence de nitrate d'ammonium, d'une solution aqueuse de HCl ou HBr et d'oxygène comme oxydant pour conduire à un rendement entre 55 et 89 %.[259]

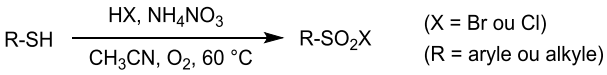


Schéma 100 : Préparation d'halogénures de sulfonyle par Jereb et Hribernik

Des variantes existent à ces méthodes en s'écartant de la fonction thiol de départ.[260,261,262,263,264,265] Parmi ces méthodes, nous noterons que les disulfures peuvent réagir avec NCS,[266] la

[248] Veisi, H. Convenient One-Pot Synthesis of Sulfonamides from Thiols and Disulfides Using 1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin (DCH). *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012,** *33,* 383-386. DOI: 10.5012/bkcs.2012.33.2.383.

[249] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Soheilizad, M. A Novel, Practical Synthesis of Sulfonyl Chlorides from Thiol and Disulfide Derivatives. *Synlett* **2009**, 17, 2773-2776. DOI: 10.1055/s-0029-1217989.

[250] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Khaledian, D. Synthesis of sulfonyl chlorides and thiosulfonates from H_2O_2-$TiCl_4$. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53,* 354-358. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.11.052.

[251] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Soheilizad, M. Direct Conversion of Thiols to Sulfonyl Chlorides and Sulfonamides. *J. Org. Chem.* **2009***, 74,* 9287-9291. DOI: 10.1021/jo901924m.

[252] Wright, S. W.; Hallstrom, K. N. A Convenient Preparation of Heteroaryl Sulfonamides and Sulfonyl Fluorides from Heteroaryl Thiols. *J. Org. Chem.* **2006***, 71,* 1080-1084. DOI: 10.1021/jo052164+.

[253] Madabhushi, S.; Jillella, R.; Sriramoju, V.; Singh, R. Oxyhalogenation of thiols and disulfides into sulfonyl chlorides/bromides using oxone-KX (X = Cl or Br) in water. *Green Chem.* **2014**, *16,* 3125-3131. DOI: 10.1039/C4GC00246F.

[254] Okada, T.; Matsumuro, H.; Iwai, T.; Kitagawa, S.; Yamazaki, K.; Akiyama, T.; Asawa, T.; Sugiyama, Y.; Kimura, Y.; Kirihara, M. An Efficient Method for the Preparation of Sulfonyl Chlorides: Reaction of Disulfides or Thiols with Sodium Hypochlorite Pentahydrate ($NaOCl{\cdot}5H_2O$) Crystals. *Chem. Lett.* **2015**, *44,* 185-187. DOI: 10.1246/cl.140899.

[255] Massah, A. R.; Sayadi, S.; Ebrahimi, S. A green, mild and efficient one-pot method for the synthesis of sulfonamides from thiols and disulfides in water. *RSC Adv.* **2012**, *2,* 6606-6616. DOI: 10.1039/C2RA20418E.

[256] Pu, Y.-M.; Christesen, A.; Ku, Y.-Y. A simple and highly effective oxidative chlorination protocol for the preparation of arenesulfonyl chlorides. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51,* 418-421. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.11.047.

[257] Lezina, O. M.; Rubtsova, S. A.; Kuchin, A. V. New synthesis of alkane- and arylsulfonyl chlorides by oxidation of thiols and disulfides with chlorine dioxide. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47,* 1249-1251. DOI: 10.1134/S1070428011080239.

[258] Silva-Cuevas, C.; Perez-Arrieta, C.; Polindara-García, L. A.; Lujan-Montelongo, J. A. Sulfonyl halide synthesis by thiol oxyhalogenation using NBS/NCS – iPrOH. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2244-2247. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.04.087.

[259] Jereb, M.; Hribernik, L. Conversion of thiols into sulfonyl halogenides under aerobic and metal-free conditions. *Green Chem.* **2017**, 19, 2286-2295. DOI: 10.1039/C7GC00556C.

[260] (a) Nishiguchi, A.; Maeda, K.; Miki, S. Sulfonyl Chloride Formation from Thiol Derivatives by *N*-Chlorosuccinimide Mediated Oxidation. *Synthesis* **2006**, *24*, 4131-4134. DOI: 10.1055/s-2006-950353. (b) Percec, V.; Bera, T. K.; De, B. B.; Sanai, Y.; Smith, J.; Holerca, M. N.; Barboiu, B.; Grubbs, R. B.; Fréchet, J. M. J. Synthesis of Functional Aromatic Multisulfonyl Chlorides and Their Masked Precursors. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 2104-2117. DOI: 10.1021/jo001694x.

chloration de sulfonates de sodium avec divers réactifs est également possible ($Ph_3P.Cl_2$,[267] chlorure cyanurique,[268] 1,3,5-triazo-2,4,6-triophosphorine 2,2,4,4,6,6-hexachlorure (TAPC),[269] ou encore Cl_3CCN/PPh_3)[270] alors que les réactifs de Grignard peuvent réagir avec SO_2 puis SO_2Cl_2[271] au même titre que les organolithiums avec SO_2 et NCS.[272]

Finalement, il existe de nombreux protocoles plus ou moins intéressants pour la formation de chlorures de sulfonyle à partir de divers réactifs qui nécessitent dans la plupart des cas une optimisation.

2.5.1.3. Réaction de Meerwein et catalyse photoredox

La chlorosulfonylation de dérivés de l'aniline est une méthode particulièrement utilisée en raison de son faible coût et d'un réactif de départ facile d'accès. Pour cela, il est nécessaire de préparer le sel de diazonium par une méthode traditionnelle avant d'obtenir le chlorure de sulfonyle. Cette séquence, modification de la réaction de Sandmeyer, a été décrite pour la première fois en 1957 par Meerwein et al. (**Schéma 101**).[273]

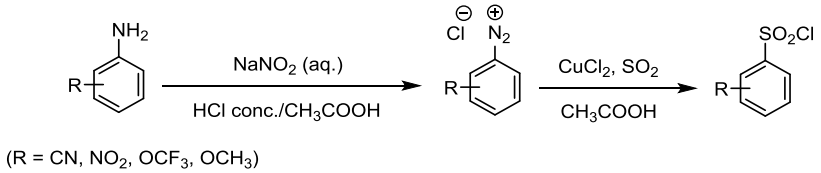


Schéma 101 : Chlorosulfonylation de sels diazonium

Dans cette séquence, l'ion diazonium particulièrement réactif est formé à partir d'une aniline en utilisant $NaNO_2$ dans un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'acide acétique. Le milieu

---

[261] Gareau, Y.; Pellicelli, J.; Laliberté, S.; Gauvreau, D. Oxidation of aromatic and aliphatic triisopropylsilanylsulfanyls to sulfonyl chlorides: preparation of sulfonamides. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7821-7824. DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.08.073.

[262] Yang, Z.; Zheng, Y.; Xu, J. Simple Synthesis of Sulfonyl Chlorides from Thiol Precursors and Derivatives by $NaClO_2$-Mediated Oxidative Chlorosulfonation. *Synlett* **2013**, *24*, 2165-2169. DOI: 10.1055/s-0033-1339675.

[263] Yang, Z.; Zhou, B.; Xu, J. Clean and Economic Synthesis of Alkanesulfonyl Chlorides from *S*-Alkyl Isothiourea Salts via Bleach Oxidative Chlorosulfonation. *Synthesis* **2014**, *46*, 225-229. DOI: 10.1055/s-0033-1338567.

[264] Yang, Z.; Xu, J. Convenient and Environment-Friendly Synthesis of Sulfonyl Chlorides from *S*-Alkylisothiourea Salts via *N*-Chlorosuccinimide Chlorosulfonation. *Synthesis* **2013**, *45*, 1675-1682. DOI: 10.1055/s-0033-1338743.

[265] Monnee, M. C. F.; Marijne, M. F.; Brouwer, A. J.; Liskamp, R. M. J. A practical solid phase synthesis of oligopeptidosulfonamide foldamers. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7991-7995. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)01387-3.

[266] Kirihara, M.; Naito, S.; Nishimura, Y.; Ishizuka, Y.; Iwai, T.; Takeuchi, H.; Ogata, T.; Hanai, H.; Kinoshita, Y.; Kishida, M.; Yamazaki, K.; Noguchi, T.; Yamashoji, S. Oxidation of disulfides with electrophilic halogenating reagents: concise methods for preparation of thiosulfonates and sulfonyl halides. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2464-2471. DOI: 10.1016/j.tet.2014.02.013.

[267] Kataoka, T.; Iwama, T.; Setta, T.; Takagi, A. Preparation of Sulfonamides from Sodium Sulfonates: $Ph_3P \cdot Br_2$ and $Ph_3P \cdot Cl_2$ as a Mild Halogenating Reagent for Sulfonyl Bromides and Sulfonyl Chlorides. *Synthesis* **1998**, 4, 423-426. DOI: 10.1055/s-1998-4488.

[268] (a) Blotny, G. A new, mild preparation of sulfonyl chlorides. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44,* 1499-1501. DOI: 10.1016/S0040-4039(02)02853-8. (b) Okada, T.; Matsumuro, H.; Iwai, T.; Kitagawa, S.; Yamazaki, K.; Akiyama, T.; Asawa, T.; Sugiyama, Y.; Kimura, Y.; Kirihara, M. An Efficient Method for the Preparation of Sulfonyl Chlorides: Reaction of Disulfides or Thiols with Sodium Hypochlorite Pentahydrate ($NaOCl{\cdot}5H_2O$) Crystals. *Chem. Lett.* **2015**, *44,* 185-187. DOI: 10.1246/cl.140899.

[269] Bahrami, K. TAPC-Promoted Synthesis of Sulfonyl Chlorides from Sulfonic Acids. *Synlett* **2011**, *18*, 2671-2674. DOI: 10.1055/s-0031-1289547.

[270] Chantarasriwong, O.; Jang, D. O.; Chavasiri, W. A practical and efficient method for the preparation of sulfonamides utilizing Cl_3CCN/PPh_3. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7489-7492. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.08.036.

[271] (a) Pandya, R.; Murashima, T.; Tedeschi, L.; Barrett, A. G. M. Facile one-pot synthesis of aromatic and heteroaromatic sulfonamides. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8274-8276. DOI: 10.1021/jo034643j. (b) Woolven, H.; Gonzalez-Rodriguez, C.; Marco, I.; Thompson, A. L.; Willis, M. C. DABCO-*Bis*(sulfur dioxide), DABSO, as a Convenient Source of Sulfur Dioxide for Organic Synthesis: Utility in Sulfonamide and Sulfamide Preparation. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4876-4878. DOI: 10.1021/ol201957n.

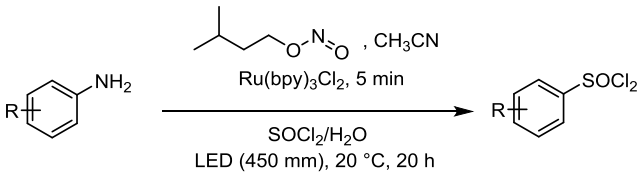
[272] Vedso, P.; Olesen, P. H.; Hoeg-Jensen, T. Synthesis of Sulfonyl Chlorides of Phenylboronic Acids. *Synlett* **2004**, *5*, 892-894. DOI: 10.1055/s-2004-817758.

[273] Meerwein, H.; Dittmar, G.; Göllner, R.; Hafner, K.; Mensch, F.; Steinfort, O. Untersuchungen über aromatische Diazoverbindungen, II. Verfahren zur Herstellung Aromatischer Sulfonsäurechloride, Eine Neue Modifikation der Sandmeyerschen Reaktion. *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 841-852. DOI: 10.1002/cber.19570900602.

réactionnel est ensuite ajouté à une solution saturée de SO_2 dans l'acide acétique contenant 0,2-0,4 mol % de $CuCl_2$.[274]

En 2010, Malet-Sanz et al. ont développé un nouveau protocole qui évite totalement l'utilisation d'acide et réduit significativement les précautions pratiques à prendre.[274] Le $NaNO_2$ est alors remplacé par *t*BuONO, soluble dans de nombreux solvants organiques et du chlorure de benzyltriéthylammonium (TEBAC) est utilisé afin d'éviter l'acide chlorhydrique. SO_2 est solubilisé dans l'acétonitrile avec $CuCl_2$ pour lequel un ligand neutre tel que l'éthylène glycol a été ajouté pour faciliter sa solubilisation.

Très récemment, Wangelin et al. ont amélioré le procédé de chlorosulfonylation des sels de diazonium par une catalyse photoredox (**Schéma 102**).



(R = 4-OMe (63 %), 4-SF_5 (76 %), 4-CO_2Me (75 %), 2-NO_2 (21 %), 2-N_3 (65 %), 2-Br (90 %), 3-Cl (75 %), 3-CF_3 (76 %), 3-CO_2Me (76 %))

Schéma 102 : Synthèse de chlorures de sulfonyle à partir d'aniline

Pour cela, la séquence "one-pot" nécessite toujours le passage par un sel de diazonium mais une quantité équimolaire de chlorure de thionyle et d'eau est utilisée pour former le SO_2 et HCl.[275] La chlorosulfonylation photocatalytique peut ensuite être réalisée dans des conditions relativement douces à température ambiante, dans un mélange acétonitrile-eau avec une faible quantité de complexe de ruthénium (0.5 mol %). De plus, divers groupements fonctionnels sont tolérés tels que les halogénures, azotures, nitro, CF_3, SF_5, esters et certains hétérocycles.

En résumé, les chlorures de sulfonyle peuvent être préparés selon différentes stratégies. De nouvelles méthodes ont été récemment développées, permettant la synthèse de structures plus complexes, dans des conditions plus douces et respectueuses pour l'environnement. Ces composés présentent un réel intérêt pour la synthèse des sulfonimides RSO_2NHSO_2R'puisqu'ils permettent notamment la préparation des sulfonamides RSO_2NH_2.

2.5.2. Préparation de RSO_2NHR

Pour atteindre la synthèse des sulfonimides, la préparation des sulfonamides est nécessaire. Celle-ci peut être réalisée à partir des chlorures de sulfonyle que nous avons présentés précédemment. Ainsi, la méthode traditionnelle pour former des (aryl)sulfonamides est la réaction entre un chlorure de sulfonyle et une amine dont un exemple est présenté ci-dessous (**Schéma 103**).[276]

[274] Malet-Sanz, L.; Madrzak, J.; Leya, S. V.; Baxendale, I. R. Preparation of arylsulfonyl chlorides by chlorosulfonylation of *in situ* generated diazonium salts using a continuous flow reactor. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5324-5332. DOI: 10.1039/c0ob00450b.

[275] Májek, M.; Neumeier, M.; Wangelin, A. J. V. Aromatic Chlorosulfonylation by Photoredox Catalysis. *ChemSusChem.* **2017**, *10*, 151-155. DOI: 10.1002/cssc.201601293.

[276] Cornelio, B.; Laronze-Cochard, M.; Ceruso, M.; Ferraroni, M.; Rance, G. A.; Carta, F.; Khlobystov, A. N; Fontana, A.; Supuran, C. T.; Sapi, J. 4-Arylbenzenesulfonamides as Human Carbonic Anhydrase Inhibitors (hCAIs): Synthesis by Pd Nanocatalyst-Mediated Suzuki-Miyaura Reaction, Enzyme Inhibition, and X- ray Crystallographic Studies. *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 721-732. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.5b01771.

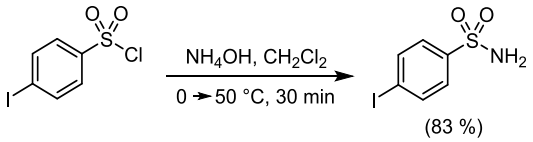


Schéma 103 : Préparation du 4-iodobenzène sulfonamide

Cependant, la préparation des sulfonamides est également possible à partir de composés nitro et d'arylsulfinates de sodium en présence de $FeCl_2$ comme catalyseur et de $NaHSO_3$ comme réducteur (**Schéma 104**).[277] Une large gamme de groupements fonctionnels est tolérée ce qui rend cette méthodologie intéressante pour accéder à divers sulfonamides avec des rendements modestes à excellents.

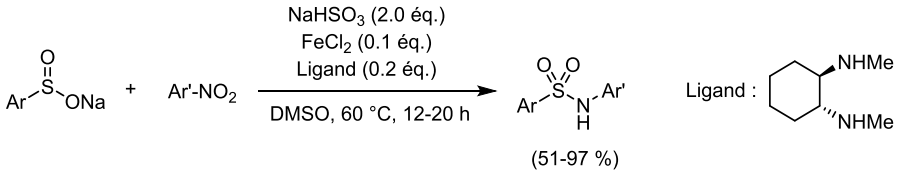


Schéma 104 : Synthèse de *N*-arylsulfonamides

Le couplage au palladium entre des iodures d'aryles et le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane bis(sulfur dioxyde) (DABSO) a été développé récemment pour conduire à des arylsulfinates qui peuvent être transformés par réaction "one-pot" en sulfonamides fonctionnalisés (**Schéma 105**).[278]

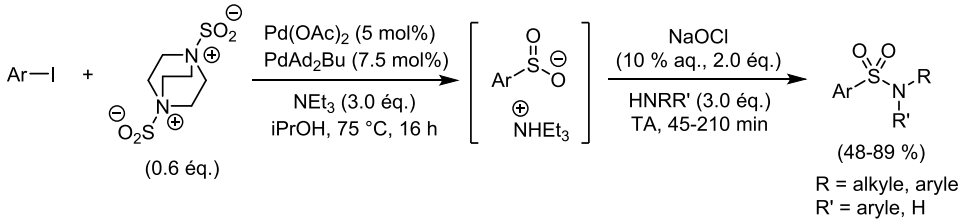


Schéma 105 : Synthèse one-pot d'arylsulfonamides

Comme nous l'avions noté précédemment dans la sous-partie **2.5.1.2.**, le traitement d'une fonction soufrée comme un sulfinate avec une solution aqueuse d'amine et d'hypochlorite de sodium est possible pour générer le chlorure de sulfonyle qui réagira avec une grande variété d'amines incluant les amines primaires et secondaires, les anilines et des dérivés aminoacides pour générer le sulfonamide correspondant.

Ainsi, l'accès aux sulfonamides est possible à partir de synthèses relativement rapides avec très peu d'étapes. Les séquences présentent une bonne tolérance fonctionnelle et peuvent conduire à de bons rendements.

[277] Zhang, W.; Xie, J.; Rao, B.; Luo, M. Iron-Catalyzed *N*-Arylsulfonamide Formation through Directly Using Nitroarenes as Nitrogen Sources. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3504-3511. DOI: 10.1021/acs.joc.5b00130.
[278] Flegeau, E. F.; Harrison, J. M.; Willis, M. C. One-Pot Sulfonamide Synthesis Exploiting the Palladium-Catalyzed Sulfination of Aryl Iodides. *Synlett.* **2016**, *27*, 101-105. DOI: 10.1055/s-0035-1560578.

2.5.3. Synthèses de composés sulfonimides

Afin de conclure cette introduction bibliographique, l'accès aux sulfonimides par réaction d'un chlorure de sulfonyle et d'un sulfonamide va être abordé dans cette dernière partie. Ainsi, nous allons présenter les différentes synthèses conduisant à des sulfonimides mono-aryles (**2.5.3.1**), biaryles (**2.5.3.2.**) puis dialkyles (**2.5.3.3.**).

2.5.3.1. Accès à des sulfonimides monoaryles

Reddy et al. ont préparé des 2-[(arylsulfonyl)aminosulfonyl]acétates de méthyles à partir du chlorosulfonylméthylacétate (1.0 éq.) et différents arylsulfonamides (1.0 éq.) dans du benzène avec de la triéthylamine (**Schéma 106**).[279] Après addition des réactifs, le milieu réactionnel est légèrement chauffé pendant 5 min pour conduire au sulfonimide avec un rendement satisfaisant (66-80 %).

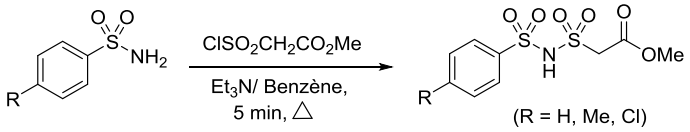


Schéma 106 : Synthèse de sulfonimides mono-aryle par Reddy et al.

En 2013, Laschat et al. ont synthétisé deux sels de potassium sulfonimides.[280] La première séquence consiste à traiter le chlorure 4-(dodécyloxy)-benzènesulfonyle commercial (1.0 éq.) avec du trifluorométhanesulfonamide (1.0 éq.) en présence de triéthylamine (5.0 éq.). Le sulfonimide fluoré résultant est ensuite converti en sel, après une recristallisation dans le méthanol en présence d'hydroxyde de potassium (1.0 éq.) (**Schéma 107**).

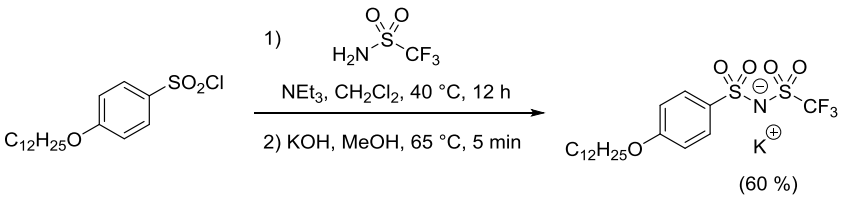


Schéma 107 : Synthèse du 4-(dodécyloxy)-*N*-(trifluorométhylsulfonyl)benzènesulfonamide de potassium

Dans un second temps, le 4-(dodécyloxy)-*N*-(méthylsulfonyl)benzènesulfonamide de potassium a été préparé à l'aide d'une séquence nécessitant la déprotonation du méthanesulfonamide (1.05 éq.) avec de l'hydrure de sodium (3.0 éq.) puis addition du chlorure 4-(dodécyloxy)-benzènesulfonyle (1.0 éq.). La séquence longue (3 jours d'agitation à température ambiante) permet d'obtenir le sel de potassium avec un rendement de 71 % après traitement par HCl puis KOH (**Schéma 108**).

[279] Reddy, G. M.; Reddy, P. R.; Padmavathi, V.; Padmaja, A. Synthesis and Antioxidant Activity of a New Class of Mono- and Bis-Heterocycles. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **2013**, *346*, 154-162. DOI: 10.1002/ardp.201200353.

[280] Butschies, M.; Neidhardt, M. M.; Mansueto, M.; Laschat, S.; Tussetschläger, S. Synthesis of guanidinium–sulfonimide ion pairs: towards novel ionic liquid crystals. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1093-1101. doi:10.3762/bjoc.9.121.

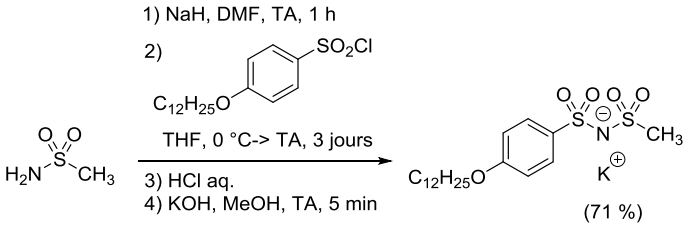


Schéma 108 : Synthèse du 4-(dodécyloxy)-*N*-(méthylsulfonyl)benzènesulfonamide de potassium

2.5.3.2. Accès à des sulfonimides biaryles

La séquence pour atteindre des sulfonimides biaryles est similaire aux précédentes, la réactivité du sulfonamide et du chlorure de sulfonyle pouvant nécessiter une optimisation dans certains cas. Nous pouvons citer les travaux de Cheng et al.[281] qui présentent la synthèse du 4-méthyl benzène benzène sulfonyl imide (MBBSI) à partir du *p*-toluène sulfonamide (2.0 éq.) et de l'hydroxyde de lithium (1.05 éq.) dissous dans de l'eau distillée avec du chlorure de benzène sulfonyle (1.0 éq.) (**Schéma 109**). Le produit est obtenu en 12 h à 95 °C avec un rendement de 59 %.

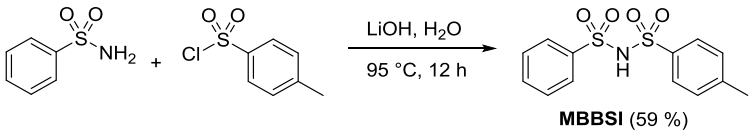


Schéma 109 : Synthèse d'un sulfonimide biaryle par Cheng et al.

2.5.3.3. Accès à des sulfonimides dialkyles

Il est possible de préparer des sels sulfonimides symétriques et dissymétriques selon deux méthodes. La première stratégie correspond à la réaction d'un ou deux fluorures de sulfonyles avec de l'ammoniaque et une amine tertiaire (**Schéma 110**).[282]

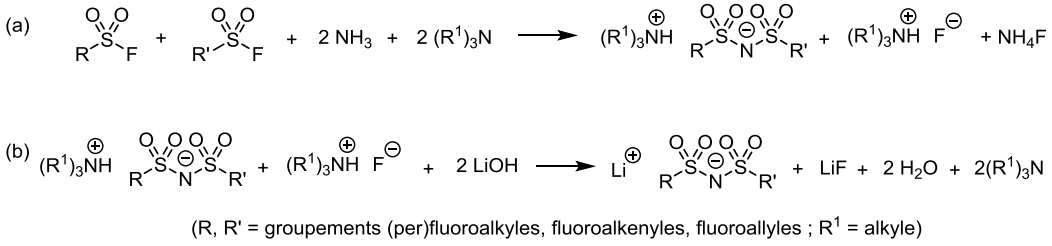


Schéma 110 : Méthode de synthèse de sulfonimides

La séquence génère du fluorure d'ammonium (NH_4F) (**Schéma 110a**) qu'il est possible d'éliminer par filtration en raison de sa non-solubilité lorsque la réaction est menée dans le dichlorométhane. Par la suite, pour isoler le sel sulfonimide (**Schéma 110b**), le cation ammonium $(R^1)_3NH^+$ est remplacé par un métal tel que Li^+ par l'ajout de deux équivalents d'hydroxyde de lithium. Le fluorure résultant (LiF) est éliminé par filtration tandis que l'amine tertiaire $(R^1)_3N$ et l'eau sont distillés pour conduire au sulfonimide pur.

[281] Zhang, Y.; Lim, C. A.; Cai, W.; Rohan, R.; Xu, G.; Sun, Y.; Cheng, H. Design and synthesis of a single ion conducting block copolymer electrolyte with multifunctionality for lithium ion batteries. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43857-43864. DOI: 10.1039/C4RA08709G
[282] Sakaguchi, H.; Fujii, F.; Sakai, S.; Kobayashi, Y.; Kita, Y. Method of preparing sulfonimide or its salt. US5723664A, **1998**.

La deuxième méthode consiste à faire réagir un sulfonamide avec un fluorure de sulfonyle en présence d'une base. Howells et al ont d'ailleurs développée cette méthode pour la préparation de sels sulfonimides avec des chaînes alkyles fluorées (**Schéma 111**).[233]

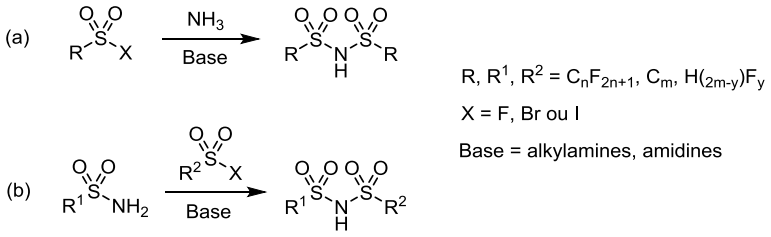


Schéma 111 : Synthèse de bis(fluoroalkylsulfonyl)imides (a) et de (fluoroalkylsulfonyl)(fluorosulfonyl)imides (b)

La synthèse de sulfonimides symétriques repose sur l'utilisation de deux équivalents d'halogénure de fluoroalkylsulfonyle en présence d'ammoniac et d'une base (**Schéma 111a**). Pour accéder à des sels sulfonimides dissymétriques, un fluoroalkylsulfonamide réagit avec un halogénure de fluoroalkylsulfonyle en présence d'une base (**Schéma 111b**). Cette méthode ne nécessite généralement pas de solvant puisque les réactifs sont bien souvent solubles entre eux.

Récemment, Matsumoto et al ont synthétisé un monoépoxyde à partir d'un sulfonimide de lithium LiCPSI (**Schéma 112a**).[283] Le 3-glycidyloxypropanesulfonyl-trifluorométhanesulfonylimide de lithium (LiGPSI) est obtenu à partir d'un chlorure de sulfonyle commercial converti en sulfonimide (LiCPSI) avec un rendement de 87 %, par traitement avec du trifluorométhanesulfonylimide et de l'hydroxyde de lithium. Ce composé est ensuite transformé en dérivé 3-hydroxy avant de conduire au LiGPSI en présence d'épichlorhydrine[284] ou épibromhydrine[285] et d'hydrure de lithium.

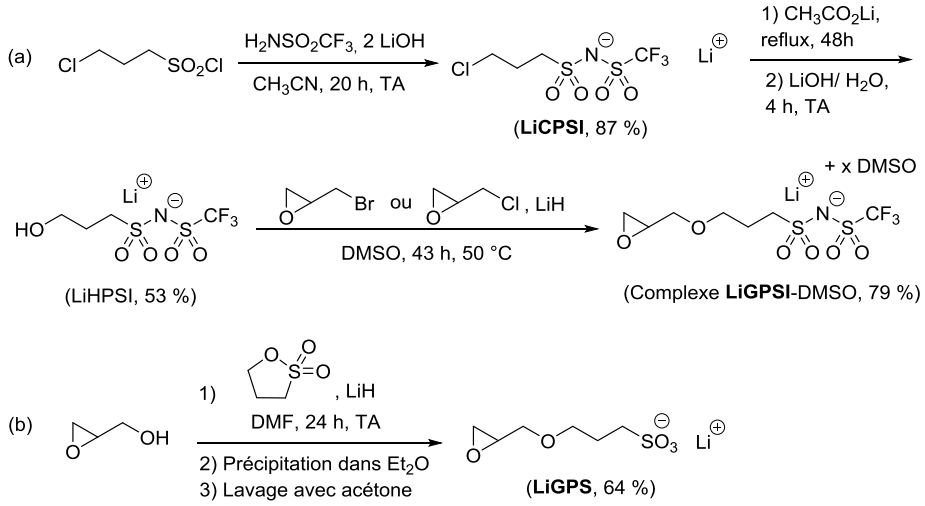


Schéma 112 : Synthèses du LiGPSI (a) et du LiGPS (b) par Matsumoto et al.

[283] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers by Copolymerization of Monoepoxy-Substituted Lithium Sulfonylimide and Diepoxy-Substituted Poly(ethylene glycol), and Their Properties. *J. Polym. Sci.Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1874-1880. DOI: 10.1002/pola.24614.

[284] Matsumoto, K.; Endo, T. Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers. *Reactive & Functional Polymers*. **2013**, *73*, 278-282. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.018.

[285] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers bu Copolymerization of Monoepoxy-Substituted Lithium Sulfonylimide and Diepoxy-Substitued Poly(ethylene glycol), and Their Properties. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1874-1880. DOI: 10.1002/pola.24614.

Il peut être noté que ces auteurs ont également préparé le 3-glycidyloxypropane sulfonate de lithium (LiGPS) (**Schéma 112b**). L'anion époxyde est obtenu à partir de glycidol et de propanesultone en présence d'hydrure de lithium avec un rendement de 64 %.[286]

2.6. Conclusion

Pour conclure, l'anion associé aux monomères LIs a une réelle influence sur les propriétés finales des PILs incluant la solubilité, la stabilité thermique mais aussi chimique, la température de transition vitreuse et la conductivité ionique.[287] L'anion NTf_2^- est particulièrement utilisé pour les LIs mais ces analogues sulfonimides ne représentent qu'une faible partie de la littérature. D'une manière générale, ces anions permettent une stabilité à l'hydrolyse, une faible viscosité et des températures de fusion basses.[288] Comme le démontre la recherche bibliographique précédente, différentes méthodes peuvent intervenir pour la synthèse de sulfonimides mais plusieurs protocoles ne sont pas fiables car difficiles à mettre en œuvre notamment sur une grosse échelle à partir de réactifs toxiques ou instables. Malgré un accès parfois difficile, les chlorures de sulfonyle et les sulfonamides semblent être les meilleurs précurseurs pour la préparation de sulfonimides fonctionnalisés. Cette recherche va permettre de mettre au point la synthèse de nouveaux sels sulfonimides en tant qu'analogues du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide et finalement comme monomères époxydes.

3. Résultats

3.1. Introduction

Cette partie a pour objectif de déterminer une ou des voies de synthèse pouvant permettre d'accéder à des anions sulfonimides fonctionnalisés et susceptibles d'apporter de nouvelles propriétés aux PILs. Plusieurs critères peuvent intervenir et nous souhaitons privilégier une séquence simple, flexible et envisageable sur une échelle de plusieurs grammes. Pour accéder plus spécifiquement à des PILs anioniques, il sera nécessaire d'intégrer dans la séquence une réaction de métathèse puis d'oxydation suivant la méthodologie mise au point précédemment.

3.2. Préparation de sulfonimides

Comme nous l'avons vérifié dans la recherche bibliographique, les anions sulfonimides peuvent être obtenus à partir de divers précurseurs synthétisés ou de réactifs commerciaux. La séquence pouvant être particulièrement rapide pour certains anions, nous avons débuté nos investigations en évaluant la synthèse d'un sulfonimide symétrique.

3.2.1. A partir du bis(chlorosulfonyl)imide

Le bis(chlorosulfonyl)imide est un réactif qu'il est nécessaire de synthétiser au laboratoire.

---

[286] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers with Lithium Counter Cations from a Difunctional Epoxide Containing Poly(ethylene glycol) and an Epoxide Monomer Carrying a Lithium Sulfonate Salt Moiety. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3113-3118. DOI: 10.1002/pola.24092.

[287] Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083. DOI: 10.1021/cr980032t.

[288] Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortaçsu, Ö. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *43*, 150-180. DOI: 10.1016/j.supflu.2007.05.013.

3.2.1.1. Préparation du réactif

Au regard de l'état de l'art, nous avons cherché à reproduire la méthode d'Hammami et Marsan qui est simple et pratique (**Schéma 113**).[222]

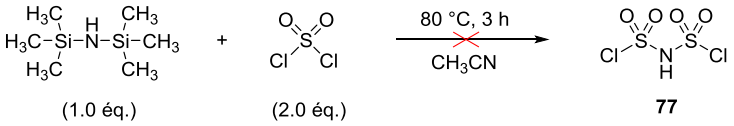


Schéma 113 : Synthèse du bis(chlorosulfonyl)imide

Avec ce protocole, le produit **77** est normalement obtenu avec un rendement de 80 % après 3 h de réaction au reflux. Cependant, cette méthode de synthèse n'a pas pu être reproduite malgré plusieurs essais.

Par conséquent, nous nous sommes tournés vers la synthèse de Beran et Příhoda[289] récemment utilisée par Berkessel et al. pour synthétiser ce même réactif (**Schéma 114**).[290]

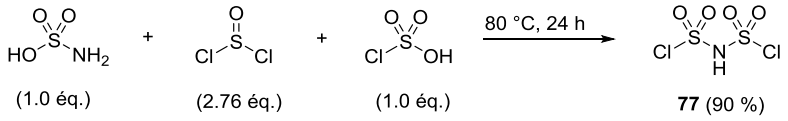


Schéma 114 : Préparation de l'imidobis(sulfuryl chlorure) **77**

Le mélange composé d'acide amidosulfurique et de chlorure de thionyle auquel est ajouté de l'acide chlorosulfonique, est très lentement chauffé à 130 °C pendant 24 h pour conduire à une solution homogène marron. Après distillation sous vide (16 mbar), la seconde fraction est collectée à 85 °C sous forme d'huile incolore qui cristallise dans la glace pour former le bis(chlorosulfonyl)imide avec un rendement de 90 %. Cette réaction est très sensible à l'air, les réactifs réagissent violemment au contact d'humidité, ce qui nécessite une atmosphère inerte d'argon et une verrerie anhydre. Ainsi, la reproductibilité de cette synthèse est particulièrement difficile puisque malgré le respect de ces précautions, celle-ci n'a été efficace qu'à deux reprises sur de nombreux essais effectués. Néanmoins, la quantité obtenue de ce réactif a été suffisante pour étudier sa réactivité.

3.2.1.2. Tests de la réactivité du bis(chlorosulfonyl)imide

Des premiers tests de réactivité du bis(chlorosulfonyl)imide ont été réalisés à partir d'alcools tels que le but-3-énol ou l'alcool 4-fluorobenzylique (**Schéma 115a**) mais aussi d'un organomagnésien, le bromure d'allylmagnésium (**Schéma 115b**).

[289] Beran, M.; Příhoda, J. A New Method of the Preparation of Imido-bis(sulfuric acid) Dihalogenide, (F, Cl), and the Potassium Salt of Imido-bis(sulfuric acid) Difluoride. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 55-59. DOI: 10.1002/zaac.200400325.
[290] Berkessel, A.; Christ, P.; Leconte, N.; Neudörfl, J-M.; Schäfer, M. Synthesis and Structural Characterization of a New Class of Strong Chiral Bronsted Acids: 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(sulfuryl)imides (JINGLEs). *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5165-5170. DOI: 10.1002/ejoc.201000810.

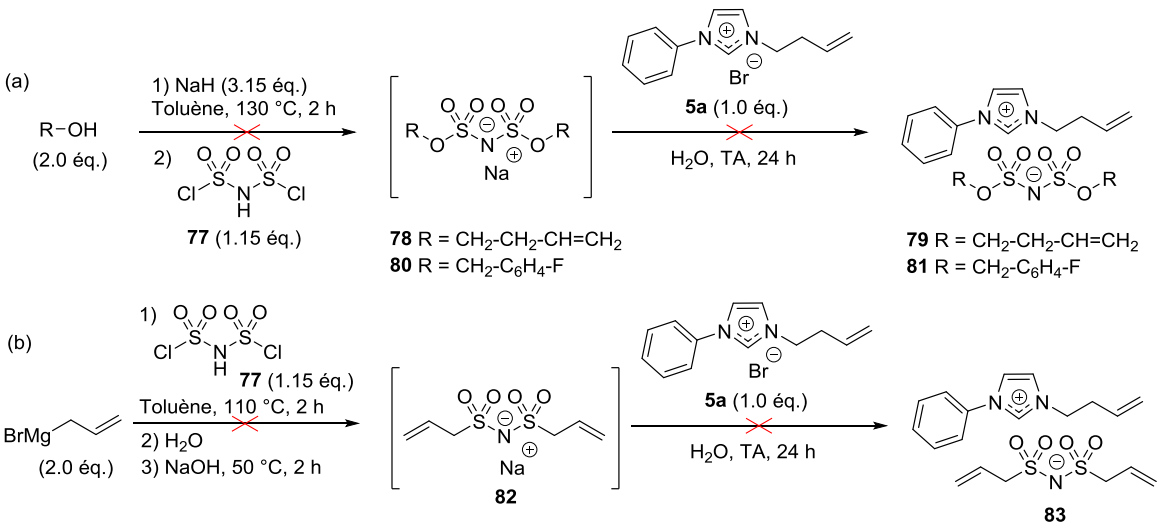


Schéma 115 : Tests de la réactivité du bis(chlorosulfonyl)imide

Pour chacune de ces séquences, les prélèvements du milieu réactionnel dévoile un spectre RMN ^{1}H complexe de plusieurs produits dans lequel le réactif de départ est identifié. Par conséquent, le produit de la première étape n'est pas obtenu suffisamment pur pour former les sels correspondants. L'ajout de pyridine n'a pas apporté d'amélioration à ces résultats.

Cette étude préliminaire démontre que la séquence n'est pas fiable et satisfaisante pour la mise au point de ces sulfonimides. La synthèse et la stabilité du bis(chlorosulfonyl)imide est délicate à maîtriser et la réactivité de celui-ci semble particulièrement aléatoire et dépendante des conditions opératoires. Malgré ces difficultés, nous avons poursuivi cette étude en étudiant la réactivité de ce réactif en présence d'alcools aromatiques.

3.2.1.3. Synthèse d'un sel sulfonimide aromatique fluoré

A partir de l'étude précédente, nous avons fait le choix de nous rapprocher des conditions de Berkessel et al. qui utilisent le BINOL comme nucléophile. Ainsi, l'utilisation du 4-fluorophénol a favorisé la mise au point d'une séquence permettant l'accès à un arylsulfonimide fluoré. Cette séquence permet un accès à divers sels et pour évaluer l'influence de ce nouvel anion, nous avons sélectionné la synthèse de deux nouveaux sels **86** et **88** porteurs d'une fonction époxyde (**Schéma 116**).

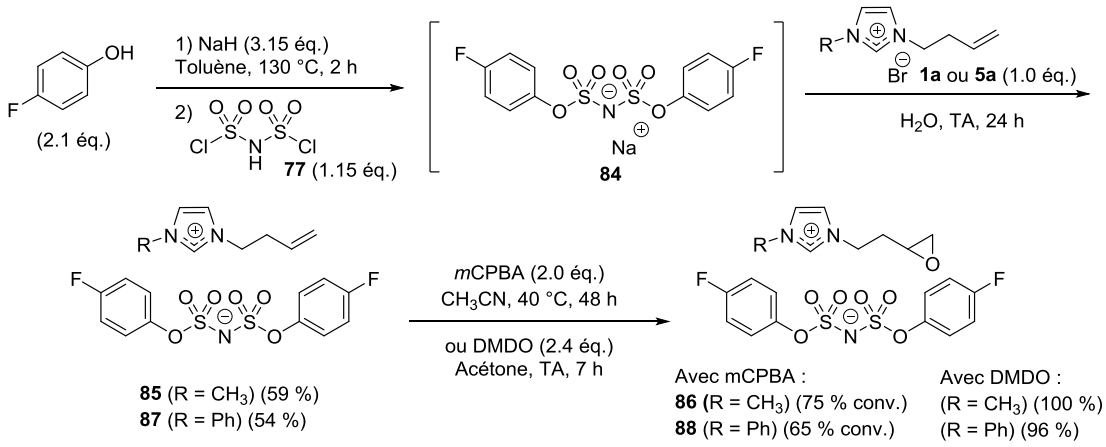


Schéma 116 : Synthèses des sels **86** et **88**

Pour obtenir ces nouveaux monomères, la déprotonation du 4-fluorophénol en présence d'hydrure de sodium puis la substitution nucléophile du phénolate formé sur le bis(chlorosulfonyl)imide **77** conduit à l'anion **84**. Une réaction de métathèse anionique est ensuite réalisée sur l'imidazolium **1a** ou **5a**, les sels **85** et **87** sont isolés avec un rendement respectif de 59 % et 54 %. L'oxydation des deux sels par le *m*CPBA ne permet pas d'obtenir les époxydes **86** et **88** avec une pureté satisfaisante. En effet, la conversion de l'alcène n'est pas complète après 48 h de réaction à 40 °C en présence de 2.0 équivalent de peracide dans l'acétonitrile. Les meilleures conditions avaient pourtant été déterminées pour l'oxydation du substrat modèle méthylimidazolium **2a** (NTf_2^-), ce qui confirme que l'anion influence cette étape. En revanche, l'utilisation de 2.4 équivalents de DMDO permet une oxydation complète et propre de ces sels. Les époxydes **86** et **88** sont isolés avec d'excellents rendements après seulement 7 h de réaction à température ambiante dans l'acétone.

Les deux sels **86** et **88** ont été analysés par ATG de 35 °C à 900 °C avec une rampe de 10 ou 30 °C/min (**Figure 35**) conduisant à des résultats similaires.

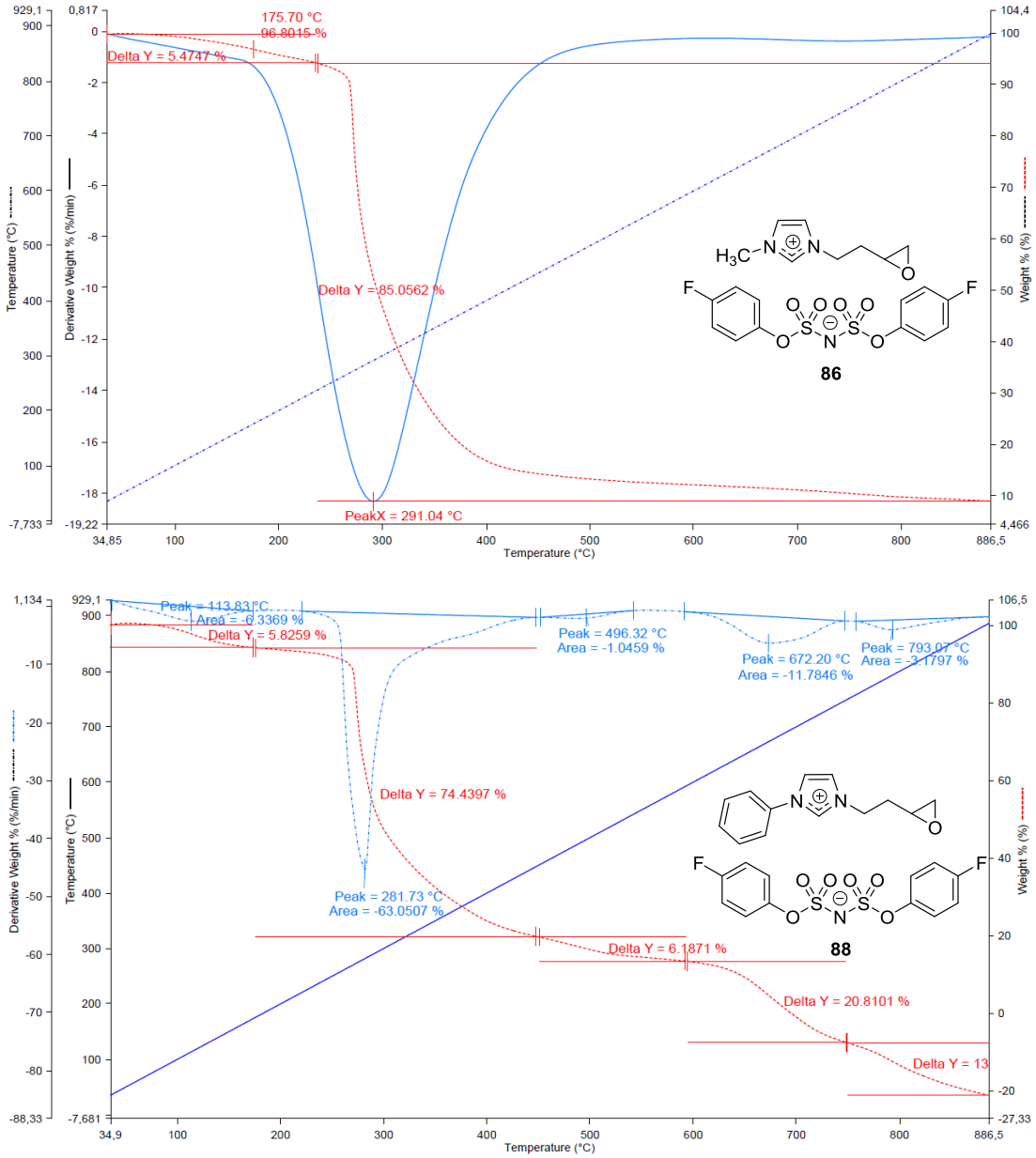


Figure 35 : Courbes ATG et dérivées des sels **86** et **88**

D'après ces courbes, la perte de masse débute à partir de 100 °C pour les deux sels. Plusieurs paliers sont observés pour le sel **88** contrairement au sel **86** dont les courbes sont nettement plus lisses. Le pic de dégradation maximum pour le sel **88** (282 °C) est d'ailleurs à plus basse température que celui du sel **86** (291 °C). Pour rappel, les sels méthylimidazolium **3a** et phénylimidazolium **7a** (NTf_2^-) présentaient une bonne stabilité thermique puisqu'une perte de masse n'avait été constatée qu'à partir de 250 °C.

Néanmoins, bien que leur stabilité thermique soit inférieure aux précédents sels combinés à l'anion NTf_2^-, ces nouveaux sels possèdent une stabilité thermique supérieure à l'étape de mise en œuvre des réseaux époxydes et restent ainsi une voie prometteuse.

3.2.1.4. Synthèse d'un sel sulfonimide aromatique porteur de fonctions époxydes

L'accès à des PILs anioniques est tout à fait envisageable à partir du bis(chlorosulfonyl)imide **77** en modifiant le phénol de départ. Ainsi, nous avons cherché à introduire des fonctions alcènes puis époxydes sur ce réactif (**Schéma 117**).

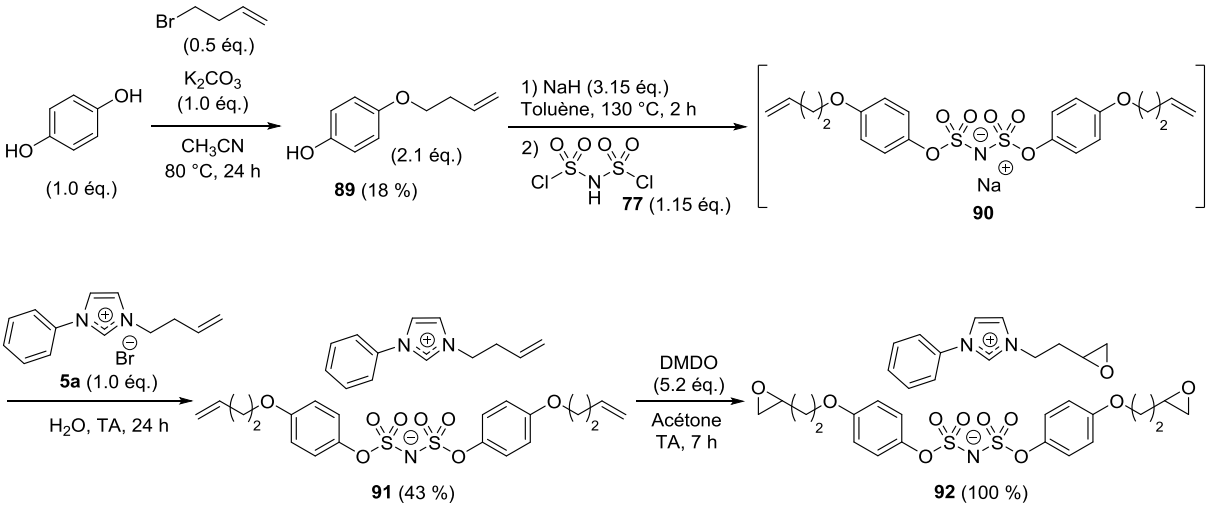


Schéma 117 : Synthèse du sel **92**

Pour cela, une *O*-alkylation de l'hydroquinone est réalisée à l'aide de bromobutène pour conduire au composé **89**. La formation de l'alcoolate correspondant par NaH suivie par l'ajout du bis(chlorosulfonyl)imide **77** permet d'obtenir l'anion sulfonimide **90** non isolé et directement engagé dans la métathèse anionique avec le bromure de phénylimidazolium **5a**. En raison des difficultés rencontrées précédemment lors de l'oxydation avec le *m*CPBA, Le sel **91** obtenu est oxydé en présence de 5.2 équivalents de DMDO. Après 7 h de réaction à température ambiante dans l'acétone, le triépoxyde **92** est obtenu quantitativement.

Ce résultat confirme que le bis(chlorosulfonyl)imide est particulièrement efficace avec les dérivés phénoliques. Cette étude a montré le potentiel de cette stratégie par rapport à l'épichlorhydrine qui n'a pas permis l'insertion de fonctions époxydes malgré plusieurs tentatives (ouverture du cycle). Une nouvelle fois, l'obtention du triépoxyde **92** démontre le potentiel de l'oxydation des sels par le DMDO lors de l'ultime étape. Cette méthode est applicable à la synthèse d'anions époxydes et elle ouvre de nouvelles voies aux PILs cationiques et anioniques.

Selon le même protocole de température que précédemment, le sel **92** a été étudié par ATG (**Figure 36**).

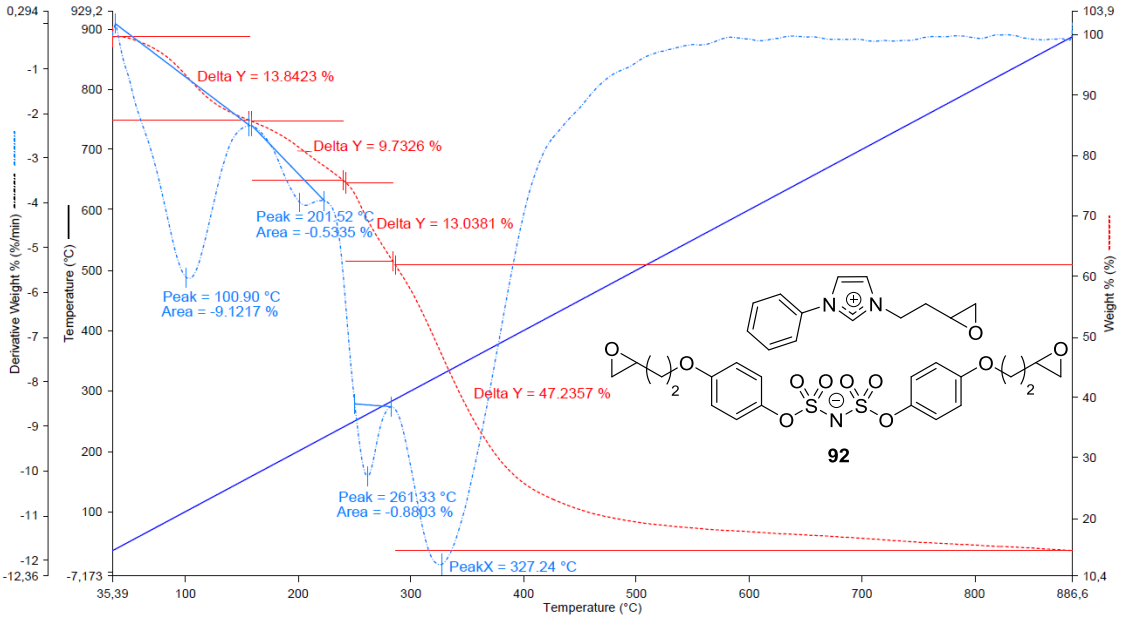


Figure 36 : Courbes ATG et dérivée du sel **92**

La masse du sel diminue remarquablement dès la montée en température, ce qui révèle une très faible stabilité thermique de celui-ci. Plusieurs pics de dégradation sont déterminés à partir de la dérivée à 101 °C, 202 °C, 261 °C et 327 °C. Ainsi, cette analyse confirme que la présence de trois fonctions époxydes dont deux sur l'anion influence considérablement la stabilité du sel.

3.2.2. A partir de chlorure de sulfonyle et de sulfonamide

Une méthode alternative pour accéder aux sulfonimides nécessite la préparation des chlorures de sulfonyle et des sulfonamides. Cette méthode étant plus flexible puisqu'elle peut conduire à des sulfonimides non symétriques, nous avons décidé de préparer des anions sulfonimides en conservant des noyaux aromatiques avec des fonctions éthers en *para* pour rester dans la continuité des premières synthèses développées avec le bis(chlorosulfonyl)imide.

3.2.2.1. Synthèse d'un sulfonimide symétrique à partir de l'anisole

Contrairement à la séquence mise au point précédemment permettant de conduire à des sels $ROSO_2NSO_2OR$, cette méthode permet d'accéder à des structures de type RSO_2NSO_2R. Ainsi, nous avons choisi d'optimiser cette nouvelle stratégie en débutant par la synthèse d'un nouveau sel symétrique à partir d'un réactif facile d'accès, l'anisole (**Schéma 118**).

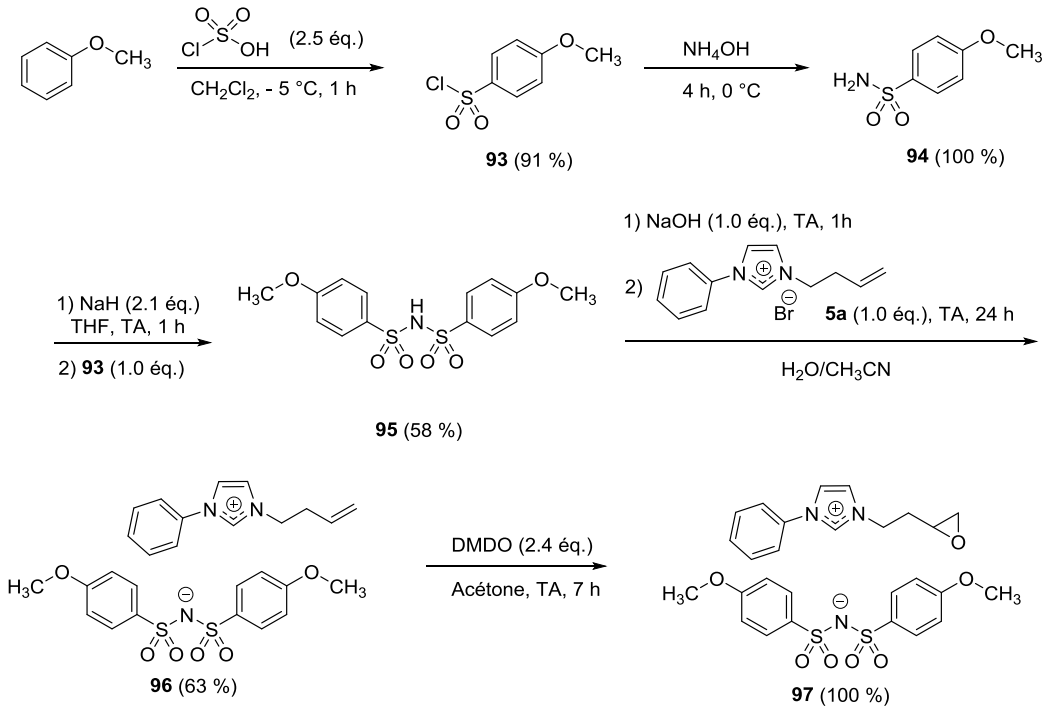


Schéma 118 : Synthèse du sel **97**

Pour débuter la séquence, le chlorure de 4-méthoxybenzènesulfonyle **93** est donc préparé par réaction entre l'anisole et l'acide chlorosulfonique.[240b,244] Celui-ci est ensuite partiellement transformé en sulfonamide **94** avec un excellent rendement. La déprotonation de l'amine par l'hydrure de sodium suivie de l'ajout de chlorure de sulfonyle **93** permet d'obtenir le sulfonimide **95**. Suite à une métathèse anionique de l'imidazolium **5a** avec le composé **95** en présence de soude, le produit **96** est obtenu avec un rendement de 63 %. Celui-ci est ensuite oxydé avec 2.4 équivalents de DMDO pour conduire quantitativement au sel **97** au bout de 7 h.

L'analyse ATG du sel **97** a été réalisée dans les mêmes conditions que les sels sulfonimides précédents (**Figure 37**).

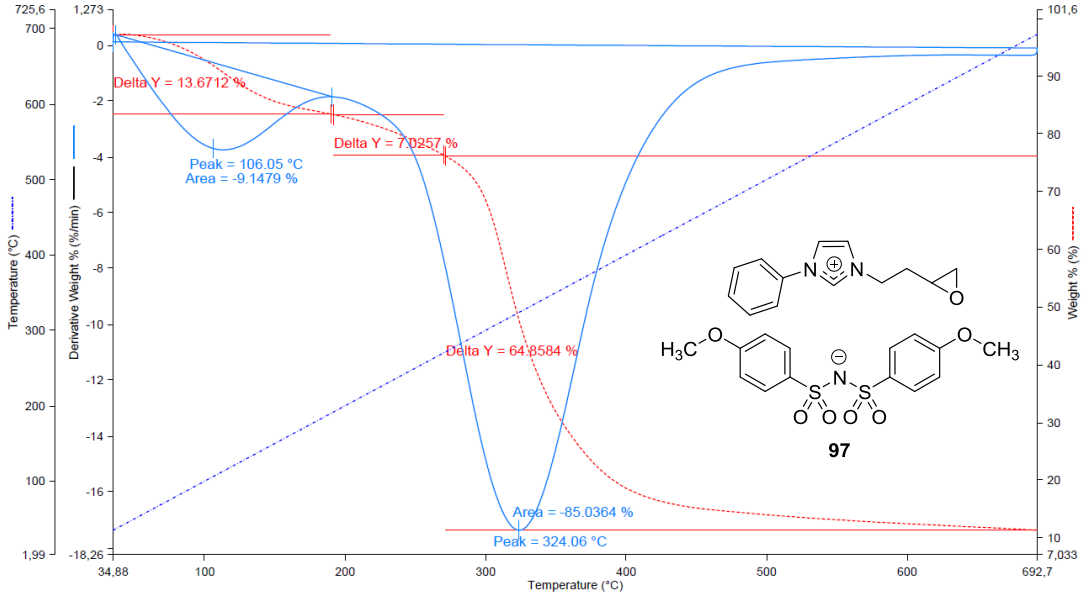


Figure 37 : Courbes ATG et dérivée du sel **97**

Pour ce sel, des pertes de masse de 14 % à 200 °C et de 21 % à 270 °C ont été déterminées à partir de la courbe ATG. Un premier pic de dégradation est observé à 106 °C puis une dégradation maximum est constatée à 324 °C. Ainsi, la présence de fonctions éthers en *para* des aromatiques ne semble pas poser d'inconvénient à la stabilité thermique du sel.

Il est maintenant possible par cette étude d'envisager de faire des éthers à terminaison alcène. Un anion symétrique ayant été préparé, nous pouvons également ouvrir cette séquence à des anions non-symétriques.

3.2.2.2. Synthèse d'un anion sulfonimide fluoré à partir du trifluorométhanesulfonamide

Après avoir synthétisé un sel symétrique biaryle, nous nous sommes intéressés à la préparation d'un anion mono-aryle afin d'évaluer l'apport de ces aromatiques, d'où la synthèse suivante réalisée à partir d'un réactif commercial, le trifluorométhanesulfonamide et le chlorure de sulfonyl **93**. Dans cette nouvelle séquence, une fonction éther est conservée sur l'aromatique pouvant confirmer que cette fonction est compatible dans ces conditions opératoires. Cette fonction est un bon point d'ancrage pour incorporer une chaine perfluorée et ainsi modifier les propriétés du sel puis du PIL. Elle pourra permettre également d'introduire un alcène et donc un époxyde pour un accès à des PILs anioniques. Ainsi, la synthèse du sel **100** a été réalisée avec succès en seulement 3 étapes (**Schéma 119**).

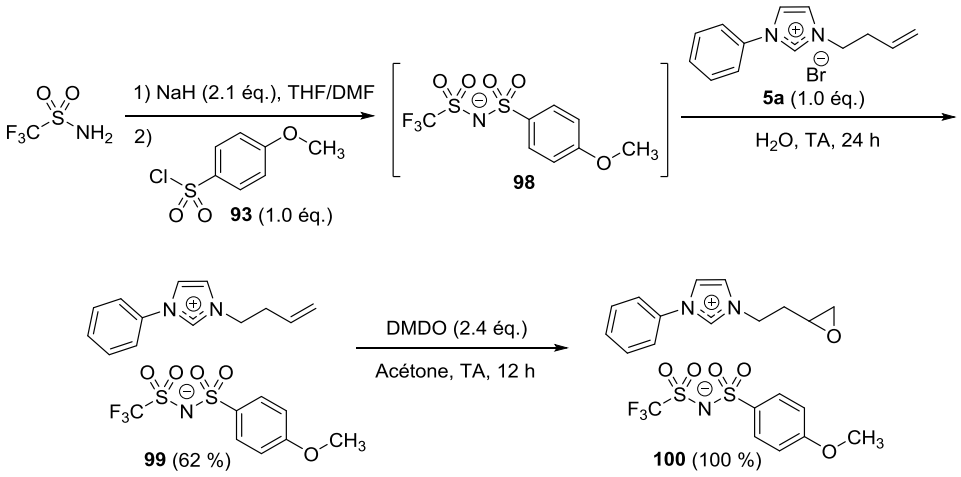


Schéma 119 : Synthèse du sel **100** avec un anion dissymétrique

L'action du trifluorométhanesulfonamide sur le chlorure de sulfonyle **93** en présence d'hydrure de sodium permet de générer l'anion **98** qui n'est pas isolé. L'anion **98** est ensuite utilisé pour remplacer l'anion bromure de l'imidazolium **5a** menant au sel **99** avec un rendement de 62 %. L'alcène est finalement oxydé par le DMDO pour conduire au produit **100** avec un rendement quantitatif après 12 h de réaction.

L'analyse ATG du sel **100** a été effectuée afin d'étudier sa stabilité thermique (**Figure 38**).

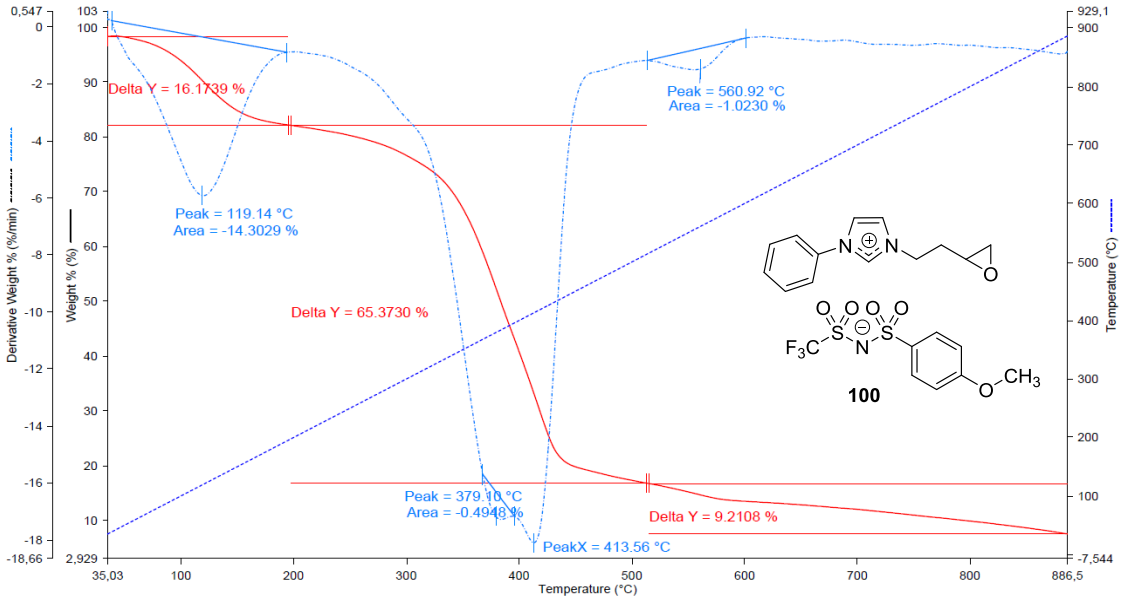


Figure 38 : Courbes ATG et dérivée du sel **100**

Le résultat de cette analyse est assez proche par rapport à celui du sulfonimide **97** qui possède deux aromatiques. Une perte de masse de 16 % à 200 °C ainsi qu'un premier pic de dégradation à 119 °C sont observés. Néanmoins, la dégradation maximum du sel mono-aryle **100** de l'ordre de 379-414 °C a lieu à plus haute température que celle du sel **97**. Par conséquent, le sulfonimide mono-aryle apparaît plus stable que le sulfonimide diaryle.

3.2.2.3. Synthèse d'anions sulfonimides à partir d'un chlorure de sulfonyle fluoré ou trifluoré

Après avoir observé une meilleure stabilité avec un noyau aromatique de moins et afin d'étudier l'influence des atomes de fluor, nous avons réalisé la synthèse des sels **103** et **106** (**Schéma 120**).

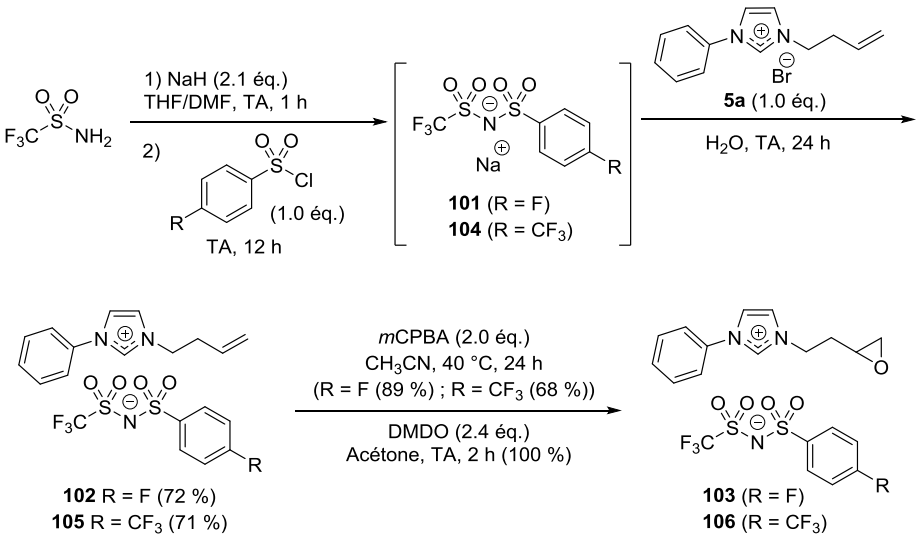


Schéma 120 : Synthèse des sels **103** et **106** aux anions fluorés

A partir d'un chlorure d'arylsulfonyle fluoré ou trifluorométhylé, les deux anions **101** et **104** sont obtenus en une seule étape à partir du trifluorométhanesulfonamide[243] et d'un excès de NaH. L'anion **101** ou **104** est directement engagé dans une métathèse de l'anion bromure du composé **5a** pour conduire au sel **102** ou **105.** L'alcène porté par le cation imidazolium est ensuite oxydé par 2 équivalents de *m*CPBA en 24 h à 40 °C avec de bons rendements (89 % et 68 %). L'utilisation du DMDO (2.4 équivalents) permet une oxydation plus efficace puisque les monoépoxydes **103** et **106** sont obtenus quantitativement en seulement 2 h à température ambiante.

Ces nouveaux sels confirment que la séquence est extrapolable et efficace pour accéder à divers sulfonimides. Le sel **106** est particulièrement proche de l'anion NTf_2^- avec une structure qui diffère par l'ajout d'un noyau aromatique. Finalement, une comparaison du comportement thermique pourra être effectuée entre ces deux nouveaux sels et le sel **100** présentant un noyau aromatique non fluoré.

L'ATG des sels **103** et **106** (**Figure 39**) a montré une meilleure stabilité thermique du sel **103** par rapport au sel **106** dont la perte de masse atteint 15 % à 150 °C. Le sel **103** est stable jusqu'à une température de 300 °C (4 %). De plus, la dégradation maximum du sel **103** est observée à température élevée de 348 °C à 417 °C. En revanche, un premier pic de dégradation est obtenu dès 128 °C pour le sel **106** avec un pic de dégradation maximum à 382 °C. Ce dernier profil est similaire à celui du sel **100** (R = OCH_3) pour lequel une première dégradation a été obtenu à 119 °C avec une dégradation maximum aux alentours de 379-414 °C.

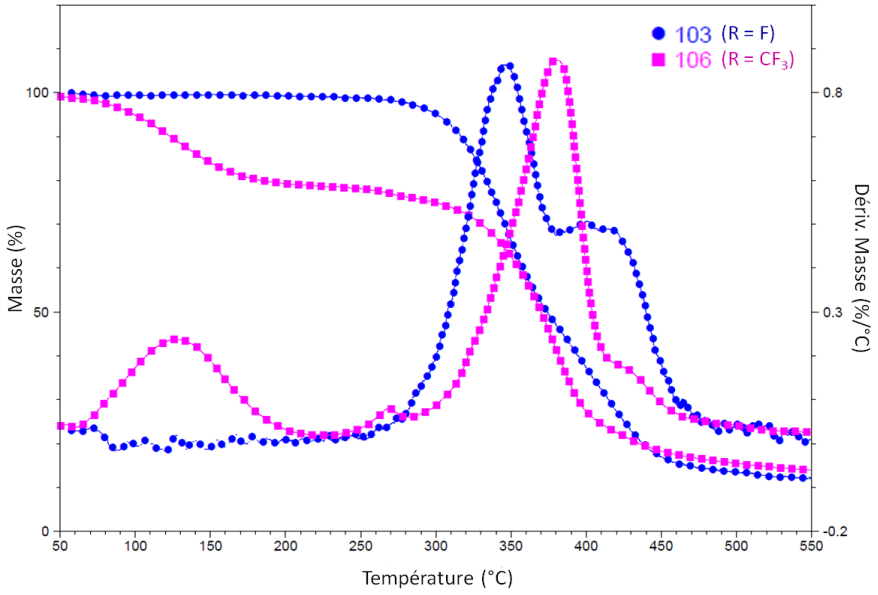


Figure 39 : Courbes ATG et dérivées des sels **103** et **106**

3.2.2.4. Synthèse de sels diépoxydes avec des anions fluorés

Afin d'étudier l'influence du cation avec ces deux nouveaux anions fluorés **101** et **104**, nous avons choisi de réaliser une métathèse anionique avec un bromure d'imidazolium porteur de deux fonctions alcènes afin de conduire cette fois-ci à deux sels diépoxydes (**Schéma 121**).

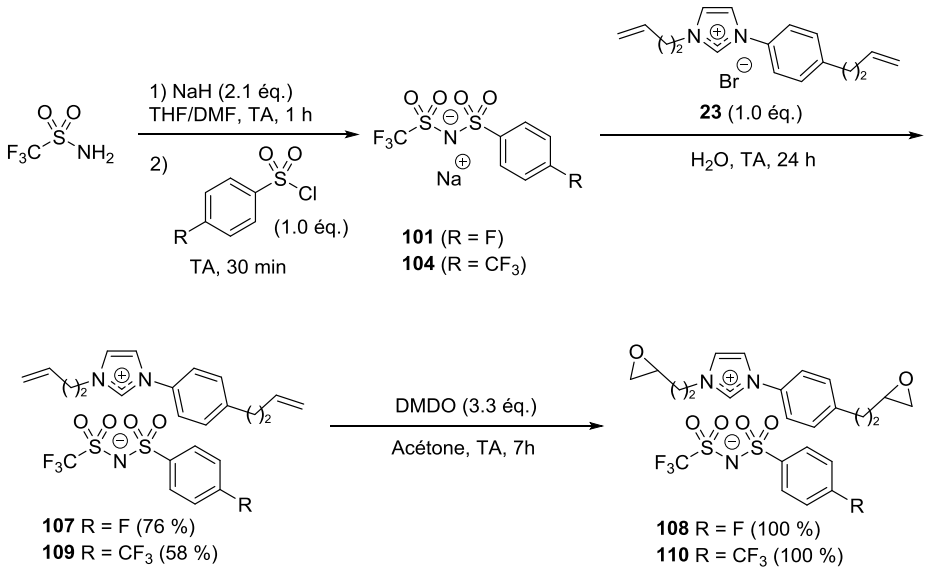


Schéma 121 : Synthèse des sels diépoxydes **108** et **110**

La séquence est semblable à celle des sels **103** et **106** mais diffère lors de la métathèse anionique pour laquelle le bromure d'imidazolium **23** est utilisé afin de conduire aux composés **107** et **109** avec des rendements respectifs de 76 % et 58 %. L'oxydation des deux fonctions alcènes portées par le cation nécessite 3.3 équivalents de DMDO pour obtenir quantitativement les produits **108** et **110**.

Les courbes ATG des sels **108** et **110** présentent une allure similaire aux sels sulfonimides précédents (**Figure 40**). Des pertes de masse de l'ordre de 10 % à 200 °C et de 15 % à 300 °C sont obtenues. Un premier pic de dégradation est observé à 100 °C avec une dégradation maximale proche de 400 °C.

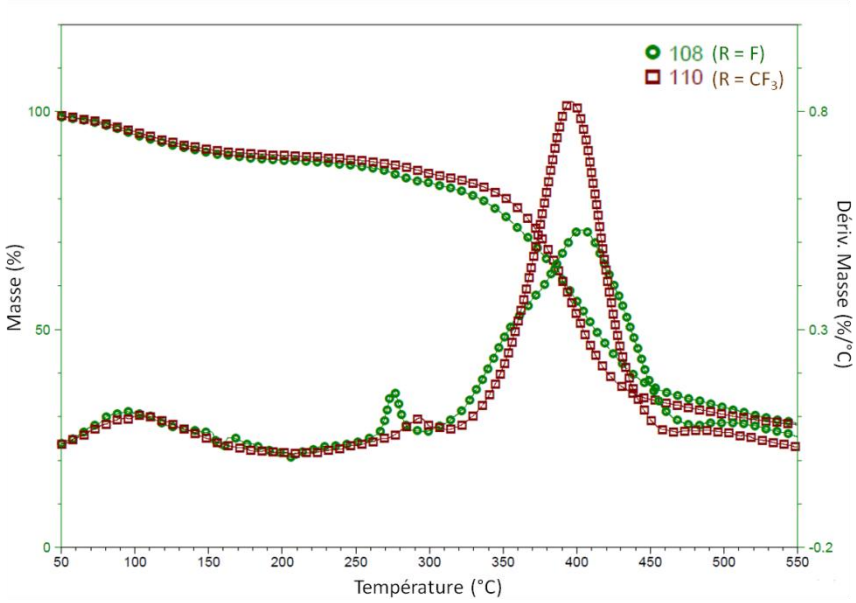


Figure 40 : Courbes ATG et dérivées des sels **108** et **110**

Ainsi, la stabilité thermique des sels sulfonimides synthétisés est globalement plus faible que celle des sels diépoxydes NTf_2^-. Cependant, celle-ci est suffisante pour envisager la préparation de

nouveaux matériaux pour d'éventuelles applications nécessitant une hydrophobie (revêtements anti-corrosion). Nous avons pu constater pour la majorité de ces nouveaux sels la présence d'un premier pic de dégradation aux alentours de 100-130 °C (de l'ordre de 10-12%). Afin de l'expliquer, nous pouvons émettre l'hypothèse de la présence d'impuretés provenant de la synthèse des réactifs de départ. Dans le cas du sel **92**, une réaction entre l'anion diépoxyde et la cation époxyde qui s'ouvriraient mutuellement avec la température pourrait également être à l'origine de cette dégradation.

3.2.3. A partir d'un arylsulfonate commercial

A ce stade de l'étude et pour compléter ce travail d'optimisation autour de l'accès à des sels époxydes avec des sulfonimides inédits, nous avons souhaité mettre en valeur le 4-hydroxybenzènesulfonate qui est un produit commercial peu coûteux (79.70 euros les 250 grammes chez Sigma Aldrich). L'activation de celui-ci a été réalisée par l'intermédiaire du chlorure de thionyle avec une quantité catalytique de DMF. Au bout de 3,5 h de réaction à 60 °C, le chlorure de sulfonyle **111** est obtenu avec un rendement de 91 % (**Schéma 122**).

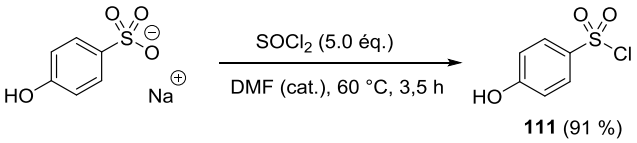


Schéma 122 : Formation du chlorure d'arylsulfonyle **111**

La réactivité de celui-ci avec des sulfonamides tels que le trifluorométhanesulfonamide ou l'arylsulfonamide **94** a été étudiée dans différentes conditions. Cependant, les conditions de réaction appliquées ne conduisent pas aux sulfonimides **112** ou **113** en raison de la faible réactivité du composé **111** (**Schéma 123**).

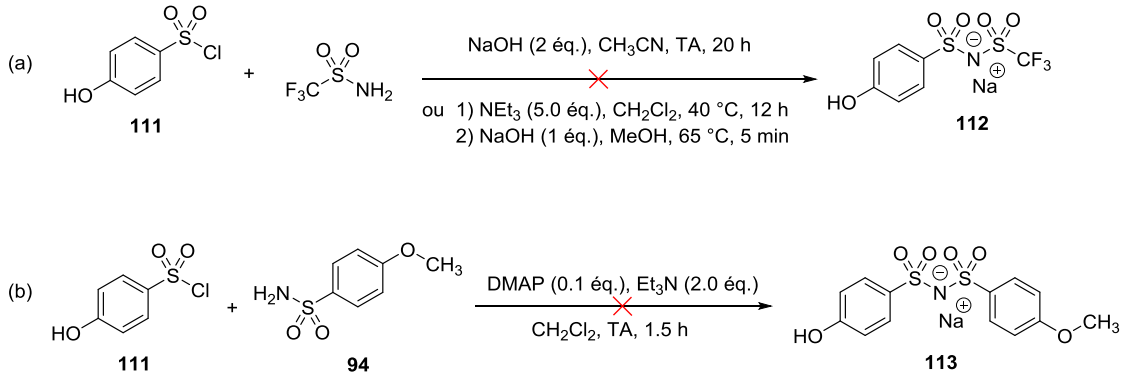


Schéma 123 : Tentatives de réaction entre un sulfonamide et le chlorure de sulfonyle **111**

Malgré la mauvaise réactivité du chlorure de sulfonyle **111**, nous avons poursuivi notre étude avec ce réactif pour proposer un accès à des anions sulfonates qui sont également des anions intéressants (voir **2.2.4.**).

3.2.3.1. Synthèse d'un monoépoxyde imidazolium sulfonate

Nous avons débuté cette étude avec la synthèse d'un sel monoépoxyde associé à un anion sulfonate d'aryle portant une fonction ester benzylique en position *para* (**Schéma 124**).

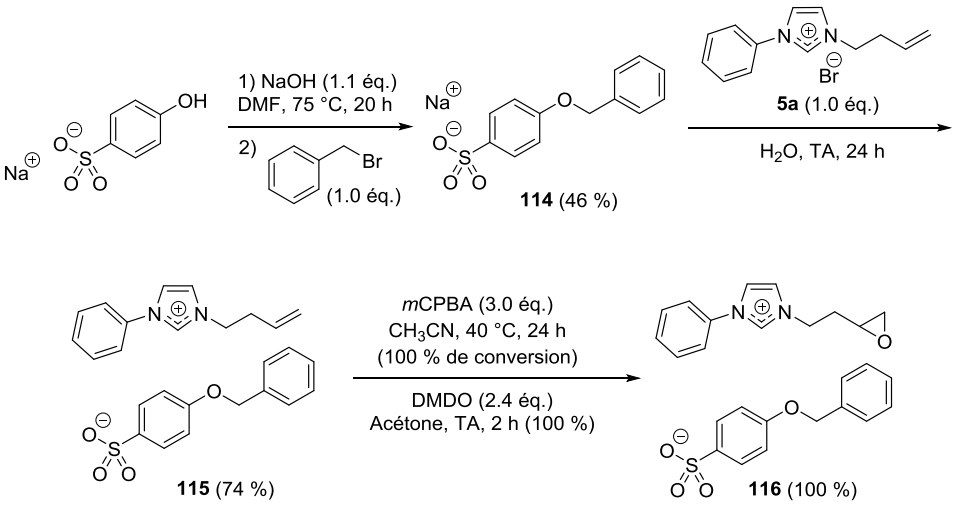


Schéma 124 : Synthèse du sel **116**

La séquence débute par une substitution nucléophile du bromure de benzyle avec le 4-hydroxybenzenesulfonate activé par NaOH (1.1 équivalents) menant au composé **114** avec un rendement de 46 %. Une métathèse anionique est ensuite réalisée avec le bromure d'imidazolium **5a** pour conduire au sel **115** avec un rendement de 74 %. Celui-ci est finalement oxydé par 3 équivalents de *m*CPBA permettant une conversion complète de l'alcène au bout de 24 h à 40 °C. Cependant, l'époxyde n'a pas pu être isolé pur en raison d'une dégradation observée lors de la concentration du mélange brut. Ceci est probablement dû à la présence d'acide puisque l'utilisation de 2.4 équivalents de DMDO permet d'obtenir quantitativement le produit **116** en seulement 2 h.

L'analyse ATG du sel **116** réalisée avec le même protocole de température que précédemment est présentée sur la **Figure 41**.

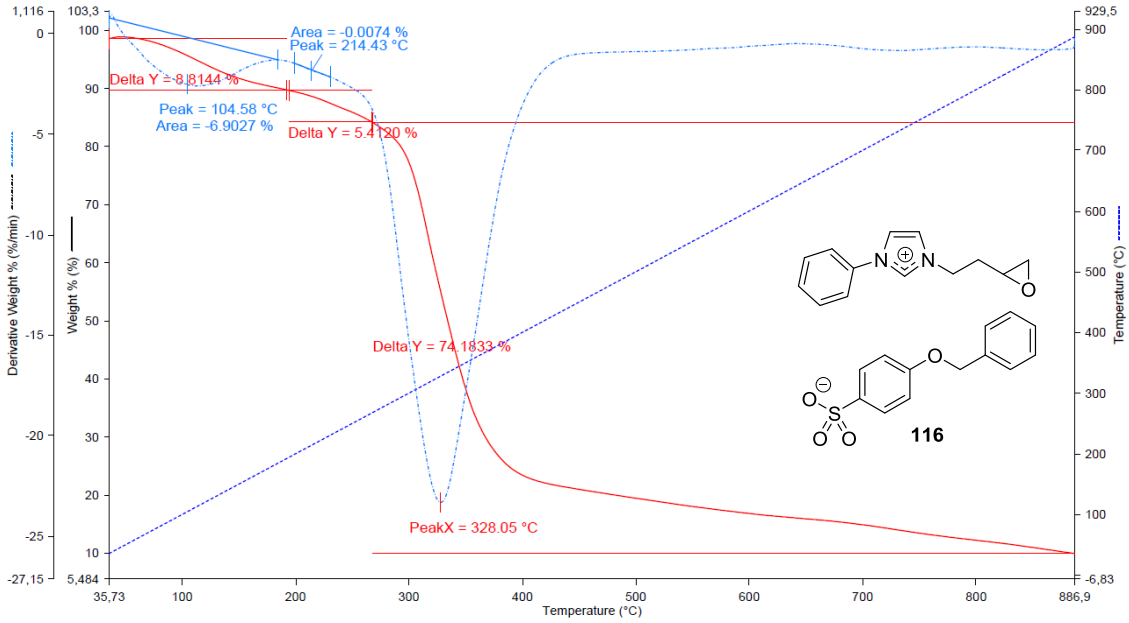


Figure 41 : Courbes ATG et dérivée du sel **116**

Dans le cas de ce sel présentant un anion sulfonate, des pertes de masse de 9 % et 14 % sont obtenues respectivement à 200 °C et 280 °C. Un premier pic de dégradation est constaté à 105 °C correspondant à une température similaire à celles des sels sulfonimides **92**, **97** et **100**. Les sels sulfonates présentent donc des propriétés thermiques semblables aux sels sulfonimides. Ce résultat confirme que les sulfonates et les sulfonimides présentent une bonne stabilité pour la préparation de réseaux époxy. L'accès à ces sulfonates étant plus simple, nous ouvrons ici une nouvelle extension au projet.

3.2.3.2. Synthèse d'un diépoxyde imidazolium sulfonate

Suite à la réussite de la synthèse du sel **116**, nous avons souhaité introduire une fonction époxyde sur l'anion sulfonate. A partir d'un protocole de la littérature décrivant la *O*-alkylation du 4-hydroxybenzènesulfonate par des chaînes aliphatiques,[241a] nous avons alors envisagé cette substitution nucléophile en utilisant le 4-bromo-1-butène afin d'insérer une fonction alcène (**Schéma 125**).

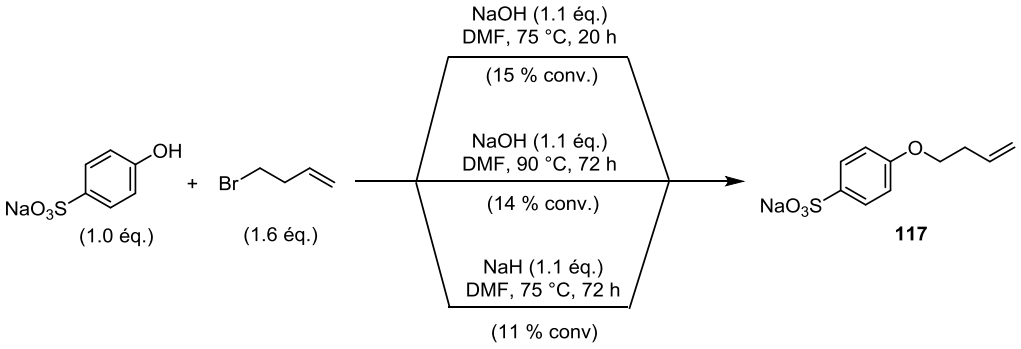


Schéma 125 : Insertion d'un alcène sur le 4-hydroxybenzènesulfonate

Cependant, le taux de conversion du réactif de départ n'excède pas 15 % malgré une modification des conditions expérimentales (augmentation de la température, temps de réaction plus long et changement de base). Ainsi, nous avons privilégié un composé benzylique présentant une meilleure réactivité vis-à-vis de ce réactif et porteur d'un fonction alcène pour accéder à un nouveau sel diépoxyde (**Schéma 126**).

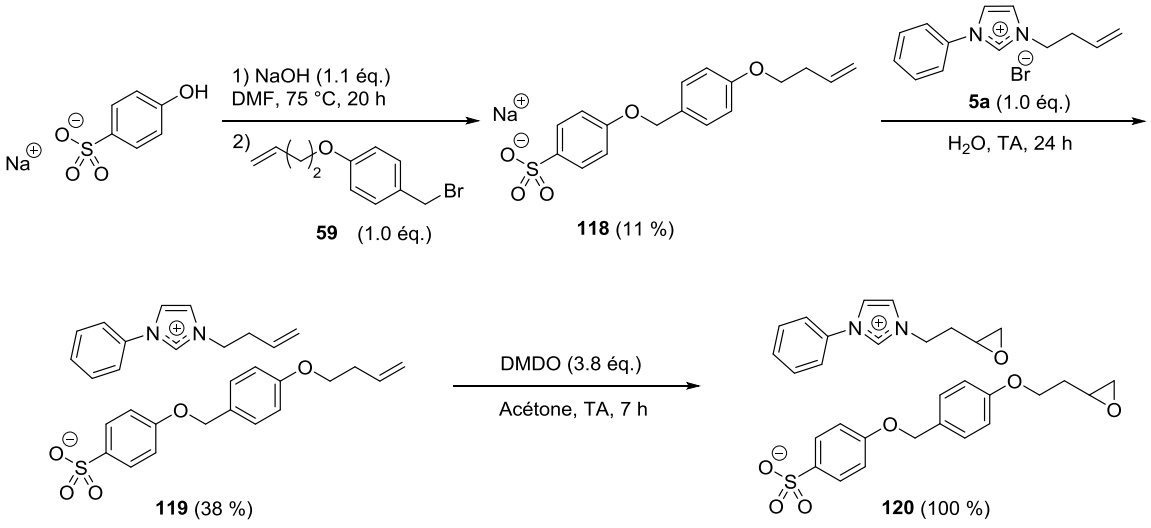


Schéma 126 : Synthèse du sel diépoxyde **120**

Pour cela, le 4-hydroxybenzène sulfonate est substitué par le bromure benzylique **59** que nous avons préparé préalablement pour la synthèse du sel diépoxyde **63** (voir **Chapitre II - 4.4.4.**) après l'ajout de 1.1 équivalents d'hydroxyde de soude. Le composé **118** est obtenu avec un très faible rendement malgré une optimisation des conditions de réaction. En effet, en chauffant le milieu réactionnel à 120 °C au lieu de 75 °C ou en modifiant le solvant par du méthanol, la réaction n'a pas eu lieu. Toutefois, l'anion sulfonate **118** permet de réaliser l'échange de l'anion bromure de l'imidazolium **5a** pour conduire au composé **119**. Le diépoxyde **120** est finalement obtenu suite à l'époxydation des deux alcènes dont l'un est placé sur la partie cationique tandis que l'autre est situé sur l'anion. Celle-ci est réalisée avec 3.8 équivalents de DMDO permettant de conduire quantitativement au produit **120** après 7 h de réaction.

L'analyse ATG du sel **120** dont les courbes sont présentées sur la **Figure 42** a été effectuée avec la même méthode que les sels sulfonimides précédents.

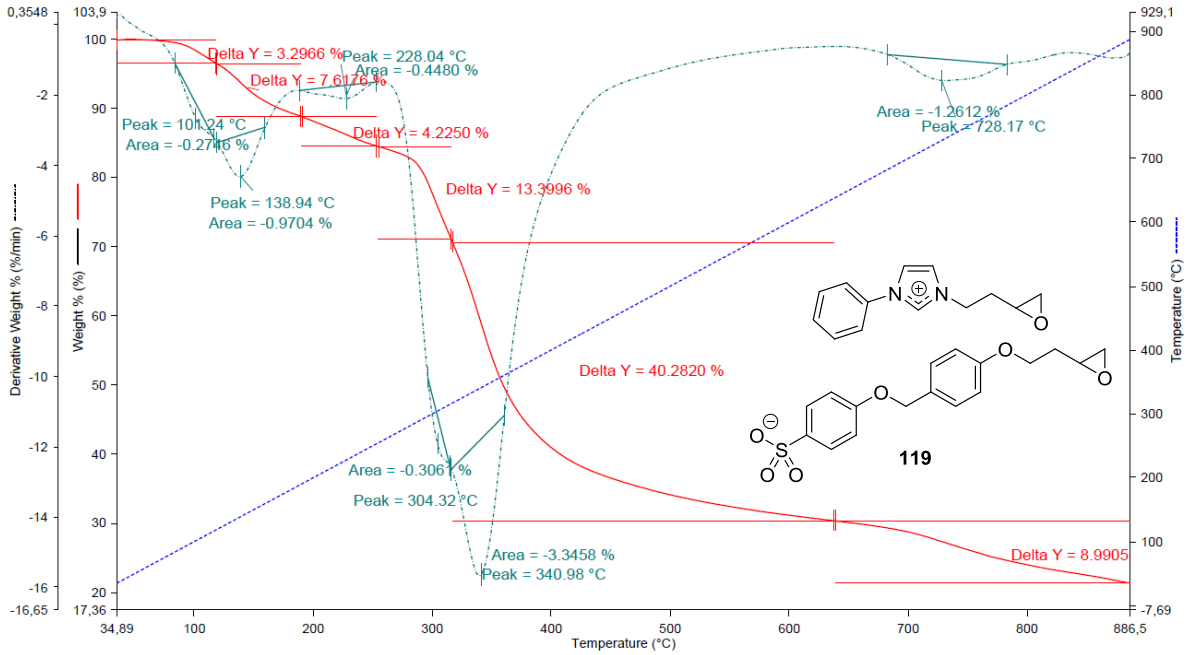


Figure 42 : Courbes ATG et dérivée du sel **119**

Une nouvelle fois, le profil des courbes est similaire à celui du sel sulfonate **116**. Des pertes de masse de 8 % à 200 °C et de 12 % à 250 °C sont observées. De plus, un premier pic de dégradation est visible à 139 °C avec une dégradation maximale aux alentours de 304-341 °C. Ainsi, ce sel apparaît plus stable que le sel triépoxyde **92** également porteur de fonction époxyde sur le cation et l'anion et dont le pic de dégradation maximum est à 327 °C.

3.3. Conclusion et perspectives

La synthèse de monomères liquides ioniques comportant des anions sulfonimides représente un véritable enjeu et la littérature ne décrit que quelques exemples en raison d'une synthèse délicate de ces anions. Au cours de cette étude, nous avons réussi à préparer des sulfonimides porteurs d'atomes de fluor avec ou sans aromatiques mais aussi des sulfonimides porteurs de fonctions alcènes afin d'aboutir à des sels époxydés sur l'anion et/ou le cation. Nous avons également pu synthétiser deux anions sulfonates avec ou sans époxyde à partir du 4-hydrobenzène sulfonate, un

produit accessible à faible coût. Dans l'ensemble, les oxydations réalisées en présence de *m*CPBA n'ont pas mené à des produits purs. L'utilisation du DMDO est donc requise pour une oxydation performante sans dégradation des produits finaux validant par la même occasion l'optimisation mise au point au début de ce projet.

En perspective, ces premiers sels anioniques devraient être polymérisés avec un agent durcisseur afin d'étudier les propriétés de ces futurs matériaux polymères. Pour compléter ce travail, il reste à synthétiser un sel pour lequel seul l'anion serait porteur de deux fonctions époxydes afin de pouvoir également envisager des réseaux de type PILs anioniques. En se basant sur la synthèse du triépoxyde **86**, un sel avec un anion sulfonimide porteur de deux fonctions époxydes pourrait être envisagé (**Schéma 127**) en remplaçant le phénylimidazolium bromure **5a** par son analogue ne présentant pas de fonction alcène (**Schéma 127a**). Une métathèse anionique de l'anion sulfonimide **84** avec l'anion bromure de l'imidazolium préparé sera réalisée avant de procéder à l'étape d'oxydation (**Schéma 127b**).

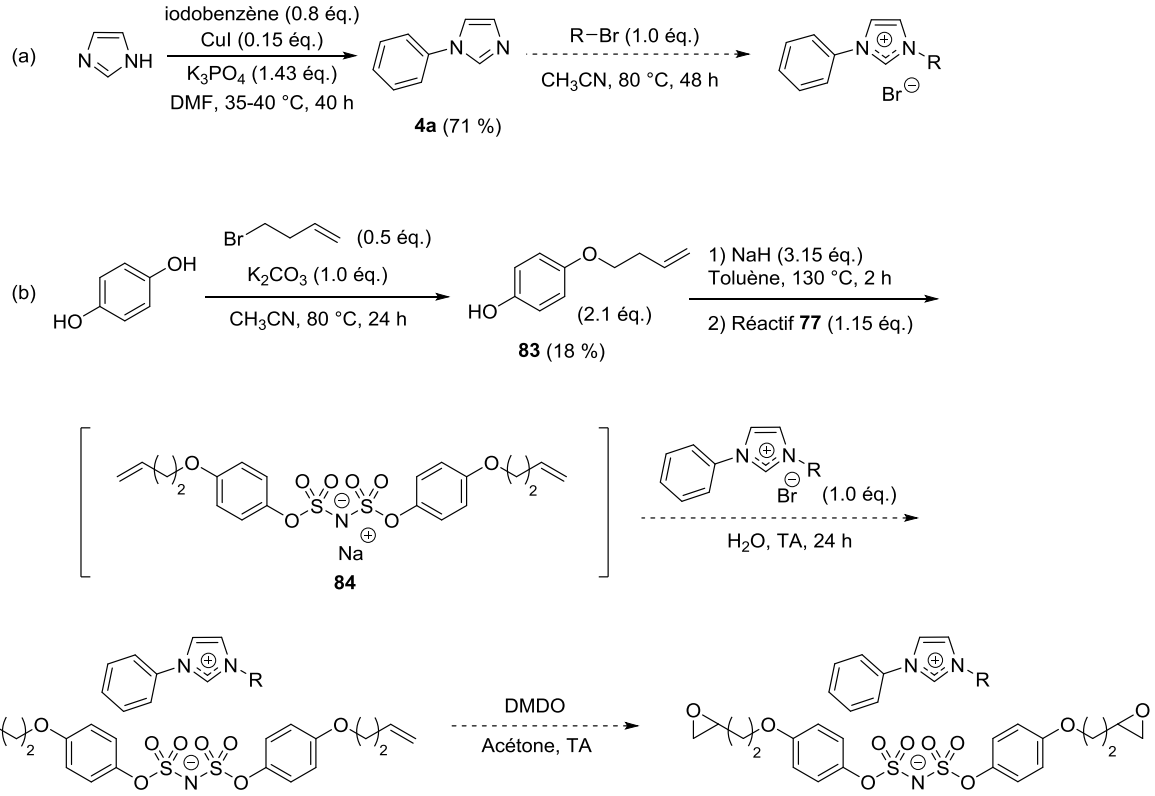


Schéma 127 : Synthèses envisagées du sel à l'anion unique porteur de fonctions époxydes

Un sel sulfonate avec un imidazolium « simple » pourra également être préparé (**Schéma 128**) afin de comparer cet anion avec le sulfonimide précédemment envisagé.

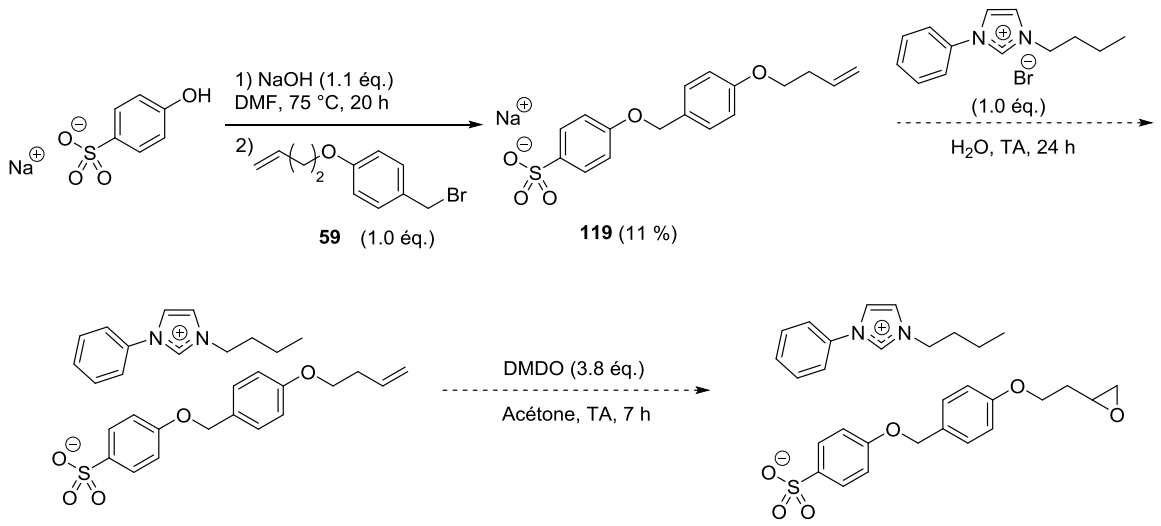


Schéma 128 : Synthèse envisagée du sel à l'anion sulfonate uniquement époxydé

Ainsi, nous pourrons évaluer de nouveaux réseaux de type PILs cationiques avec divers anions sulfonimides ou sulfonates, PILs anioniques avec un cation imidazolium et finalement PILs anioniques/cationiques.

Afin de varier la structure des anions, un nouvel anion sulfonimide sans fonction éther pourrait être synthétisé (**Schéma 129**) afin d'étudier l'intérêt de ces fonctions sur l'anion.

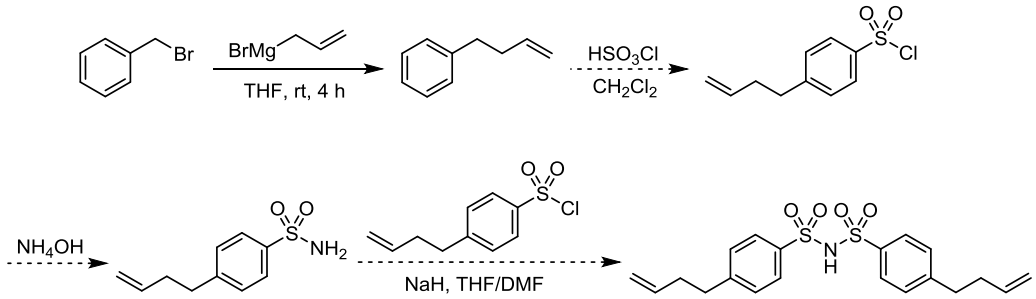


Schéma 129 : Synthèse d'un nouvel anion sulfonimide envisagé

Après optimisation de cette séquence, il sera possible d'appliquer cette stratégie à de nombreux anions sulfonimides symétriques et dissymétriques en faisant varier indépendamment la structure du chlorure de sulfonyle et du sulfonamide.

De plus, la recherche de nouveaux partenaires anioniques pour les sels d'imidazolium afin de remplacer le traditionnel NTf_2^- pourrait être également réalisée par des anions céto-sulfonamides ($RC(=O)\text{-}N^-\text{-}SO_2R'$). En cas de réussite, une étude des différentes propriétés des monomères pourra être réalisée et comparée à celles des sels NTf_2^- et sulfonimides ($RSO_2\text{-}N^-\text{-}SO_2\text{-}R'$) que nous avons pu développer dans le cadre de cette thèse. De nouveaux PILs pourront ainsi être mis en œuvre avant d'être étudiés comme polyélectrolytes inédits.

Partie I

Accès à des monomères ioniques porteurs de fonctions époxydes

Chapitre IV

Partie Expérimentale

Chapitre IV : Partie expérimentale

1. General experimental and analytical data

All reagents were purchased from Sigma Aldrich, Alfa Aesar, or TCI and used as received without further purification. Solvents were used in RPE grade without further purification. Anhydrous solvents were obtained from a PURESOLV SPS400 apparatus developed by Innovative Technology Inc. (Hong Kong, China). ^{1}H-, ^{13}C-, and ^{19}F-NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 400 MHz (Wissembourg, France), 500 MHz or AvanceNEO 600 MHz spectrometer. Samples were dissolved in an appropriate deuterated solvent ($CDCl_3$, DMSO-d^6, MeOD, D_2O, acetone-d_6). The chemical shifts (δ) are expressed in ppm relative to internal tetramethylsilane for ^{1}H and ^{13}C nuclei, and coupling constants are indicated in Hz. Abbreviations for signal coupling are as follows: s = singlet; d = doublet; ddt = doublet of doublets of triplets; t = triplet; q = quartet; m = multiplet; bs = broad signal. To assign the signals to the different proton and carbon atoms, as well as the relative stereochemistry of the cycloadducts, additional 2D NMR experiments (COSY, HSQC, HMBC) and NOESY experiments were performed. High-resolution mass spectra (HRMS) were performed on Xevo G2-XS Q-TOF WATERS (Milford, MA, USA) by electrospray ionization (ESI) or atmospheric solids analysis probe (ASAP). Infrared (IR) spectra were recorded with a Perkin Elmer 16 PC FTIR ATR spectrometer (Waltham, MA, USA), using the pure product (oil or solid). Thin layer chromatography (TLC) was run on pre-coated aluminum plates of silica gel 60 F-254 (Merck).

Preparation of dimethyldioxirane. This reagent was prepared according to the procedure described by D. F. Taber.[147] Titration of different solutions prepared by this procedure afforded a DMDO concentration between 0.02 mol/L and 0.09 mol/L.[146]

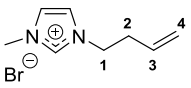
In a 1 mL volumetric test tube, a 0.7 M (C_{sol}) solution of thioanisole in acetone-d_6 is prepared, to a total volume of 1 mL (0.08 mL of thioanisole + 0.92 mL of acetone-d_6). A 0.6 mL portion of this solution is transferred to a tube and chilled to ca. 10 °C in a ice/water bath. Upon reaching 10 °C, 3.0 mL of the obtained DMDO solution is added to the thioanisole solution. The resulting solution is stirred for 10 min and then a portion of the solution is added directly to an NMR tube.

2. Synthesis of the methylimidazolium salts 3a-e

2.1. Procedure for the synthesis of salts 1a-c (*N*-alkylation)

To a solution of 1-methylimidazole (1.0 eq.) in CH_3CN was added halide alkylating agent (1.0 eq.). The mixture was refluxed at 80 °C and regularly monitored by ^{1}H NMR. After complete conversion of the starting material, the mixture was cooled to room temperature. Evaporation of volatile compounds under reduced pressure afforded the imidazolium salt which was directly engaged for the next step.

1-But-3-enyl-3-methylimidazolium bromide (1a)[291]

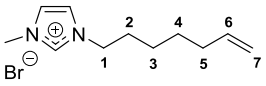


The title compound was prepared according to the general procedure with 1-methylimidazole (0.97 mL, 12.18 mmol) in CH_3CN (20 mL) and 4-bromo-1-butene (1.23 mL, 12.18 mmol). The product **1a** was obtained as a clear yellow oil (2.64 g, 100 %).

[291] (a) Pham, P. D.; Vitz, J.; Chamignon, C.; Martel, A.; Legoupy, S. Stille Cross-Coupling Reactions with Tin Reagents Supported on Ionic Liquids. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3249-3257. DOI: 10.1002/ejoc.200900177. (b) Vitz, J.; Mac, D. H.; Legoupy, S. Ionic liquid supported tin reagents for Stille cross coupling reactions. *Green Chem.* **2007**, *9*, 431-433. DOI: 10.1039/B616218E.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.29 (s, 1H, N-CH-N), 7.52-7.55 (m, 2H, CH-N), 5.76 (ddt, *J* = 17.4, 10.0, 6.9 Hz, 1H, H-3), 5.04-5.08 (m, 2H, H-4), 4.43 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-1), 4.06 (s, 3H, CH_3), 2.65 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 137.4 (N-CH-N), 132.2 (H-3), 123.5 (CH-N), 122.3 (CH-N), 119.7 (H-4), 49.2 (H-1), 36.7 (CH_3), 34.4 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3417, 3145, 3078, 1641, 1567, 1459, 1429, 1165, 928, 753. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_{13}N_2$ $[M]^+$: 137.1079, found: 137.1078.

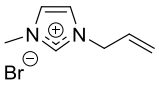
1-(6-Hepten-1-yl)-3-methylimidazolium bromide (1b)



The title compound was prepared according to the general procedure with 1-methylimidazole (0.97 mL, 12.18 mmol) in CH_3CN (20 mL) and 7-bromo-1-heptene (1.86 mL, 12.18 mmol). The product **1b** was obtained as a yellow oil (3.16 g, 100 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.33 (s, 1H, N-CH-N), 7.42-7.55 (m, 2H, CH-N), 5.70 (ddt, *J* = 17.0, 10.3, 6.7 Hz, 1H, H-6), 4.87-4.95 (m, 2H, H-7), 4.28 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H-1), 4.07 (s, 3H, CH_3), 1.96-2.01 (m, 2H, H-2), 1.84-1.92 (m, 2H, H-3), 1.30-1.42 (m, 4H, H-4, H-5). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 138.2 (C-6), 137.5 (N-CH-N), 123.7 (CH-N), 122.0 (CH-N), 115.0 (C-7), 50.1 (C-1), 36.8 (CH_3), 33.4 (C-2), 30.2 (C-3), 28.1 (C-4), 25.6 (C-5). IR (neat) cm^{-1} 3422, 3065, 2932, 2858, 1639, 1569, 1461, 1167, 997, 911. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{11}H_{19}N_2$ $[M]^+$: 179.1548, found: 179.1548.

3-Methyl-1-(2-propen-1-yl)imidazolium bromide (1c)[292]



The title compound was prepared according to the general procedure with 1-methylimidazole (0.97 ml, 12.18 mmol) in CH_3CN (20 mL) and allyl bromide (1.05 ml, 12.18 mmol). The product **1c** was obtained as a yellow oil (2.47 g, 100 %).

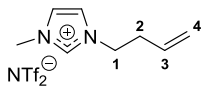
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.34 (s, 1H, N-CH-N), 7.35-7.47 (m, 2H, CH-N), 6.00 (ddt, *J* = 16.8, 10.3, 6.5 Hz, 1H, H-2), 5.45-5.50 (m, 2H, H-3), 5.00 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, H-1), 4.11 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 137.8 (N-CH-N), 129.8 (C-2), 123.6 (CH-N), 122.9 (C-3), 121.8 (CH-N), 52.3 (C-1), 37.0 (CH_3). IR (neat) cm^{-1} 3403, 3146, 3087, 1646, 1573, 1449, 1424, 1163, 948, 754. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_7H_{11}N_2$ $[M]^+$: 123.0922, found: 123.0924.

2.2. Procedure for the synthesis of salts 2a-e (anion metathesis)

Protocol with $LiNTf_2$. To a solution of imidazolium bromide **1a** (1.0 eq.) in H_2O was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The imidazolium salt was pure enough to be used for the next step.

[292] (a) Harjani, J. R.; Farrell, J.; Garcia, M. T.; Singer, R. D.; Scammells, P. J. Further investigation of the biodegradability of imidazolium ionic liquids. *Green Chem.* **2009**, *11*, 821-829. DOI: 10.1039/B900787C. (b) Hahn, F. E.; Heidrich, B.; Pape, T.; Hepp, A.; Martin, M.; Sola, E.; Oro, L. A. Mononuclear and dinuclear bromo bridged iridium(I) complexes with N-allyl substituted imidazolin-2-ylidene ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4840-4846. DOI: 10.1016/j.ca.2006.07.010.

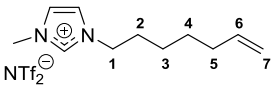
1-(3-Buten-1-yl)-3-methylimidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (2a)[293]



The title compound was prepared according to the general procedure with compound **1a** (2.60 g, 12.00 mmol) in H_2O (20 mL) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (3.79 g, 13.20 mmol). The product **2a** was obtained as a yellow oil (3.96 g, 79 %).

^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 9.05 (s, 1H, N-CH-N), 7.73-7.79 (m, 2H, CH-N), 5.80 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.9 Hz, 1H, H-3), 5.07-5.12 (m, 2H, H-4), 4.47 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-1), 4.07 (s, 3H, CH_3), 2.72 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6) δ 137.4 (N-CH-N), 134.1 (C-3), 124.8 (CH-N), 123.5 (CH-N), 121.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 119.1 (C-4), 49.8 (C-1), 36.7 (CH_3), 34.9 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, acetone-d_6) δ -80.0. IR (neat) cm^{-1} 3158, 3122, 1568, 1464, 1432, 1347, 1330, 1178, 1133, 1052. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_{13}N_2$ $[M]^+$: 137.1079, found: 137.1081.

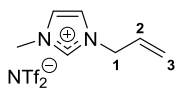
1-(6-Hepten-1-yl)-3-methylimidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (2b)



The title compound was prepared according to the general procedure with compound **1b** (1.00 g, 3.86 mmol) in H_2O (6 mL) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (1.22 g, 4.24 mmol). The product **2b** was obtained as a yellow oil (1.19 g, 67 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.73 (s, 1H, N-CH-N), 7.29-7.31 (m, 2H, CH-N), 5.75 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.5 Hz, 1H, H-6), 4.92-5.01 (m, 2H, H-7), 4.15 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H-1), 3.93 (s, 3H, CH_3), 2.01-2.07 (m, 2H, H-2), 1.82-1.90 (m, 2H, H-3), 1.29-1.46 (m, 4H, H-4, H-5). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 138.3 (C-6), 136.2 (N-CH-N), 123.8 (CH-N), 122.3 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 115.0 (C-7), 50.3 (C-1), 36.5 (CH_3), 33.4 (C-2), 30.0 (C-3), 28.1 (C-4), 25.6 (C-5). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -79.1. IR (neat) cm^{-1} 3157, 2934, 1641, 1574, 1463, 1348, 1330, 1179, 1133, 1052. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{11}H_{19}N_2$ $[M]^+$: 179.1548, found: 179.1548.

3-Methyl-1-(2-propen-1-yl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (2c)[294]



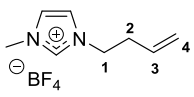
The title compound was prepared according to the general procedure with compound **1c** (2.63 g, 12.95 mmol) in H_2O (20 mL) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (4.09 g, 14.25 mmol). The product **2c** was obtained as a yellow oil (3.95 g, 76 %).

^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 9.05 (s, 1H, N-CH-N), 7.74-7.76 (m, 2H, CH-N), 6.14 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.1 Hz, 1H, H-2), 5.41-5.45 (m, 2H, H-3), 5.02 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H, H-1), 4.09 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6) δ 137.6 (N-CH-N), 132.0 (C-2), 125.0 (CH-N), 123.5 (CH-N), 121.5 (C-3), 121.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 52.5 (C-1), 36.8 (CH_3). ^{19}F NMR (376 MHz, acetone-d_6) δ -79.0. IR (neat) cm^{-1} 3158, 3123, 1575, 1426, 1347, 1330, 1177, 1132, 1051, 740. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_7H_{11}N_2$ $[M]^+$: 123.0922, found: 123.0922.

[293] Prechtl, M. H. G.; Scholten, J. D.; Dupont, J. Tuning the selectivity of ruthenium nanoscale catalysts with functionalised ionic liquids: Hydrogenation of nitriles. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *313*, 74-78. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.08.004.

[294] Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Klein, C.; Ang, W. H.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Dyson, P. J. A Supercooled Imidazolium Iodide Ionic Liquid as a Low-Viscosity Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10407-10409. DOI: 10.1021/ic061232n.

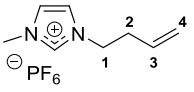
1-(3-Buten-1-yl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (2d)[291]



To a solution of compound **1a** (500 mg, 2.30 mmol, 1.0 eq.) in dry acetone (4.6 mL) was added sodium tetrafluoroborate (455 mg, 4.14 mmol, 1.8 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h. The precipitated solid sodium bromide was filtered off, and the filtrate was evaporated to afford a white solid-pale yellow oil. It was washed with diethyl ether and dried under reduced pressure. The product **2d** was isolated as a yellow oil (515 mg, 100 %).

^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 9.00 (s, 1H, N-CH-N), 7.69-7.75 (m, 2H, CH-N), 5.85 (ddt, *J* = 17.2, 10.2, 6.9 Hz, 1H, H-3), 5.04-5.12 (m, 2H, H-4), 4.43 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-1), 4.03 (s, 3H, CH_3), 2.69 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6) δ 137.6 (N-CH-N), 134.2 (C-3), 124.7 (CH-N), 123.4 (CH-N), 119.0 (C-4), 49.6 (C-1), 36.5 (CH_3), 34.9 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, acetone-d_6) δ -152.2, -152.3. IR (neat) cm^{-1} 3634, 3163, 3122, 1643, 1575, 1169, 1032, 931, 847, 753. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_{13}N_2$ $[M]^+$: 137.1079, found: 137.1078.

1-(3-Buten-1-yl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (2e)



To a solution of compound **1a** (500 mg, 2.30 mmol, 1.0 eq.) in dry acetone (6.15 mL) was added potassium hexafluorophosphate (465 mg, 2.53 mmol, 1.1 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 h. The precipitated solid potassium bromide was filtered off, and the filtrate was evaporated to afford a pale yellow oil. It was washed with diethyl ether and dried under reduced pressure. The product **2e** was obtained as a yellow oil (641 mg, 99 %).

^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 8.96 (s, 1H, N-CH-N), 7.68-7.74 (m, 2H, CH-N), 5.84 (ddt, *J* = 17.2, 10.3, 6.9 Hz, 1H, H-3), 5.06-5.12 (m, 2H, H-4), 4.44 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-1), 4.04 (s, 3H, CH_3), 2.70 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6) δ 137.4 (N-CH-N), 134.1 (C-3), 124.7 (CH-N), 123.5 (CH-N), 119.1 (C-4), 49.7 (C-1), 36.6 (CH_3), 34.9 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, acetone-d_6) δ -71.5, -73.3. IR (neat) cm^{-1} 3172, 3126, 1644, 1575, 1465, 1431, 1168, 934, 814, 740. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_{13}N_2$ $[M]^+$: 137.1079, found: 137.1080.

2.3. Procedure for the synthesis of salts 3a-e (epoxidation)

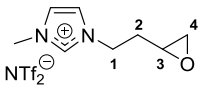
Procedure I: With *m*CPBA.

To a solution of corresponding alkene in CH_3CN, *m*CPBA was added and the reaction mixture was stirred at room temperature or 40 °C (^{1}H NMR monitoring). The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude product was washed with diethyl ether to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid.

Procedure II: With DMDO.

To a solution of corresponding alkene in acetone (1.00 mL) was added freshly prepared DMDO. The reaction mixture was stirred at room temperature until the reaction is completed (^{1}H NMR monitoring). Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure.

1-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-3-methylimidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (3a)

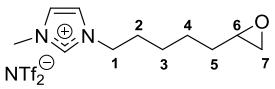


Procedure I. The title compound was prepared with compound **2a** (100 mg, 0.240 mmol, 1.0 eq.) in CH_2Cl_2 (11 mL) and *m*CPBA (151 mg, 0.672 mmol, 2.8 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 6 days. The crude product was concentrated under reduced pressure and washed with diethyl ether to afford a yellow oil (88 mg, 85 %).

Procedure II. The title compound was prepared with compound **2a** (100 mg, 0.240 mmol, 1.0 eq.) in $(CH_3)_2CO$ (1 mL) and freshly prepared DMDO (0.04 mol/L) (7.99 mL, 0.335 mmol, 1.4 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 6 h. The product **3a** was obtained as a yellow oil (103 mg, 99 %).

^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 9.11 (s, 1H, N-CH-N), 7.75-7.83 (m, 2H, CH-N), 4.57 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-1), 4.10 (s, 3H, CH_3), 3.01-3.04 (m, 1H, H-3), 2.70-2.72 (m, 1H, H-4), 2.47-2.49 (m, 1H, H-4), 2.35-2.40 (m, 1H, H-2), 1.97-2.05 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6) δ 137.7 (N-CH-N), 124.9 (CH-N), 123.7 (CH-N), 121.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 49.6 (C-3), 48.0 (C-1), 46.5 (C-4), 36.7 (CH_3), 33.7 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, acetone-d_6) δ -80.0. IR (neat) cm^{-1} 3159, 3122, 1575, 1348, 1330, 1177, 1132, 1051, 789, 740. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_{13}N_2O$ $[M]^+$: 153.1028, found: 153.1029.

3-Methyl-1-[5-(oxiran-2-yl)pentyl]imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (3b)

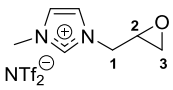


Procedure I. The title compound was prepared with compound **2b** (200 mg, 0.435 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (6 mL) and *m*CPBA (195 mg, 0.871 mmol, 2.0 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 72 h. The crude product was concentrated under reduced pressure and pressure and washed with diethyl ether to afford a yellow oil (172 mg, 83 %).

Procedure II. The title compound was prepared with compound **2b** (100 mg, 0.218 mmol, 1.0 eq.) in $(CH_3)_2CO$ (1 mL) and freshly prepared DMDO (0.08 mol/L) (3.81 mL, 0.305 mmol, 1.4 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. The product **3b** was obtained as a yellow oil (92 mg, 89 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.77 (s, 1H, N-CH-N), 7.29-7.30 (m, 2H, CH-N), 4.18 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H-1), 3.94 (s, 3H, CH_3), 2.87-2.90 (m, 1H, H-6), 2.72-2.74 (m, 1H, H-7), 2.44-2.46 (m, 1H, H-7), 1.85-1.93 (m, 2H, H-2), 1.36-1.55 (m, 6H, H-5, H-4, H-3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 136.4 (N-CH-N), 123.8 (CH-N), 122.4 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 52.0 (C-6), 50.2 (C-1), 47.0 (C-7), 36.5 (CH_3), 32.0 (C-5), 29.9 (C-2), 25.9 (C-3), 25.4 (C-4). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -79.0. IR (neat) cm^{-1} 3157, 3120, 2941, 1574, 1464, 1348, 1331, 1178, 1133, 1052. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{11}H_{19}N_2O$ $[M]^+$: 195.1497, found: 195.1497.

1-[(Oxiran-2-yl)methyl]-3-methylimidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (3c)

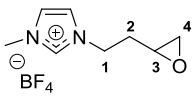


Procedure I. The title compound was prepared with compound **2c** (200 mg, 0.496 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (6 mL) and *m*CPBA (556 mg, 2.48 mmol, 5.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 30 days. The crude product was concentrated under reduced pressure and washed with diethyl ether to afford a yellow oil (116 mg, 56 %).

Procedure II. The title compound was prepared with compound **2c** (200 mg, 0.496 mmol, 1.0 eq.) in $(CH_3)_2CO$ (1.00 mL) and freshly prepared DMDO (0.07 mol/L) (17 mL, 1.19 mmol, 2.4 eq.). The reaction was stirred at room temperature for 12 h. The product **3c** was obtained as a yellow oil (200 mg, 96 %).

^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 9.06 (s, 1H, N-CH-N), 7.78 (m, 2H, CH-N), 4.90 (dd, *J* = 14.8, 2.6 Hz, 1H, H-1), 4.34 (dd, *J* = 14.8, 2.6 Hz, 1H, H-1), 4.12 (s, 3H, CH_3), 3.47-3.51 (m, 1H, H-2), 2.92-2.95 (m, 1H, H-3), 2.70-2.72 (m, 1H, H-3). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6) δ 138.0 (N-CH-N), 124.9 (CH-N), 124.1 (CH-N), 121.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 52.2 (C-1), 50.3 (C-2), 45.9 (C-3), 36.9 (CH_3). ^{19}F NMR (376 MHz, acetone-d_6) δ -80.0. IR (neat) cm^{-1} 3161, 3123, 1578, 1567, 1347, 1329, 1173, 1132, 1051, 740. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_7H_{11}N_2O$ $[M]^+$: 139.0871, found: 139.0871.

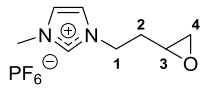
3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]1-methylimidazolium tetrafluoroborate (3d)



Procedure II. The title compound was prepared with compound **2d** (100 mg, 0.4464 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1.0 mL) and freshly prepared DMDO (0.07 mol/L) (8.93 mL, 0.625 mmol, 1.4 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 6 h. The product **3d** was obtained as a yellow oil (107 mg, 100 %).

^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 9.06 (s, 1H, N-CH-N), 7.72-7.80 (m, 2H, CH-N), 4.55 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-1), 4.07 (s, 3H, CH_3), 3.01-3.05 (m, 1H, H-3), 2.69-2.71 (m, 1H, H-4), 2.47-2.49 (m, 1H, H-4), 2.29-2.37 (m, 1H, H-2), 1.98-2.09 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6) δ 137.9 (N-CH-N), 124.8 (CH-N), 123.6 (CH-N), 49.6 (C-3), 47.9 (C-1), 46.5 (C-4), 36.7 (CH_3), 33.7 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, acetone-d_6) δ -152.2, -152.3. IR (neat) cm^{-1} 3165, 2935, 1635, 1576, 1463, 1430, 1290, 1168, 1014, 952. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_{13}N_2O$ $[M]^+$: 153.1028, found: 153.1025.

1-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (3e)

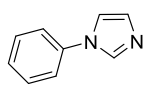


Procedure II. The title compound was prepared with compound **2e** (100 mg, 0.354 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1.00 mL) and freshly prepared DMDO (0.06 mol/L) (8.27 mL, 0.496 mmol, 1.4 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 6 h. The product **3e** was obtained as a yellow oil (85 mg, 80 %).

^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 9.06 (s, 1H, N-CH-N), 7.73-7.81 (m, 2H, CH-N), 4.56 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-1), 4.08 (s, 3H, CH_3), 3.00-3.05 (m, 1H, H-3), 2.70-2.72 (m, 1H, H-4), 2.47-2.49 (m, 1H, H-4), 2.31-2.39 (m, 1H, H-2), 1.96-2.10 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6) δ 137.7 (N-CH-N), 124.9 (CH-N), 123.7 (CH-N), 49.6 (C-3), 47.9 (C-1), 46.5 (C-4), 36.7 (CH_3), 33.7 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, acetone-d_6) δ -71.6, -73.5. IR (neat) cm^{-1} 3171, 3125, 2971, 1576, 1464, 1429, 1168, 1024, 817, 749. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_{13}N_2O$ $[M]^+$: 153.1028, found: 153.1029.

3. Synthesis of phenylimidazolium 7a and benzylimidazolium 7b salts

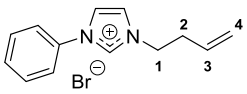
1-phenylimidazole (4a)



To a sealed tube was introduced CuI (1.39 g, 7.40 mmol, 0.15 eq.), K_3PO_4 (14.76 g, 69.6 mmol, 1.43 eq.), imidazole (3.31 g, 48.6 mmol, 1.0 eq.), iodobenzene (7.95 g, 39.0 mmol, 0.8 eq.), and DMF (30 mL). After being stirred at 35-40 °C for 40 h, the reaction mixture was diluted with 20 mL of ethyl acetate, filtered through a plug of silica gel, and washed with 50 mL of ethyl acetate. The filtrate was concentrated under reduced pressure. Then, the crude was purified by flash chromatography on silica gel with ethyl acetate/cyclohexane (8/2) to obtain the product **4a** as a pale yellow liquid (5.06 g, 71 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.92 (s, 1H, N-CH-N), 7.45-7.51 (m, 2H, H-ar), 7.34-7.42 (m, 3H, H-ar), 7.27-7.30 (m, 1H, CH-N), 7.20-7.24 (m, 1H, CH-N). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 137.4 (C_q), 135.6 (N-CH-N), 130.1 (CH-N), 130.0 (C_{ar}), 127.8 (C_{ar}), 121.7 (C_{ar}), 118.5 (CH-N). IR (neat) cm^{-1} 3112, 3051, 1600, 1504, 1482, 1459, 1303, 1247, 1112, 1056. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_9H_9N_2$ $[M+H]^+$: 145.0766, found: 145.0768.

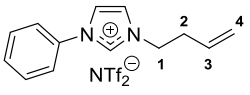
3-(3-Buten-1-yl)-1-phenylimidazolium bromide (5a)



To a solution of 1-phenylimidazole **4a** (6.83 g, 47.4 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (45 mL) was added 4-bromo-1-butene (4.78 mL, 47.4 mmol, 1.0 eq.). The mixture was refluxed at 80 °C and regularly monitored by ^{1}H NMR. After complete conversion of the starting material, the mixture was cooled to room temperature. Evaporation of volatile compounds under reduced pressure afforded the product **5a** as a yellow oil (12.62 g, 95 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 11.00 (s, 1H, N-CH-N), 7.71-7.77 (m, 4H, CH-N, H_{ar}), 7.49-7.57 (m, 3H, H_{ar}), 5.90 (ddt, *J* = 17.2, 10.0, 6.8 Hz, 1H, H-3), 5.07-5.11 (m, 2H, H-4), 4.72 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 2.75 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 136.1 (N-CH-N), 134.5 (C_q), 132.6 (C-3), 130.7 (C_{ar}), 130.4 (C_{ar}), 123.3 (CH-N), 121.9 (C_{ar}), 120.5 (CH-N), 119.8 (C-4), 49.6 (C-1), 34.6 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3070, 1640, 1597, 1567, 1551, 1496, 1463, 1200, 1072, 999. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M]^+$: 199.1235, found: 199.1234.

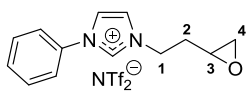
1-Phenyl-(3-buten-1-yl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (6a)



To a solution of imidazolium bromide **5a** (12.62 g, 45.20 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (100 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (14.27 g, 49.72 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The imidazolium salt **6a** was pure enough to be used for the next step and was obtained as a yellow oil (18.15 g, 84 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.05 (s, 1H, N-CH-N), 7.56-7.63 (m, 7H, CH-N, H-ar), 5.79 (ddt, *J* = 17.0, 10.1, 6.8 Hz, 1H, H-3), 5.07-5.15 (m, 2H, H-4), 4.40 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 2.67 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 134.4 (C_q), 134.2 (N-CH-N), 132.1 (C-3), 130.9 (C_{ar}), 130.8 (C_{ar}), 123.5 (CH-N), 122.2 (C_{ar}), 121.7 (CH-N), 120.1 (C-4), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 49.9 (C-1), 34.3 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3147, 1554, 1497, 1347, 1329, 1177, 1132, 1052, 930, 761. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M]^+$: 199.1235, found: 199.1234.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-phenylimidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (7a)

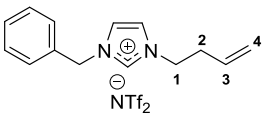


Procedure I. The title compound was prepared with compound **6a** (18.06 g, 37.67 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (190 mL) and *m*CPBA (25.33 g, 113 mmol, 3.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 24 h. The crude product was evaporated under reduced pressure and washed with diethyl ether to afford the product **7a** as a brown oil (14.10 g, 76 %).

Procedure II. The title compound was prepared with compound **6a** (100 mg, 0.209 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) and freshly prepared DMDO (0.087 mol/L) (5.76 mL, 0.50 mmol, 2.4 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure and the product **7a** was obtained as a brown oil (89 mg, 87 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.08 (s, 1H, N-CH-N), 7.50-7.63 (m, 7H, CH-N, H-ar), 4.51 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 3.03-3.09 (m, 1H, H-3), 2.74-2.78 (m, 1H, H-4), 2.40-2.55 (m, 2H, H-4, H-2), 1.85-1.97 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 134.6 (N-CH-N), 134.5 (C_q), 130.9 (C_{ar}), 130.8 (C_{ar}), 123.9 (CH-N), 122.4 (C_{ar}), 121.7 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 49.4 (C-3), 48.2 (C-1), 46.5 (C-4), 32.6 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3149, 1728, 1554, 1497, 1347, 1328, 1178, 1132, 1051, 761. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{13}H_{15}N_2O$ $[M]^+$: 215.1184, found: 215.1186.

1-Benzyl-(3-buten-1-yl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (6b)

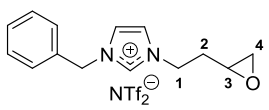


To a solution of imidazole (2.86 g, 0.042 mol, 1.0 eq.) in THF was added NaH (4.03 g, 0.168 mol, 4.0 eq.). After 1 h of stirring, benzyl bromide (5.0 mL, 0.042 mol, 1.0 eq.) was added and the reaction mixture was refluxed for 18 h. The solvent was removed under reduced pressure. Water was added and the product was extracted with dichloromethane. The organic layer was concentrated under reduced pressure to obtain the product **4b** as a white solid (4.50 g, 68 %). To a solution of 1-benzylimidazole **4b**[295] (2.16 g, 0.014 mol, 1.0 eq.) in CH_3CN (80 mL) was added was added 4-bromo-1-butène (1.38 mL, 0.014 mol, 1.0 eq.) and the reaction mixture was stirred at 80 °C for 48 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **5b** was obtained as a yellow oil (3.86 g, 97 %). The product was directly used without any purification. To a solution of compound **5b** (1.0 g, 3.41 mmol, 1.0 eq.) in water (8.0 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (1.08 g, 3.75 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The imidazolium salt **6b** was pure enough to be used for the next step and was obtained as a yellow oil (1.60 g, 95 %)**.**

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.86 (s, 1H, N-CH-N), 7.27-7.45 (m, 6H, H-ar, CH-N), 7.17-7.21 (m, 1H, H-N), 5.66-5.79 (ddt, *J* = 17.2, 10.2, 6.8 Hz, 1H, H-3), 5.31 (s, 2H, CH_2), 4.96-5.18 (m, 2H, H-4), 4.26 (t, *J* = 6.8 Hz, H-1), 2.59 (q, *J* = 6.8 Hz, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 135.6 (N-CH-N), 132.4 (C_q), 131.9 (C-3), 129.8 (C_{ar}), 129.6 (C_{ar}), 128.7(C_{ar}), 122.6 (CH-N), 122.1 (CH-N), 119.8 (C-4), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 53.6 (CH_2), 49.4 (C-1), 34.2 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3147, 1554, 1497, 1347, 1329, 1177, 1132, 1052, 930, 761. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{14}H_{17}N_2$ $[M]^+$: 213.1386, found: 213.1388.

[295] Owen, C. P.; Dhanani, S.; Patel, C. H.; Shahid, I.; Ahmed, S. Synthesis and biochemical evaluation of a range of potent benzyl imidazole-based compounds as potential inhibitors of the enzyme complex 17α-hydroxylase/17,20-lyase ($P450_{17\alpha}$). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 4011-4015. DOI: 10.1016/j.bmcl.2006.05.070.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-benzylimidazolium (7b)

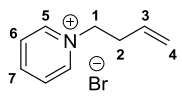


The title compound was prepared with compound **6b** (1.98 g, 4.01 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (50 mL) and *m*CPBA (2.70 g, 12.03 mmol, 3.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 48 h. The crude product was evaporated under reduced pressure and washed with diethyl ether to afford the product **7b** as a brown oil (1.33 g, 65 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.93 (s, 1H, N-CH-N), 7.29-7.47 (m, 6 H, H-ar, CH-N), 7.14-7.18 (m, 1H, CH-N), 5.32 (s, 2H, CH_2), 4.40 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), (2.98-3.04, m, 1H, H-3), 2.75-2.80 (m, 1H, H-4), 2.48-2.53 (m, 1H, H-4), 2.36-2.47 (m, 1H, H-2), 1.76-1.89 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 135.8 (N-CH-N), 132.2 (C_q), 129.8 (C_{ar}), 129.6 (C_{ar}), 128.8 (C_{ar}), 123.0 (CH-N), 122.1 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 53.7 (CH_2), 49.1 (C-3), 47.6 (C-1), 46.4 (C-4), 32.6 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3149, 1732, 1563, 1499, 1457, 1347, 1179, 1132, 1052, 913. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{14}H_{17}N_2O$ $[M]^+$: 229.1335, found: 229.1334.

4. Synthesis of the pyridinium salt 10

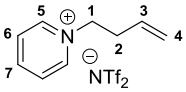
1-(3-Buten-1-yl)-pyridinium bromide (8)



To a solution of pyridine (1.02 mL, 12.64 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (20 mL) was added 4-bromo-1-butene (1.92 mL, 18.96 mmol, 1.5 eq.). The reaction mixture was stirred at 80 °C for 48 h. It was then cooled to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The product **8** was obtained as a colorless oil (2.71 g, 100 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.54 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, H-5), 8.49 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-7), 8.09 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-6), 5.90 (ddt, J = 17.2, 10.1, 7.1 Hz, 1H, H-3), 5.18 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 4.89-5.07 (m, 2H, H-4), 2.82 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.5 (C-5), 145.2 (C-7), 131.8 (C-3), 128.2 (C-6), 120.7 (C-4), 61.0 (C-1), 36.1 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3130, 3053, 1634, 1487, 1438, 1305, 1216, 1170, 1001, 929. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_9H_{12}N$ $[M]^+$: 134.0970, found: 134.0970.

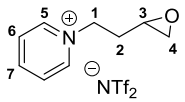
1-(3-Buten-1-yl)-pyridinium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (9)



To a solution of compound **8** (2.75 g, 12.83 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (21 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (4.05 g, 14.12 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **9** was obtained as a colorless oil (3.75 g, 71 %).

^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 9.14 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, H-5), 8.74 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-7), 8.28 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-6), 5.92 (ddt, J = 17.2, 10.1, 7.1 Hz, 1H, H-3), 5.01-5.11 (m, 2H, H-4), 4.94 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 2.90 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6) δ 146.9 (C-7), 145.8 (C-5), 133.4 (C-3), 129.3 (C-6), 121.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 120.0 (C-4), 61.9 (C-1), 36.0 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, acetone-d_6) δ -79.9. IR (neat) cm^{-1} 3139, 3096, 1637, 1490, 1347, 1330, 1176, 1132, 1051, 933. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_9H_{12}N$ $[M]^+$: 134.0970, found: 134.0970.

1-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-pyridinium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (10)



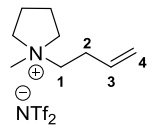
Procedure I. The title compound was prepared with compound **9** (100 mg, 0.241 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (6 mL) and *m*CPBA (108 mg, 0.483 mmol, 2.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 48 h. The crude product was evaporated under reduced pressure and washed with diethyl ether to afford the product **10** as a colorless oil (86 mg, 83 %).

Procedure II. The title compound was prepared with compound **9** (100 mg, 0.241 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) and freshly prepared DMDO (0.04 mol/L) (9.64 mL, 0.386 mmol, 1.6 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure and the product **10** was obtained as a colorless oil (90 mg, 87 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.89 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, H-5), 8.49 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-7), 8.06 (t, *J* = 6.7 Hz 2H, H-6), 4.82-4.93 (m, 2H, H-1), 3.03-3.10 (m, 1H, H-3), 2.77-2.82 (m, 1H, H-4), 2.63-2.73 (m, 1H, H-2), 2.48-2.55 (m, 1H, H-4), 1.87-1.99 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.7 (C-7), 145.0 (C-5), 128.7 (C-6), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 60.3 (C-1), 49.0 (C-3), 46.6 (C-4), 33.7 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3075, 2920, 2851, 1637, 1491, 1347, 1330, 1175, 1131, 1051. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_9H_{12}NO$ $[M]^+$: 150.0919, found: 150.0918.

5. Synthesis of the methylpyrrolidinium salt 13

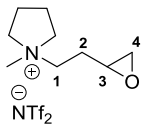
1-(3-Buten-1-yl)-1-methylpyrrolidinium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (12)



To a solution of *N*-methylpyrrolidine (1.00 g, 11.74 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (20 ml) was added 4-bromo-1-butene (1.20 mL, 11.74 mmol, 1.0 eq.), and the reaction mixture was stirred at 80 °C for 24 h. It was then cooled to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The methylpyrrolidinium bromide **11** was obtained as a colorless oil (2.29 g, 89 %) and was directly used for the next step. To a solution of compound **11** (2.29 g, 10.40 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (20 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (3.286 g, 11.445 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **12** was obtained as a yellow oil (3.13 g, 72 %).

^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 5.81-5.88 (m, 1H, H-3), 5.15-5.29 (m, 2H, H-4), 3.71-3.82 (m, 4H, H-pyr), 3.62-3.66 (m, 2H, H-1), 3.30 (s, 3H, CH_3), 2.72-2.78 (m, 2H, H-2), 2.29-2.39 (m, 4H, H-pyr). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6) δ 133.6 (C-3), 121.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 119.0 (C-4), 65.5 (C_{pyr}), 64.2 (C-1), 49.1 (CH_3), 28.9 (C-2), 22.4 (C_{pyr}). ^{19}F NMR (376 MHz, acetone-d_6) δ -79.9. IR (neat) cm^{-1} 2955, 2922, 2852, 1465, 1348, 1330, 1178, 1133, 1052, 929. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_9H_{18}N$ $[M]^+$: 140.1439, found: 140.1440.

1-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-methylpyrrolidinium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl] methane sulfonamide (13)



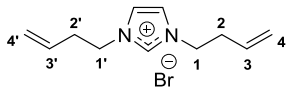
Procedure I. The title compound was prepared with compound **12** (200 mg, 0.476 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (6 mL) and *m*CPBA (213 mg, 0.952 mmol, 2.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 48 h. The crude product was evaporated under reduced pressure and washed with diethyl ether to afford the product **13** as a brown oil (162 mg, 78 %).

Procedure II. The title compound was prepared with compound **12** (100 mg, 0.238 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) and freshly prepared DMDO (0.08 mol/L) (4.16 mL, 0.333 mmol, 1.4 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure and the product **13** was obtained as a brown oil (92 mg, 89 %).

^{1}H NMR (400 MHz, acetone-d_6) δ 3.68-3.84 (m, 6H, H-pyr, H-1), 3.30 (s, 3H, CH_3), 3.03-3.07 (m, 1H, H-3), 2.76-2.79 (m, 1H, H-4), 2.59-2.61 (m, 1H, H-4), 2.30-2.44 (m, 5H, H-2, H-pyr), 2.00-2.10 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, acetone-d_6) δ 65.6 (C_{pyr}), 62.2 (C-1), 49.5 (C-3), 49.2 (CH_3), 46.9 (C-4), 28.0 (C-2), 22.5 (C_{pyr}). ^{19}F NMR (376 MHz, acetone-d_6) δ -79.9. IR (neat) cm^{-1} 2987, 1467, 1348, 1329, 1226, 1176, 1132, 1051, 916, 861. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_9H_{18}NO$ $[M]^+$: 156.1388, found: 156.1388.

6. Synthesis of the imidazolium salt 16

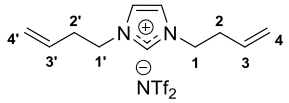
1,3-(Di-3-buten-1-yl)-imidazolium bromide (14)



To a suspension of imidazole (544 mg, 8.0 mmol, 1.0 eq.) and sodium hydrogenocarbonate (680 mg, 8.1 mmol, 1.01 eq.) in CH_3CN (15 mL) was added 4-bromo-1-butene (2.4 mL, 23.4 mmol, 2.9 eq.). The reaction mixture was stirred and heated at 80 °C for 24 h. After cooling at room temperature, the reaction suspension was filtered and the reaction solvent was removed under reduced pressure. Dissolution of the crude product in 5 mL of CH_2Cl_2 resulted in precipitation of sodium bicarbonate. Then, $MgSO_4$ was added to the suspension to dry the CH_2Cl_2 phase and promote salt precipitation. The suspension was filtered, and the CH_2Cl_2 was removed under reduced pressure. The product **14** was obtained as a yellow oil (1.89 g, 92 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.28 (s, 1H, N-CH-N), 7.52-7.55 (m, 2H, CH-N), 5.75 (ddt, *J* = 17.0, 10.2, 7.0 Hz, 2H, H-3, H-3'), 4.99-5.03 (m, 4H, H-4, H-4'), 4.41 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H, H-1, H-1'), 2.63 (q, *J* = 6.9 Hz, 4H, H-2, H-2'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 136.9 (N-CH-N), 132.3 (C-3, C-3'), 122.3 (CH-N, 2 C), 119.6 (C-4, C-4'), 49.1 (C-1, C-1'), 34.4 (C-2, C-2'). IR (neat) cm^{-1} 3136, 3077, 2851, 1641, 1563, 1440, 1358, 1339, 1233, 1162. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{11}H_{17}N_2$ $[M]^+$: 177.1392, found: 177.1391.

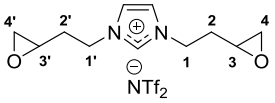
1,3-(Di-3-buten-1-yl)-imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (15)



To a solution of compound **14** (1.81 g, 7.05 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (16 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (2.23 g, 7.76 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **15** was obtained as a yellow oil (2.79 g, 86 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.70 (s, 1H, N-CH-N), 7.31-7.33 (m, 2H, CH-N), 5.71 (ddt, *J* = 17.0, 10.2, 7.0 Hz, 2H, H-3, H-3'), 4.97-5.12 (m, 4H, H-4, H-4'), 4.24 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H, H-1, H-1'), 2.57 (q, *J* = 6.9 Hz, 4H, H-2, H-2'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 135.5 (N-CH-N), 132.0 (C-3, C-3'), 122.5 (CH-N, 2 C), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 119.9 (C-4, C-4'), 49.3 (C-1, C-1'), 34.3 (C-2, C-2'). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -79.0. IR (neat) cm^{-1} 3151, 3092, 2987, 1644, 1565, 1348, 1330, 1179, 1133, 1052. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{11}H_{17}N_2$ $[M]^+$: 177.1392, found: 177.1391.

1,3-[Di-(2-oxiran-2-yl)ethyl]-imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (16)



Procedure I. The title compound was prepared with compound **15** (200 mg, 0.437 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (6 mL) and *m*CPBA (392 mg, 1.749 mmol, 4.0 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 16 days. The crude product was evaporated under reduced pressure and washed with diethyl ether to afford the product **16** as a yellow oil (161 mg, 75 %).

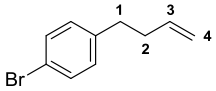
Procedure II. The title compound was prepared with compound **15** (100 mg, 0.219 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) and freshly prepared DMDO (0.08 mol/L) (7.65 mL, 0.612 mmol, 2.8 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure and the product **16** was obtained as a yellow oil (90 mg, 84 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.94 (s, 1H, N-CH-N), 7.34-7.38 (m, 2H, CH-N), 4.40 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H, H-1, H-1'), 2.97-3.04 (m, 2H, H-3, H-3'), 2.78-2.80 (m, 2H, H-4, H-4'), 2.51-2.53 (m, 2H, H-4, H-4'), 2.37-2.46 (m, 2H, H-2, H-2'), 1.79-1.84 (m, 2H, H-2, H-2'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 136.5 (N-CH-N), 122.7 (CH-N, 2 C), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 49.2 (C-3, C-3'), 47.8 (C-1, C-1'), 46.6 (C-4, C-4'), 32.8 (C-2, C-2'). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3152, 3118, 3003, 1567, 1462, 1348, 1330, 1179, 1132, 1052. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{11}H_{17}N_2O_2$ $[M]^+$: 209.1290, found: 209.1292.

7. Preparation of polyfunctional epoxidized salts

7.1. Synthesis of the salt 25

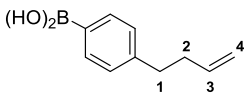
1-Bromo-4-(3-buten-1-yl)benzene (20)



Under inert atmosphere, allylmagnesium bromide 1.0 M in diethyl ether (16 mL, 16.00 mmol, 2 eq.) was added dropwise to a solution of 4-bromobenzyl bromide (2.0 g, 8.0 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (38 mL) cooled at 0 °C. The reaction was stirred for 2 h at 0 °C. A saturated aqueous NH_4Cl (60 mL) was added and the aqueous layer was extracted 3 times with CH_2Cl_2. The combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **20** was obtained as clear yellow oil (1.64 g, 97 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.40 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 7.06 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 5.80 (ddt, *J* = 17.2, 10.3, 6.6 Hz, 1H, H-3), 4.95-5.06 (m, 2H, H-4), 2.66 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1), 2.35 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 140.9 (C_q), 137.7 (C-3), 131.5 (C_{ar}), 130.4 (C_{ar}), 119.7 (C_q), 115.4 (C-4), 35.4 (C-2), 34.9 (C-1). IR (neat) cm^{-1} 3078, 2929, 2857, 1641, 1488, 1403, 1072, 1011, 911, 801. HRMS m/z (ASAP): calcd. for $C_{10}H_{11}Br$ $[M]^+$: 210.0044, found: 210.0042.

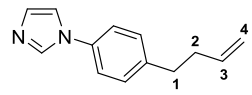
4-(3-Buten-1-yl)phenyl boronic acid (21)



In a dry round-bottom flask purged with N_2, compound **20** (1.56 g, 7.39 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry THF (13 mL) and cooled to -78 °C. *n*-BuLi (3.55 mL, 8.87 mmol, 1.2 eq.) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 1 h. Triisopropyl borate (2.56 mL, 11.09 mmol, 1.5 eq.) was added dropwise and the reaction mixture was allowed to slowly warm up to room temperature overnight. Water (5 mL) was slowly added followed by acidification with 1 M HCl (12.65 mL) and the reaction mixture was stirred for 1 h. The reaction mixture was extracted with diethyl ether and the combined organic layers were dried over $MgSO_4$. Evaporation of volatile compounds under reduced pressure afforded the product **21** as a white solid (1.26 g, 97 %) which was used without purification.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.16 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 7.33 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 5.99 (ddt, *J* = 17.1, 10.1, 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.11-4.98 (m, 2H, H-4), 2.81 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1), 2.44 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 147.0 (C_q), 138.0 (C-3), 135.9 (C_{ar}), 133.7 (C_q), 128.3 (C_{ar}), 115.3 (C-4), 35.9 (C-1), 35.4 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3078, 2926, 2857, 1609, 1407, 1337, 1305, 1181, 1020, 910. Mp: 69.5 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{10}H_{12}BO_2$ $[M-H]^-$: 175.0930, found: 175.0928.

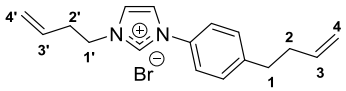
1-[4-(3-Buten-1-yl)phenyl]-1*H*-Imidazole (22)



Boronic acid **21** (1.19 g, 6.76 mmol, 1.0 eq.), imidazole (552 mg, 8.11 mmol, 1.2 eq.) and copper iodide (51.50 mg, 0.270 mmol, 0.04 eq.) were mixed in methanol (36 mL). The mixture solution was refluxing 5 h with pumping air continuously. Then, the solvent was evaporated under reduced pressure and diethyl ether was added. The organic phase was filtered through celite and concentrated under reduced pressure. The crude was purified by flash chromatography on silica gel with 100 % ethyl acetate. The product **22** was obtained as a clear yellow oil (1.05 g, 78 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.80 (s, 1H, N-CH-N), 7.14-7.29 (m, 6H, H-ar, CH-N), 5.81 (ddt, *J* = 17.0, 10.4, 6.6 Hz, 1H, H-3), 4.94-5.06 (m, 2H, H-4), 2.69-2.76 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1), 2.32-2.40 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 141.6 (C_q), 137.6 (C-3), 135.8 (N-CH-N), 135.5 (C_q), 130.4 (CH-N), 130.0 (C_{ar}), 121.7 (C_{ar}), 118.5 (CH-N), 115.6 (C-4), 35.4 (C-2), 34.9 (C-1). IR (neat) cm^{-1} 3116, 2925, 1640, 1521, 1488, 1303, 1245, 1056, 904, 810. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M+H]^+$: 199.1235, found: 199.1237.

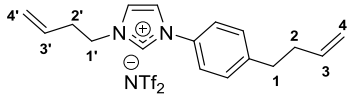
1-[4-(3-Buten-1-yl)phenyl]-3-(3-buten-1-yl)imidazolium bromide (23)



To a solution of compound **22** (1.05 g, 5.27 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (35 mL) was added 4-bromo-1-butene (1.06 mL, 10.54 mmol, 2.0 eq.). The mixture was refluxed at 80 °C for 48 h. After cooled to room temperature, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to obtain the product **23** as a yellow oil (1.75 g, 100 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.94 (s, 1H, N-CH-N), 7.63-7.72 (m, 4H, CH-N, H-ar), 7.34 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 5.72-5.94 (m, 2H, H-3', H-3), 4.95-5.12 (m, 4H, H-4', H-4), 4.71 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 2.73-2.77 (m, 4H, H-1, H-2'), 2.35 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.7 (C_q), 137.1 (C-3), 136.1 (N-CH-N), 132.7 (C-3'), 132.5 (C_q), 130.7 (C_{ar}), 123.2 (CH-N), 121.8 (C_{ar}), 120.4 (CH-N), 119.7 (C-4'), 115.8 (C-4), 49.6 (C-1'), 35.1 (C-2), 34.9 (C-2'), 34.7 (C-1). IR (neat) cm^{-1} 3049, 2855, 1640, 1566, 1550, 1515, 1438, 1198, 1071, 914. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{21}N_2$ $[M]^+$: 253.1705, found: 253.1704.

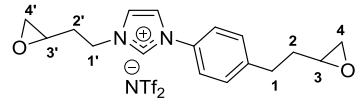
1-[4-(3-Buten-1-yl)phenyl]-3-(3-buten-1-yl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (24)



To a solution of imidazolium bromide **23** (3.21 g, 9.64 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (80 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (3.04 g, 10.60 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **24** was obtained as a yellow oil (4.73 g, 92 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.09 (s, 1H, N-CH-N), 7.36-7.60 (m, 6H, CH-N, H-ar), 5.74-5.88 (m, 2H, H-3', H-3), 4.97-5.20 (m, 4H, H-4', H-4), 4.43 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 2.79 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1), 2.68 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'), 2.39 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.3 (C_q), 137.1 (C-3'), 134.5 (N-CH-N), 132.3 (C_q), 132.2 (C-3), 130.8 (C_{ar}), 123.3 (CH-N), 122.2 (C_{ar}), 121.6 (CH-N), 120.1 (C-4'), 120.0 (q, J_{CF}=322.4 Hz), 115.9 (C-4), 49.9 (C-1'), 35.1 (C-2), 35.0 (C-1), 34.3 (C-2'). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3145, 2931, 1553, 1348, 1329, 1179, 1133, 1053, 918, 838. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{21}N_2$ $[M]^+$: 253.1705, found: 253.1704.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-{4-[2-(oxiran-2-yl)ethyl]phenyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (25)



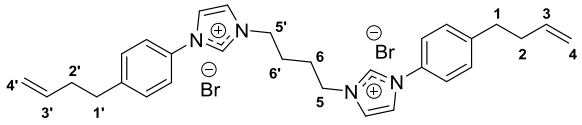
Procedure I. To a solution of compound **24** (1.35 g, 2.54 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (32 mL), *m*CPBA (2.27 g, 10.14 mmol, 4.0 eq.) was added and the reaction mixture was stirred at 40 °C for 24 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude product was washed with diethyl ether to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **25** was obtained as a yellow oil (1.27 g, 89 %).

Procedure II. To a solution of compound **24** (100 mg, 0.187 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.046 mol/L) (11.41 mL, 0.525 mmol, 2.8 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure to obtain the product **25** as a yellow oil (106 mg, 100 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.03 (s, 1H, N-CH-N), 7.58-7.64 (m, 2H, CH-N), 7.36-7.50 (m, 4H, H-ar), 4.49 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 3.00-3.08 (m, 1H, H-3'), 2.71-2.96 (m, 5H, H-3, H-1, H-4', H-4), 2.37-2.53 (m, 3H, H-4', H-4, H-2'), 1.72-1.96 (m, 3H, H-2', H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.6 (C_q), 134.4 (N-CH-N), 132.5 (C_q), 130.6 (C_{ar}), 123.8 (CH-N), 122.3 (C_{ar}), 121.7 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 51.6 (C-3), 49.3 (C-3'), 48.0 (C-1'), 47.2 (C-4), 46.4 (C-4'), 33.9 (C-2), 32.6 (C-2'), 31.9 (C-1). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3146, 2932, 1555, 1459, 1348, 1329, 1178, 1133, 1052, 915. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{21}N_2O_2$ $[M]^+$: 285.1603, found: 285.1602.

7.2. Synthesis of the bis-imidazolium salt 28

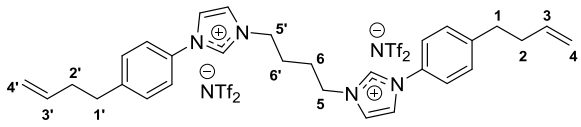
3,3'-(1,4-Butanediyl)bis[1-(4-(3-buten-1-yl)phenyl)]imidazolium bromide (26)



To a solution of compound **22** (200 mg, 1.01 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (1.43 mL) was added 1,4-dibromobutane (0.06 mL, 0.50 mmol, 0.5 eq.). The reaction mixture was heated at 110 °C for 24 h. The precipitate was filtered and washed several times with THF. The product **26** was obtained as a white solid (268 mg, 87 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.78 (s, 2H, N-CH-N), 8.27-8.35 (m, 2H, CH-N), 7.62 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H-ar), 7.47-7.55 (m, 2H, CH-N), 7.37 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H-ar), 5.73-5.90 (m, 2H, H-3, H-3'), 4.93-5.09 (m, 4H, H-4, H-4'), 4.75-4.87 (m, 4H, H-5, H-5'), 2.77 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, H-1, H-1'), 2.28-2.47 (m, 8H, H-6, H-6', H-2, H-2'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.7 (C_q), 137.2 (C-3, C-3'), 135.5 (N-CH-N, 2 C), 132.5 (C_q), 130.7 (C_{ar}), 124.6 (CH-N, 2 C), 121.9 (C_{ar}), 120.5 (CH-N, 2 C), 115.9 (C-4, C-4'), 49.3 (C-5, C-5'), 35.1 (C-2, C-2'), 34.9 (C-1, C-1'), 26.8 (C-6, C-6'). IR (neat) cm^{-1} 3424, 3085, 2979, 1639, 1563, 1547, 1513, 1213, 1070, 836. Mp: 234.7 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{30}H_{36}N_4$ $[M]^{2+}$: 226.1470, found: 226.1465.

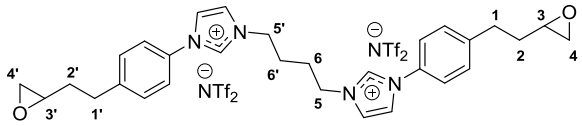
3,3'-(1,4-Butanediyl)bis[1-(4-(3-buten-1-yl)phenyl)]imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (27)



To a solution of compound **26** (243 mg, 0.397 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (6 mL) and CH_3CN (1.4 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (251 mg, 0.873 mmol, 2.2 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **27** was obtained as a white solid (316 mg, 79 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.06 (s, 2H, N-CH-N), 7.70-7.78 (m, 2H, CH-N), 7.49-7.57 (m, 2H, CH-N), 7.33-7.48 (m, 8H, H-ar), 5.73-5.90 (m, 2H, H-3, H-3'), 4.95-5.09 (m, 4H, H-4, H-4'), 4.38-4.50 (m, 4H, H-5, H-5'), 2.73-2.84 (m, 4H, H-1, H-1'), 2.32-2.46 (m, 4H, H-2, H-2'), 2.12-2.24 (m, 4H, H-6, H-6'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.3 (C_q), 137.1 (C-3, C-3'), 134.0 (N-CH-N, 2 C), 132.3 (C_q), 130.8 (C_{ar}), 123.9 (CH-N, 2 C), 122.1 (C_{ar}), 121.8 (CH-N, 2 C), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 116.0 (C-4, C-4'), 49.8 (C-5, C-5'), 35.1 (C-2, C-2'), 34.9 (C-1, C-1'), 26.9 (C-6, C-6'). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) -78.7. IR (neat) cm^{-1} 3149, 3113, 2931, 2870, 1342, 1322, 1182, 1131, 1054, 790. Mp: 99.9 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{30}H_{36}N_4$ $[M]^{2+}$: 226.1470, found: 226.1465.

3,3'-(1,4-Butanediyl)bis[1-(4-(2-(Oxiran-2-yl)ethyl)phenyl)]imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (28)



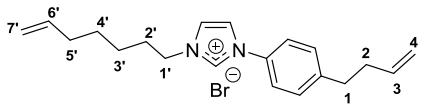
Procedure I. To a solution of compound **27** (150 mg, 0.245 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (3 mL), was added *m*CPBA (219 mg, 0.980 mmol, 4.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 24 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude product was washed with diethyl ether to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **28** was obtained as a yellow oil (155 mg, 100 %).

Procedure II. To a solution of compound **27** (20 mg, 0.020 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.045 mol/L) (1.22 mL, 0.055 mmol, 2.8 eq.) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure to obtain the product **28** as a yellow oil (21 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.08 (s, 2H, N-CH-N), 7.73-7.77 (m, 2H, CH-N), 7.51-7.54 (m, 2H, CH-N), 7.46 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H-ar), 7.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H-ar), 4.43-4.47 (m, 4H, H-5, H-5'), 2.80-2.98 (m, 6H, H-3, H-3', H-1, H-1'), 2.76-2.80 (m, 2H, H-2, H-2'), 2.48-2.51 (m, 2H, H-2, H-2'), 2.17-2.23 (m, 4H, H-6, H-6'), 1.92-2.00 (m, 2H, H-4, H-4'), 1.76-1.84 (m, 2H, H-4, H-4'). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 144.8 (C_q), 134.1 (H-CH-N, 2 C), 132.5 (C_q), 130.7 (C_{ar}), 124.0 (CH-N, 2 C), 122.3 (C_{ar}), 121.7 (CH-N, 2 C), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 51.6 (C-3, C-3'), 49.9 (C-5, C-5'), 47.3 (C-2, C-2'), 34.0 (C-4, C-4'), 32.0 (C-1, C-1'), 26.9 (C-6, C-6'). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) -78.7. IR (neat) cm^{-1} 3146, 2939, 1554, 1515, 1347, 1329, 1178, 1132, 1051, 833. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{30}H_{36}N_4O_2$ $[M]^{2+}$: 242.1419, found: 242.1413.

7.3. Synthesis of the salt 31

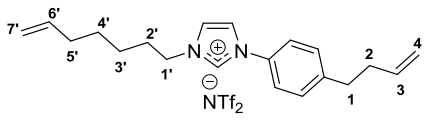
1-[4-(3-Buten-1-yl)phenyl]-3-(6-hepten-1-yl)imidazolium bromide (29)



To a solution of compound **22** (890 mg, 4.49 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (31 mL) was added 7-bromo-1-heptene (1.37 mL, 8.98 mmol, 2.0 eq.) and the mixture was refluxed at 80 °C for 48 h. The reaction mixture was then cooled to 22 °C and the solvent was removed under reduced pressure. The product **29** was obtained as a yellow solid (1.44 g, 85 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 11.17 (s, 1H, N-CH-N), 7.68 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 7.55-7.60 (m, 1H, CH-N), 7.45-7.50 (m, 1H, CH-N), 7.37 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 5.68-5.87 (m, 2H, H-6', H-3), 4.85-5.10 (m, 4H, H-7', H-4), 4.61 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1'), 2.77 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1), 2.37 (m, 2H, H-2'), 1.92-2.09 (m, 4H, H-2, H-3'), 1.35-1.51 (m, 4H, H-4', H-5'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 144.7 (C_q), 138.4 (C-3), 137.2 (C-6'), 136.2 (N-CH-N), 132.5 (C_q), 130.7 (C_{ar}), 122.8 (CH-N), 121.8 (C_{ar}), 120.5 (CH-N), 115.9 (C-7'), 115.0 (C-4), 50.6 (C-1'), 35.1 (C-2'), 34.9 (C-1), 33.5 (C-2), 30.4 (C-3'), 28.3 (C-4'), 25.7 (C-5'). IR (neat) cm^{-1} 3072, 2929, 2857, 1640, 1551, 1517, 1453, 1224, 1071, 911. Mp: 96.5 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{20}H_{27}N_2$ $[M]^+$: 295.2174, found: 295.2173.

1-[4-(3-Buten-1-yl)phenyl]-3-(6-hepten-1-yl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (30)

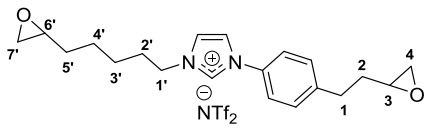


To a solution of compound **29** (1.44 g, 3.83 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (33 mL) and acetonitrile (3 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (1.21 g, 4.21 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **30** was obtained as a yellow oil (1.81 g, 82 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.11 (s, 1H, N-CH-N), 7.59 (s, 1H, CH-N), 7.43-7.53 (m, 3H, CH-N, H-ar), 7.39 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 5.69-5.89 (m, 2H, H-6', H-3), 4.89-5.09 (m, 4H, H-7', H-4), 4.32 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1'), 2.79 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1), 2.36-2.40 (m, 2H, H-2'), 1.90-2.10 (m, 4H, H-2, H-3'), 1.32-1.52 (m, 4H, H-4', H-5'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 145.3 (C_q), 138.3 (C-3), 137.1 (C-6'), 134.3 (N-CH-

N), 132.3 (C_q), 130.8 (C_{ar}), 123.1 (CH-N), 122.2 (C_{ar}), 121.7 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 115.9 (C-7'), 115.1 (C-4), 50.8 (C-1'), 35.1 (C-2'), 34.9 (C-1), 33.4 (C-2), 30.1 (C-3'), 28.1 (C-4'), 25.6 (C-5'). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3144, 2932, 2862, 1552, 1348, 1329, 1180, 1134, 1053, 913. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{20}H_{27}N_2$ $[M]^+$: 295.2174, found: 295.2173.

1-(4-(2-(Oxiran-2-yl)ethyl)phenyl)-3-(5-(oxiran-2-yl)pentyl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (31)



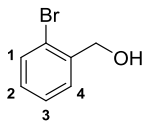
Procedure I. To a solution of compound **30** (975 mg, 1.69 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (18 mL), was added *m*CPBA (1.52 g, 6.78 mmol, 4.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 24 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude product was washed with diethyl ether to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **31** was obtained as a yellow oil (948 mg, 92 %).

Procedure II. To a solution of compound **30** (50 mg, 0.087 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.045 mol/L) (5.41 mL, 0.243 mmol, 2.8 eq.) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure to obtain the product **31** as a yellow oil (53 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.10 (s, 1H, N-CH-N), 7.59-7.61 (m, 1H, CH-N), 7.51-7.54 (m, 1H, CH-N), 7.49 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 7.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 4.33 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1'), 2.92-2.97 (m, 1H, H-6'), 2.80-2.92 (m, 3H, H-3, H-1), 2.71-2.79 (m, 2H, H-7', H-7), 2.44-2.50 (m, 2H, H-7', H-7), 1.90-2.02 (m, 3H, H-2', H-2), 1.74-1.84 (m, 1H, H-2), 1.60-1.69 (m, 1H, H-5'), 1.49-1.58 (m, 2H, H-3'), 1.39-1.49 (m, 3H, H-4', H-5').^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 144.7 (C_q), 134.3 (N-CH-N), 132.5 (C_q), 130.7 (C_{ar}), 123.2 (CH-N), 122.4 (C_{ar}), 121.7 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 52.2 (C-3), 51.6 (C-6'), 50.7 (C-1'), 47.3 (C-7'), 47.1 (C-4), 34.0 (C-2), 32.0 (C-5', C-1), 30.0 (C-2'), 25.9 (C-4'), 25.4 (C-3'). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3144, 2935, 2865, 1553, 1348, 1330, 1179, 1133, 1053, 832. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{20}H_{27}N_2O_2$ $[M]^+$: 327.2073, found: 327.2071.

7.4. Synthesis of the salt 39

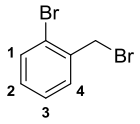
2-Bromobenzyl alcohol (32)



2-Bromobenzaldehyde (5.00 g, 27.02 mmol, 1eq.) was dissolved in MeOH (62.5 mL), and $NaBH_4$ (1.23 g, 32.43 mmol, 1.2 eq.) was added to the solution. After stirring for 2 h at room temperature, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. Water (62.5 mL) was added to the residue and the product was extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **32** was obtained as a white solid (4.23 g, 84 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.55 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-4), 7.48 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-1), 7.34 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-3), 7.17 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-2), 4.76 (s, 2H, CH_2), 1.86 (bs, 1H, OH). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 139.8 (C_q), 132.7 (C-4), 129.3 (C-2), 129.1 (C-1), 127.8 (C-3), 122.7 (C_q), 65.3 (CH_2). IR (neat) cm^{-1} 3293, 2913, 2859, 1569, 1465, 1441, 1365, 1197, 1054, 1023. Mp: 79.9 °C. HRMS m/z (ASAP): calcd. for C_7H_6OBr $[M-H]^+$: 184.9602, found: 184.9601.

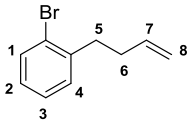
2-Bromobenzyl bromide (33)



2-bromobenzyl alcohol **32** (2.00 g, 10.7 mmol, 1 eq.) was dissolved in CH_2Cl_2 (40 mL) and PBr_3 (2.03 mL, 21.4 mmol, 2 eq.) was added to the solution. After stirring for 12 h at room temperature, the resulting reaction mixture was cooled to 0 °C, neutralized with $NaHCO_3$ and extracted with dichloromethane. The organic layer was dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **33** was obtained as a colorless oil (2.46 g, 92 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.58 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-4), 7.46 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-1), 7.30 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-3), 7.17 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-2), 4.61 (s, *2*H, CH_2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 137.2 (C_q), 133.5 (C-4), 131.4 (C-1), 130.3 (C-2), 128.1 (C-3), 124.6 (C_q), 33.5 (CH_2). IR (neat) cm^{-1} 3057, 2974, 1568, 1475, 1442, 1433, 1277, 1223, 1203, 1025. HRMS m/z (ASAP): calcd. for C_7H_6Br $[M-Br]^+$: 168.9653, found: 168.9658.

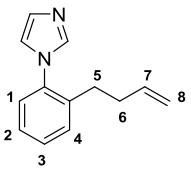
4-(2-Bromophenyl)-1-butene (34)



To a solution of compound **33** (1.84 g, 7.34 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (28 mL) under an atmosphere of nitrogen and cooled at 0 °C, was added dropwise commercial allylmagnesium bromide 1.0 M in diethyl ether (14.68 mL, 14.68 mmol, 2.0 eq.). The reaction mixture was stirred for 2 h at 0°C and was quenched with saturated aqueous NH_4Cl (48 mL). The aqueous layer was extracted 3 times with dichloromethane and the combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **34** was obtained as a yellow liquid (1.37 g, 89 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.57 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H-4), 7.23-7.32 (m, 2H, H-1, H-3), 7.10 (t, *J* = 7.5 Hz 1H, H-2), 5.92 (ddt, *J* = 17.0, 10.2, 6.7 Hz, 1H, H-7), 5.00-5.15 (m, 2H, H-8), 2.88 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-5), 2.42 (q, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-6). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 141.2 (C_q), 137.8 (C-7), 132.9 (C-4), 130.5 (C-3), 127.7 (C-2), 127.5 (C-1), 124.6 (C_q), 115.3 (C-8), 35.8 (C-5), 34.0 (C-6). IR (neat) cm^{-1} 3072, 2931, 2861, 1641, 1568, 1470, 1453, 1439, 1023, 993. HRMS m/z (ASAP): calcd. for $C_{10}H_{12}Br$ $[M+H]^+$: 211.0122, found: 211.0114.

1-[2-(3-Buten-1-yl)phenyl]-1*H*-imidazole (36)

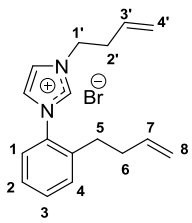


In a dry round-bottom flask purged with N_2, compound **34** (957 mg, 4.53 mmol, 1 eq.) was dissolved in dry THF (7 mL) and cooled to -78 °C. *n*-BuLi (2.18 mL, 5.44 mmol, 1.2 eq.) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 1 h. Triisopropyl borate (1.57 mL, 6.80 mmol, 1.5 eq.) was added dropwise and the reaction mixture was allowed to slowly warm up to room temperature overnight. Water (4 mL) was slowly added followed by acidification with 1 M HCl (8 mL) and the reaction mixture was stirred for 1 h. The reaction mixture was extracted with diethyl ether and the combined organic layers were dried over $MgSO_4$. Evaporation of volatile compounds under reduced pressure afforded the product **35** as a white solid (737 mg, 92 %) which was immediately used without purification. Boronic acid **35** (731 mg, 4.15 mmol, 1.0 eq.), imidazole (339 mg, 4.98 mmol, 1.2 eq.) and copper iodide (31.61 mg, 0.166 mmol, 0.04 eq.) were mixed in methanol (22 mL). The mixture solution was refluxing 5 h with pumping air continuously. Then, the solvent was evaporated under reduced pressure and diethyl ether was added. The organic phase was filtered through celite and

concentrated under reduced pressure. The crude was purified on silica gel chromatography eluting with cyclohexane/ethyl acetate (2/8). The product **36** was obtained as a yellow oil (469 mg, 57 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.59 (s, 1H, N-CH-N), 7.20-7.49 (m, 5H, H-2, H-1, H-3, H-4, CH-N), 7.20-7.25 (m, 1H, CH-N), 5.62-5.72 (m, 1H, H-7), 4.90-4.95 (m, 2H, H-8), 2.56 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-5), 2.20 (q, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-6). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 138.0 (C_q), 137.8 (N-CH-N), 137.2 (C-7), 136.4 (C_q), 130.5 (C-1), 129.4 (CH-N), 129.2 (C-2), 127.2 (C-4), 127.1 (C-3), 121.1 (CH-N), 115.8 (C-8), 34.8 (C-6), 30.5 (C-5). IR (neat) cm^{-1} 3076, 2931, 2865, 1640, 1501, 1456, 1308, 1297, 1238, 1058. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M+H]^+$: 199.1235, found: 199.1238.

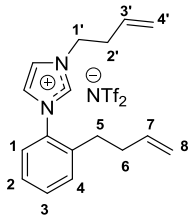
1-[2-(3-Buten-1-yl)phenyl]-3-(3-buten-1-yl)imidazolium bromide (37)



To a solution of compound **36** (469 mg, 2.36 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (15 mL) was added 4-bromo-1-butene (0.48 mL, 4.73 mmol, 2.0 eq.), and the mixture was refluxed at 80 °C for 48 h. The reaction mixture was then cooled to 22 °C and the solvent was removed under reduced pressure. The product **37** was obtained as a yellow oil (700 mg, 89 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 10.37 (s, 1H, N-CH-N), 7.76-7.79 (m, 1H, CH-N), 7.26-7.54 (m, 5H, H-2, H-1, H-3, CH-N, H-4), 5.88-5.99 (m, 1H, H-3'), 5.59-5.70 (m, 1H, H-7), 4.91-5.11 (m, 4H, H-4', H-8), 4.84 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, H-1'), 2.74 (q, *J* = 6.4 Hz, 2H, H-2'), 2.56 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-5), 2.23 (q, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-6). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 138.0 (N-CH-N), 137.2 (C_q), 136.4 (C-7), 133.5 (C_q), 133.0 (C-3'), 131.5 (C-2), 131.0 (C-1), 128.1 (C-4), 126.9 (C-3), 123.3 (CH-N), 122.7 (CH-N), 119.7 (C-4'), 116.5 (C-8), 49.5 (C-1'), 34.9 (C-2'), 34.3 (C-6), 30.1 (C-5). IR (neat) cm^{-1} 3067, 2979, 1639, 1565, 1547, 1494, 1455, 1440, 1186, 1069. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{21}N_2$ $[M]^+$: 253.1705, found: 253.1707.

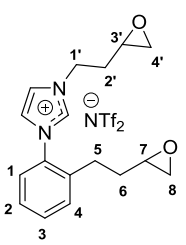
1-[2-(3-Buten-1-yl)phenyl]-3-(3-buten-1-yl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl] methane sulfonamide (38)



To a solution of compound **37** (679 mg, 2.04 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (15 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (643 mg, 2.24 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **38** was obtained as a yellow oil (957 mg, 88 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.81 (s, 1H, N-CH-N), 7.51-7.58 (m, 2H, CH-N, H-2), 7.30-7.47 (m, 4H, H-1, H-3, H-4, CH-N) 5.75-5.85 (m, 1H, H-3'), 5.58-5.68 (m, 1H, H-7), 4.88-5.19 (m, 4H, H-4', H-8), 4.46 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, H-1'), 2.68 (q, *J* = 6.4 Hz, 2H, H-2'), 2.51 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-5), 2.25 (q, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-6). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 137.2 (N-CH-N), 136.5 (C_q), 136.3 (C-7), 133.2 (C_q), 132.3 (C-3'), 131.8 (C-2), 130.9 (C-1), 128.1 (C-4), 126.9 (C-3), 124.2 (CH-N), 122.8 (CH-N), 120.2 (C-4'), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 116.6 (C-8), 49.8 (C-1'), 34.5 (C-2'), 34.4 (C-6), 29.9 (C-5). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -79.0. IR (neat) cm^{-1} 3144, 3083, 2925, 1551, 1457, 1348, 1330, 1179, 1133, 1053. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{21}N_2$ $[M]^+$: 253.1705, found: 253.1703.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-{2-[2-(oxiran-2-yl)ethyl]phenyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (39)



Procedure I. To a solution of compound **38** (894 mg, 1.676 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (16 mL), was added *m*CPBA (1.50 g, 6.703 mmol, 4.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 48 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude product was washed with diethyl ether to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **39** was obtained as a yellow oil (720 mg, 76 %).

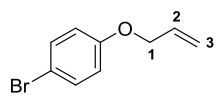
Procedure II. To a solution of compound **38** (50 mg, 0.094 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.045 mol/L) (5.83 mL, 0.262 mmol, 2.8 eq.) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure to obtain the product **39** as a yellow oil (53 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.90 (s, 1H, N-CH-N), 7.51-7.64 (m, 2H, CH-N, H-2), 7.33-7.50 (m, 4H, H-1, H-3, H-4, CH-N), 4.49-4.65 (m, 2H, H-1'), 3.04-3.15 (m, 1H, H-3'), 2.38-2.84 (m, 8H, H-7, H-4', H-8, H-5, H-2'), 1.96-2.08 (m, 1H, H-6), 1.81-1.94 (m, 1H, H-2'), 1.44-1.55 (m, 1H, H-6). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 137.1 (N-CH-N, C_q), 133.4 (C_q), 131.9 (C-2), 130.9 (C-1), 128.3 (C-3), 127.1 (C-4), 124.1 (CH-N), 123.2 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 51.2 (C-7), 49.5 (C-3'), 48.4 (C-1'), 47.5 (C-8), 46.3 (C-4'), 33.4 (C-6), 32.6 (C-2'), 26.9 (C-5). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3144, 2929, 1568, 1552, 1458, 1348, 1330, 1179, 1133, 1052. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{21}N_2O_2$ $[M]^+$: 285.1603, found: 285.1602.

7.5. Synthesis of salts 45a-b

Procedure for the synthesis of 40a-b. To a solution of 4-bromophenol (1.0 eq.) and K_2CO_3 (2.5 eq.) in CH_3CN was added alkylating agent (2.0 eq.), and the mixture was refluxed (80 °C). The reaction mixture was then cooled to 22 °C and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was partitioned between CH_2Cl_2 and water and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2. The combined organic extracts were washed with water, dried with $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure.

1-Bromo-4-(2-propen-1-yloxy)benzene (40a)[296]

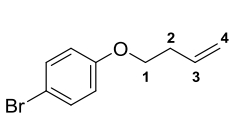


The title compound was prepared with 4-bromophenol (2.0 g, 11.56 mmol, 1.0 eq.)**,** K_2CO_3 (3.994 g, 28.90 mmol, 2.5 eq.) and allyl bromide (2 mL, 23.12 mmol, 2.0 eq.) in CH_3CN (30 mL). The mixture was stirred at 80 °C for 72 h. The product **40a** was obtained as a yellow oil (2.31 g, 94 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.37 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 6.80 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 6.03 (ddt, *J* = 17.3, 10.4, 5.3 Hz, 1H, H-2), 5.40 (dd, *J* = 17.3, 1.4 Hz, 1H, H-3), 5.30 (dd, *J* = 10.4, 1.4 Hz, 1H, H-3), 4.51 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H-1). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 157.8 (C_q), 133.0 (C-2), 132.4 (C_{ar}), 118.0 (C-3), 116.7 (C_{ar}), 113.1 (C_q), 69.1 (C-1). IR (neat) cm^{-1} 3084, 2918, 1590, 1486, 1284, 1238, 1226, 1171, 996, 818. HRMS m/z (ASAP): calcd. for C_9H_9BrO $[M]^+$: 211.9837, found: 211.9831.

[296] Kurosawa, W.; Kobayashi, H.; Kan, T.; Fukuyama, T. Total synthesis of (−)-ephedradine A: an efficient construction of optically active dihydrobenzofuran-ring via C–H insertion reaction. *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 9615-9628. DOI: 10.1016/j.tet.2004.06.144.

1-Bromo-4-(3-buten-1-yloxy)benzene (40b)

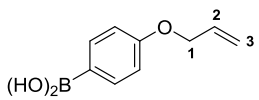


The title compound was prepared with 4-bromophenol (5.00 g, 28.90 mmol, 1.0 eq.), K_2CO_3 (9.99 g, 72.25 mmol, 2.5 eq.) and 4-bromo-but-1-ene (15.60 g, 11.64 mL, 57.80 mmol, 2.0 eq.) in CH_3CN (140 mL). The mixture was stirred at 80 °C for 72 h. The product **40b** was obtained as a yellow oil (6.28 g, 96 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.37 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 6.78 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 5.90 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.11-5.20 (m, 2H, H-4), 3.98 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.54 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 158.1 (C_q), 134.3 (C-3), 132.4 (C_{ar}), 117.3 (C-4), 116.5 (C_{ar}), 112.9 (C_q), 67.6 (C-1), 33.7 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3078, 2926, 1591, 1488, 1470, 1285, 1239, 1171, 1033, 1002. HRMS m/z (ASAP): calcd. for $C_{10}H_{11}BrO$ $[M]^+$: 225.9993, found: 225.9992.

Procedure for the synthesis of boronic acids 41a-b. In a dry round-bottom flask purged with N_2, compound **40a** or **40b** (1.0 eq.) was dissolved in dry THF and cooled to -78 °C. *n*-BuLi 2.5 M in hexane (1.2 eq.) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 1 h. Triisopropyl borate (1.5 eq.) was added dropwise and the reaction mixture was allowed to slowly warm up to room temperature overnight. Water was slowly added followed by acidification with 1 M HCl and the reaction mixture was stirred for 1 h. The reaction mixture was extracted with diethyl ether and the combined organic layers were dried over $MgSO_4$. Evaporation of volatile compounds under reduced pressure afforded product **41a** or **41b**.

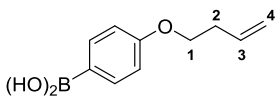
4-(2-Propen-1-yloxy)phenyl boronic acid (41a)



The title compound was prepared with compound **40a** (2.22 g, 10.41 mmol, 1.0 eq.), *n*-BuLi (5 mL, 12.49 mmol, 1.2 eq.) and triisopropyl borate (3.61 mL, 15.61 mmol, 1.5 eq.) in THF (15 mL). Water (5.3 mL) and 1 M HCl (15.76 mL) was added after reaction. The crude was purified by flash chromatography on silica gel with cyclohexane/ethyl acetate (7/3). The product **41a** was obtained as a white solid (1.13 g, 61 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.16 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 7.03 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 6.10 (ddt, *J* = 17.1, 10.6, 5.3 Hz, 1H, H-2), 5.50 (dd, *J* = 17.1, 1.2 Hz, 1H, H-3), 5.33 (dd, *J* = 10.6, 1.2 Hz, 1H, H-3), 4.64 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H-1). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 162.4 (C_q), 137.6 (C_{ar}), 133.1 (C-2), 118.1 (C-3), 114.5 (C_q), 114.4 (C_{ar}), 68.8 (C-1). IR (neat) cm^{-1} 2860, 1601, 1414, 1350, 1305, 1244, 1171, 1009, 832, 745. Mp: 105.8 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_9H_{10}BO_3$ $[M-H]^-$: 177.0723, found: 177.0721.

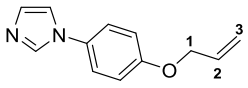
4-(3-Buten-1-yloxy)phenyl boronic acid (41b)



The title compound was prepared with compound **40b** (5.87 g, 25.86 mmol, 1.0 eq.), *n*-BuLi (12.41 mL, 31.03 mmol, 1.2 eq.) and triisopropyl borate (7.83 mL, 38.79 mmol, 1.5 eq.) in THF (39 mL). Water (13 mL) and 1 M HCl (39 mL) was added after reaction. The crude was purified by flash chromatography on silica gel with cyclohexane/ethyl acetate (6/ 4). The product **41b** was obtained as a white solid (3.08 g, 62 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.15 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 7.01 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 5.86-6.00 (m, 1H, H-3), 5.12-5.23 (m, 2H, H-4), 4.11 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.59 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 162.7 (C_q), 137.6 (C_{ar}), 134.5 (C-3), 117.3 (C-4), 114.4 (C_q), 114.2 (C_{ar}), 67.2 (C-1), 33.8 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 1603, 1353, 1245, 1172, 1028, 919, 835, 746, 688, 570. Mp: 118.5 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{10}H_{12}BO_3$ $[M-H]^-$: 191.0879, found: 191.0876.

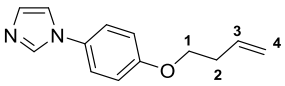
1-[4-(2-Propen-1-yloxy)phenyl]-1*H*-Imidazole (42a)



Boronic acid **41a** (1.13 g, 6.35 mmol, 1.0 eq.), imidazole (519 mg, 7.62 mmol, 1.2 eq.) and copper iodide (48.36 mg, 0.254 mmol, 0.04 eq.) were mixed in methanol (35 mL). The mixture solution was refluxing 5 h with pumping air continuously. Then, the solvent was evaporated under reduced pressure and diethyl ether was added. The organic phase was filtered through celite and concentrated *in vacuo*. The crude was purified by flash chromatography on silica gel with 100 % ethyl acetate. The product **42a** was obtained as a yellow oil (627 mg, 49 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.76 (s, 1H, N-CH-N), 7.29 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 7.18-7.20 (m, 2H, CH-N), 7.00 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 6.06 (ddt, *J* = 17.3, 10.6, 5.2 Hz, 1H, H-2), 5.43 (dd, *J* = 17.3, 1.3 Hz, 1H, H-3), 5.32 (dd, *J* = 10.6, 1.3 Hz, 1H, H-3), 4.56 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H-1). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 158.1 (C_q), 136.0 (N-CH-N), 132.9 (C-2), 131.0 (C_q), 130.2 (CH-N), 123.3 (C_{ar}), 118.9 (CH-N), 118.2 (C-3), 115.9 (C_{ar}), 69.3 (C-1). IR (neat) cm^{-1} 3115, 2866, 1516, 1300, 1239, 1178, 1056, 1018, 995, 827. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{12}H_{13}N_2O$ $[M+H]^+$: 201.1028, found: 201.1032.

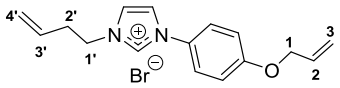
1-[4-(3-buten-1-yloxy)phenyl]-1*H*-Imidazole (42b)



Boronic acid **41b** (1.26 g, 6.57 mmol, 1.0 equiv), imidazole (537 mg, 7.89 mmol, 1.2 equiv) and copper iodide (50 mg, 0.26 mmol, 0.04 equiv) were solubilized in methanol (40 mL). The mixture solution was refluxing 5 h at 60 °C with pumping air continuously. Then, the solvent was evaporated under reduced pressure and diethyl ether was added. The organic phase was filtered through celite and concentrated *in vacuo*. The crude was purified by flash chromatography on silica gel with 100 % ethyl acetate. The product **42b** was obtained as a pale yellow solid (868 mg, 62 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.76 (s, 1H, N-CH-N), 7.29 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 7.18-7.20 (m, 2H, CH-N), 6.98 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 5.91 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 6.8 Hz, 1H, H-3), 5.12-5.21 (m, 2H, H-4), 4.05 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.57 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 158.4 (C_q), 136.0 (N-CH-N), 134.3 (C-3), 130.9 (C_q), 130.2 (CH-N), 123.3 (C_{ar}), 118.9 (CH-N), 117.4 (C-4), 115.7 (C_{ar}), 67.8 (C-1), 33.7 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3100, 2925, 1517, 1302, 1260, 1242, 1177, 1058, 913, 832. Mp: 50.8 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{13}H_{15}N_2O$ $[M+H]^+$: 215.1184, found: 215.1190.

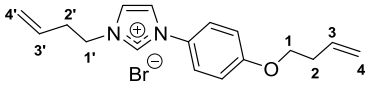
3-(But-3-en-1-yl)-1-[4-(2-propen-1-yloxy)phenyl]imidazolium bromide (43a)



To a solution of compound **42a** (598 mg, 2.98 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (20 mL) was added 4-bromo1-butene (0.60 mL, 5.97 mmol, 2.0 eq.). The mixture was refluxed at 80 °C for 48 h. After cooled to room temperature, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to obtain the product **43a** as a yellow oil (987 mg, 99 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.87 (s, 1H, N-CH-N), 7.58-7.69 (m, 4H, H-ar, CH-N), 7.03 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 6.01 (ddt, *J* = 17.2, 10.6, 5.3 Hz, 1H, H-2), 5.88 (ddt, *J* = 17.3, 9.9, 7.0 Hz, 1H, H-3'), 5.41 (dd, *J* = 17.2, 1.2 Hz, 1H, H-3), 5.31 (dd, *J* = 10.6, 1.2 Hz, 1H, H-3), 5.06-5.12 (m, 2H, H-4'), 4.69 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 4.56 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H-1), 2.74 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 159.9 (C_q), 136.1 (N-CH-N), 132.7 (C-3'), 132.4 (C-2), 127.6 (C_q), 123.4 (C_{ar}), 122.9 (CH-N), 120.6 (CH-N), 119.7 (C-4'), 118.5 (C-3), 116.5 (C_{ar}), 69.4 (C-1), 49.6 (C-1'), 34.6 (C-2'). IR (neat) cm^{-1} 3062, 1552, 1510, 1417, 1251, 1185, 1073, 994, 924, 831. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{16}H_{19}N_2O$ $[M]^+$: 255.1497, found: 255.1496.

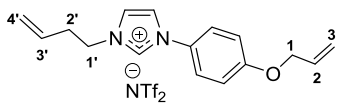
3-(3-Buten-1-yl)-1-[4-(3-buten-1-yloxy)phenyl]imidazolium bromide (43b)



To a solution of compound **42b** (4.78 g, 22.32 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (100 mL) was added 4-bromo-1-butene (4.5 mL, 44.63 mmol, 2.0 eq.). The mixture was refluxed at 80 °C for 48 h. After cooled to room temperature, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to obtain the product **43b** as a yellow oil (7.64 g, 98 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.79 (s, 1H, N-CH-N), 7.63-7.69 (m, 4H, CH-N, H-ar), 7.00 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 5.81-5.91 (m, 2H, H-3, H-3'), 5.06-5.18 (m, 4H, H-4, H-4'), 4.67 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 4.01 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.73 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'), 2.53 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.2 (C_q), 135.9 (N-CH-N), 134.0 (C-3), 132.7 (C-3'), 127.5 (C_q), 123.4 (C_{ar}), 123.1 (CH-N), 120.7 (CH-N), 119.7 (C-4'), 117.6 (C-4), 116.2 (C_{ar}), 67.9 (C-1), 49.6 (C-1'), 34.6 (C-2'), 33.5 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3072, 2980, 1552, 1512, 1250, 1185, 1073, 995, 918, 832. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{21}N_2O$ $[M]^+$: 269.1654, found: 269.1653.

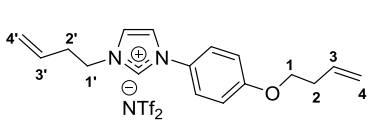
3-(3-Buten-1-yl)-1-[4-(2-propen-1-yloxy)phenyl]imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (44a)



To a solution of compound **43a** (935 mg, 2.79 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (40 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (881 mg, 3.07 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **44a** was obtained (1.24 g, 83 %) as a yellow oil.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.02 (s, 1H, N-CH-N), 7.44-7.53 (m, 4H, CH-N, H-ar), 7.06 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 6.04 (ddt, *J* = 17.1, 10.5, 5.2 Hz, 1H, H-2), 5.79 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 6.9 Hz, 1H, H-3'), 5.43 (dd, *J* = 17.1, 1.1 Hz, 1H, H-3), 5.33 (dd, *J* = 10.5, 1.1 Hz 1H, H-3), 5.07-5.18 (m, 2H, H-4'), 4.59 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H-1), 4.40 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 2.67 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.3 (C_q), 134.4 (N-CH-N), 132.3 (C-2), 132.2 (C-3'), 127.4 (C_q), 123.9 (C_{ar}), 123.1 (CH-N), 121.9 (CH-N), 120.1 (C-4'), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 118.6 (C-3), 116.6 (C_{ar}), 69.4 (C-1), 49.9 (C-1'), 34.3 (C-2'). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3147, 2925, 1554, 1512, 1348, 1178, 1133, 1052, 929, 831. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{16}H_{19}N_2O$ $[M]^+$: 255.1497, found: 255.1499.

3-(3-Buten-1-yl)-1-[4-(3-buten-1-yloxy)phenyl]imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl) sulfonyl]methane sulfonamide (44b)

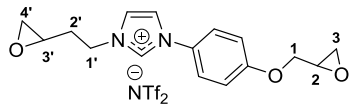


To a solution of compound **43b** (7.64 g, 21.89 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (350 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (6.91 g, 24.08 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **44b** was obtained as a yellow oil (11.0 g, 91 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.97 (s, 1H, N-CH-N), 7.44-7.52 (m, 4H, CH-N, H-ar), 7.04 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 5.74-5.94 (m, 2H, H-3, H-3'), 5.08-5.21 (m, 4H, H-4, H-4'), 4.39 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 4.06 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.67 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'), 2.57 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.7 (C_q), 134.3 (N-CH-N), 134.0 (C-3), 132.2 (C-3'), 127.3 (C_q), 123.8 (C_{ar}), 123.1 (CH-N),

121.9 (CH-N), 120.1 (C-4'), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 117.6 (C-4), 116.3 (C_{ar}), 68.0 (C-1), 49.9 (C-1'), 34.3 (C-2'), 33.5 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3146, 2930, 1554, 1513, 1348, 1178, 1133, 1052, 925, 832. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{21}N_2O$ $[M]^+$: 269.1654, found: 269.1656.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-{4-[(oxiran-2-yl)methoxy]phenyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (45a)

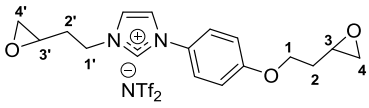


Procedure I. To a solution of compound **44a** (100 mg, 0.1867 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (4 mL), was added *m*CPBA (167 mg, 0.7470 mmol, 4 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 5 days. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude product was washed with diethyl ether to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **45a** was obtained as a yellow oil (69 mg, 65 %).

Procedure II. To a solution of compound **44a** (200 mg, 0.37 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.08 mol/L) (13.07 mL, 1.05 mmol, 2.8 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure to obtain the product **45a** as a yellow oil (212 mg, 100 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.05 (s, 1H, N-CH-N), 7.44-7.56 (m, 4H, CH-N, H-ar), 7.08 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 4.52 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 4.33-4.38 (m, 1H, H-1), 3.90-3.97 (m, 1H, H-1), 3.35-3.41 (m, 1H, H-2), 3.04-3.10 (m, 1H, H-3'), 2.91-2.96 (m, 1H, H-3), 2.76-2.83 (m, 2H, H-3, H-4'), 2.46-2.57 (m, 2H, H-4', H-2'), 1.82-1.94 (m, 1H, H-2'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.2 (C_q), 134.8 (N-CH-N), 127.8 (C_q), 124.1 (C_{ar}), 123.5 (CH-N), 121.9 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 116.5 (C_{ar}), 69.5 (C-1), 50.0 (C-2), 49.4 (C-3'), 48.2 (C-1'), 46.6 (C-4'), 44.6 (C-3), 32.6 (C-2'). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3148, 2934, 1556, 1513, 1348, 1329, 1178, 1132, 1052, 915. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{16}H_{19}N_2O_3$ $[M]^+$: 287.1396, found: 287.1398.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-{4-[(2-oxiran-2-yl)ethoxy]phenyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (45b)



Procedure I. To a solution of compound **44b** (3.51 g, 6.39 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (80 mL), was added *m*CPBA (5.73 g, 25.55 mmol, 4 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 24 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude product was washed with diethyl ether to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **45b** was obtained as yellow oil (3.32 g, 89 %).

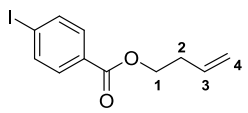
Procedure II. To a solution of compound **44b** (100 mg, 0.18 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.087 mol/L) (5.86 mL, 0.510 mmol, 2.8 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure to obtain the product **45b** as a yellow oil (98 mg, 92 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.02 (s, 1H, N-CH-N), 7.45-7.57 (m, 4H, CH-N, H-ar), 7.05 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, H-ar), 4.50 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 4.13-4.20 (m, 2H, H-1), 3.04-3.17 (m, 2H, H-3, H-3'), 2.77-2.85 (m, 2H, H-4, H-4'), 2.43-2.60 (m, 3H, H-4, H-4', H-2'), 2.12-2.21 (m, 1H, H-2), 1.84-1.96 (m, 2H, H-2', H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.5 (C_q), 134.6 (N-CH-N), 127.5 (C_q), 124.0 (C_{ar}), 123.6 (CH-N), 122.0

(CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 116.2 (C_{ar}), 65.5 (C-1), 49.6 (C-3), 49.4 (C-3'), 48.1 (C-1'), 47.2 (C-4), 46.5 (C-4'), 32.6 (C-2'), 32.4 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3147, 2933, 1556, 1514, 1348, 1330, 1178, 1132, 1052, 831. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{21}N_2O_3$ $[M]^+$: 301.1552, found: 301.1554.

7.6. Synthesis of the salt 50

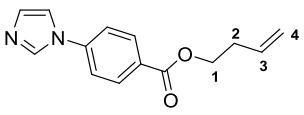
3-Butenyl 4-iodobenzoate (46)



To a sealed tube under argon was placed iron (III) acetylacetonate (337 mg, 0.954 mmol, 0.1 eq.), Na_2CO_3 (101 mg, 0.954 mmol, 0.1 eq.), methyl 4-iodobenzoate (2.50 g, 9.54 mmol, 1.0 eq.) and molecular sieves 4 Å in heptane (60 mL). 3-buten-1-ol (2.43 mL, 28.62 mmol, 3 eq.) was added and the reaction mixture was stirred at 80 °C for 72 h. The crude was filtered on celite, washed with ethyl acetate and concentrated under reduced pressure. The product was purified by flash chromatography on silica gel with cyclohexane/ethyl acetate (9/1). The product **46** was obtained as a clear yellow oil (2.47 g, 86 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.72-7.82 (m, 4H, H-ar), 5.85 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.8 Hz, 1H, H-3), 5.08-5.21 (m, 2H, H-4), 4.36 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.52 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 166.2 (C=O), 137.9 (C_{ar}), 134.0 (C-3), 131.2 (C_{ar}), 130.0 (C_q), 117.6 (C-4), 100.8 (C_q), 64.3 (C-1), 33.3 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3079, 2957, 1717, 1586, 1393, 1263, 1176, 1100, 1007, 916. HRMS m/z (ASAP): calcd. for $C_{11}H_{12}IO_2$ $[M+H]^+$: 302.9882, found: 302.9885.

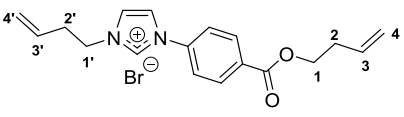
1-[4-(3-Buten-1-yloxy)carbonyl]phenyl-1*H*-imidazole (47)



A sealed tube with a magnetic stirring bar was charged with CuI (61.90 mg, 0.325 mmol, 0.2 eq.), K_3PO_4 (690 mg, 3.25 mmol, 2.0 eq.), imidazole (132.756 mg, 1.95 mmol, 1.2 equiv), compound **46** (491 mg, 1.625 mmol, 1.0 eq.) and *N,N'*-dimethylethylenediamine (0.041 mL, 0.325 mmol, 0.2 eq.) in DMF (3 mL) under argon. The reaction was stirred at 40 °C for 40 h then diluted with 2-3 mL of ethyl acetate, filtered through a plug of silica gel, and washed with 10-20 mL of ethyl acetate. The filtrate was concentrated under reduced pressure. The crude was purified by flash chromatography on silica gel with 100 % ethyl acetate. The product **47** was obtained as a pale green solid (394 mg, 100 %).

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 8.46 (s, 1H, N-CH-N), 8.06 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 7.91 (m, 1H, CH-N), 7,85 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 7.20 (m, 1H, CH-N), 5.89 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.6 Hz, 1H, H-3), 5.18 (dd, *J* = 17.1, 1.8 Hz, 1H, H-4), 5.10 (dd, *J* = 10.3, 1.8 Hz, 1H, H-4), 4.35 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, H-1), 2.40-2.50 (m, 2H, H-2). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 165.4 (C=O), 140.9 (C_q), 136.3 (N-CH-N), 135.1 (C-3), 131.4 (C_{ar}), 130.9 (CH-N), 128.2(C_q), 120.4 (C_{ar}), 118.5 (CH-N), 117.8 (C-4), 64.2 (C-1), 33.2 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3122, 2978, 1708, 1609, 1525, 1263, 1192, 1125, 1062, 925. Mp: 46.8 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{14}H_{15}N_2O_2$ $[M+H]^+$: 243.1134, found: 243.1137.

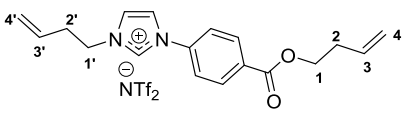
3-(3-Buten-1-yl)-1-{4-[(3-buten-1-yloxy)carbonyl]phenyl}imidazolium bromide (48)



To a solution of compound **47** (674.3 mg, 2.78 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (30 ml) was added 4-bromo-1-butene (0.56 ml, 5.57 mmol, 2.0 eq.). The mixture was stirred at 80 °C for 72 h. After cooled to room temperature, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to obtain the product **48** as a yellow oil (1.05 g, 100 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 11.37 (s, 1H, N-CH-N), 8.24 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 7.94 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 7.70-7.73 (m, 1H, CH-N), 7.55-7.58 (m, 1H, CH-N), 5.79-5.96 (m, 2H, H-3', H-3), 5.09-5.22 (m, 4H, H-4', H-4), 4.72 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 4.40 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.78 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'), 2.53 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 164.9 (C=O), 137.5 (C_q), 137.1 (N-CH-N), 133.8 (C-3'), 132.5 (C-3), 132.3 (C_q), 132.2 (C_{ar}), 123.2 (CH-N), 121.8 (C_{ar}), 120.1 (CH-N), 120.0 (C-4'), 117.9 (C-4), 64.8 (C-1), 50.0 (C-1'), 34.6 (C-2'), 33.2 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3063, 2980, 1715, 1609, 1549, 1279, 1222, 1112, 1070, 919. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{18}H_{21}N_2O_2$ $[M]^+$: 297.1603, found: 297.1605.

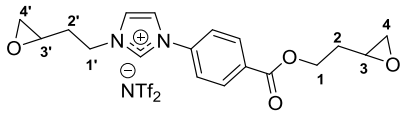
3-(3-Buten-1-yl)-1-{4-[(3-buten-1-yloxy)carbonyl]phenyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (49)



To a solution of compound **48** (1.04 g, 2.766 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (50 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (874 mg, 3.043 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **49** was obtained as a yellow oil (1.23 g, 77 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.20 (s, 1H, N-CH-N), 8.24 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 7.64-7.71 (m, 3H, H-ar, CH-N), 7.54-7.58 (m, 1H, CH-N), 5.74-5.92 (m, 2H, H-3', H-3), 5.08-5.22 (m, 4H, H-4', H-4), 4.38-4.47 (m, 4H, H-1', H-1), 2.51-2.73 (m, 4H, H-2', H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 164.9 (C=O), 137.5 (cq), 134.7 (N-CH-N), 133.8 (C-3'), 132.7 (C_q), 132.1 (C_{ar}), 132.0 (C-3), 123.8 (CH-N), 122.2 (C_{ar}), 121.5 (CH-N), 120.3 (C-4'), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 117.8 (C-4), 64.9 (C-1), 50.1 (C-1'), 34.2 (C-2'), 33.2 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3144, 2984, 1717, 1552, 1348, 1281, 1179, 1133, 1053, 924. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{18}H_{21}N_2O_2$ $[M]^+$: 297.1603, found: 297.1605.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-{4-[((2-oxiran-2-yl)ethoxy)carbonyl]phenyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (50)



Procedure I. To a solution of compound **49** (1.13 g, 1.95 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (30 mL) was added *m*CPBA (2.19 g, 9.75 mmol, 5.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 24 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude product was washed with diethyl ether to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **50** was obtained as a yellow oil (1.05 g, 88 %).

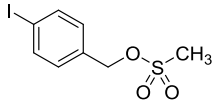
Procedure II. To a solution of compound **49** (100 mg, 0.173 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.08 mol/L) (6.06 mL, 0.4848 mmol, 2.8 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 5 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure to obtain the product **50** as a yellow oil (97 mg, 92 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.33 (s, 1H, N-CH-N), 8.27 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 7.69 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 7.63-7.65 (m, 1H, CH-N), 7.59-7.61 (m, 1H, CH-N), 4.50-4.62 (m, 4H, H-1', H-1), 3.07-3.14 (m, 2H, H-3', H-3), 2.81-2.86 (m, 2H, H-4', H-4), 2.55-2.60 (m, 3H, H-4', H-4, H-2'), 2.11-2.20 (m, 1H, H-2), 1.85-1.97 (m, 2H, H-2, H-2'). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 164.8 (C=O), 137.6 (C_q), 135.5 (N-CH-N), 132.6 (C_q), 132.2 (C_{ar}), 124.0 (CH-N), 122.4 (C_{ar}), 121.3 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 63.0 (C-1),

49.7 (C-3'), 49.5 (C-3), 48.6 (C-1'), 47.0 (C-4'), 46.6 (C-4), 32.5 (C-2'), 32.0 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3145, 2965, 1717, 1553, 1348, 1281, 1179, 1132, 1052, 857. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{18}H_{21}N_2O_4$ $[M]^+$: 329.1501, found: 329.1501.

7.7. Synthesis of the salt 56

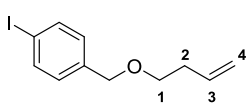
4-iodobenzyl mesylate (51)



To a solution of 4-iodobenzylalcohol (1.00 g, 4.27 mmol, 1.0 eq.) in CH_2Cl_2 (20 mL) was added triethylamine (0.89 mL, 6.41 mmol, 1.5 eq.) at room temperature. Then, methanesulfonyl chloride (0.36 mL, 4.70 mmol, 1.1 eq.) was added at -10 °C. After 1.5 h at -10 °C, the reaction was quenched with water (13 mL) and the organic layer was successively washed with a 1 M HCl solution (11 mL), a saturated bicarbonate solution (11 mL) and brine (11 mL). After drying over $MgSO_4$, filtration and evaporation under reduced pressure, the product **51** was obtained as a white solid (981 mg, 74 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.75 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 7.16 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 5.18 (s, 2H, CH_2), 2.95 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 138.2 (C_{ar}), 133.2 (C_q), 130.6 (C_{ar}), 95.6 (C_q), 70.6 (CH_2), 38.5 (CH_3). IR (neat) cm^{-1} 3427, 3040, 3019, 1590, 1486, 1467, 1403, 1336, 1169, 928. Mp: 86.4 °C. HRMS m/z (ASAP): calcd. for $C_8H_9ISO_3$ $[M]^+$: 311.9317, found: 311.9320.

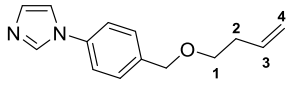
1-[(3-Buten-1-yloxy)methyl]-4-iodobenzene (52)



But-3-ene-1-ol (0.26 mL, 3.02 mmol, 1.0 eq.) was added dropwise to a stirred suspension of NaH (181 mg, 4.53 mmol, 1.5 eq.) in dry THF (15 mL) at 0 °C. The mixture was stirred at 22 °C for 30 min. A solution of 4-iodobenzyl mesylate **51** (942 mg, 3.02 mmol, 1.0 eq.) in THF (6 mL) was added dropwise to the mixture at 0 °C. After 30 min, the mixture was heated under reflux (60 °C) for 12 h. After cooling, water was slowly added at 0 °C. The mixture was concentrated under reduced pressure and extracted with dichloromethane (2 x 20 mL). The combined organic extracts were washed with water (2 x 20 mL), dried over anhydrous $MgSO_4$, and concentrated under reduced pressure. The product **52** was obtained as a yellow oil (736 mg, 85 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.67 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 7.09 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 5.83 (ddt, *J* = 17.1, 10.4, 6.7 Hz, 1H, H-3), 4.98-5.16 (m, 2H, H-4), 4.46 (s, 2H, CH_2), 3.51 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.37 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 138.3 (C_q), 137.6 (C_{ar}), 135.3 (C-3), 129.6 (C_{ar}), 116.6 (C-4), 93.1 (C_q), 72.3 (CH_2), 69.9 (C-1), 34.3 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3386, 3077, 2924, 1706, 1586, 1484, 1393, 1270, 1103, 1008. HRMS m/z (ASAP): calcd. for $C_{11}H_{14}IO$ $[M+H]^+$: 289.0089, found: 289.0089.

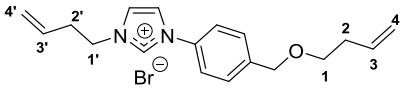
1-[(3-Buten-1-oxy)methyl]phenyl-1*H*-imidazole (53)



A sealed tube was charged with CuI (86 mg, 0.45 mmol, 0.2 eq.), K_3PO_4 (947 mg, 4.46 mmol, 2.0 eq.), imidazole (212 mg, 3.12 mmol, 1.4 eq.), compound **15** (642 mg, 2.23 mmol, 1.0 eq.) and *N,N'*-dimethylethylenediamine (0.05 mL, 0.45 mmol, 0.2 eq.) in DMF (4 mL) under argon. After 40 h at 40 °C, the reaction mixture was diluted with 2-3 mL of ethyl acetate, filtered through a plug of silica gel, and washed with 10-20 mL of ethyl acetate. The filtrate was concentrated under reduced pressure. The crude was purified by flash chromatography on silica gel with 100 % ethyl acetate. The product **53** was obtained as a clear yellow oil (509 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.88 (s, 1H, N-CH-N), 7.46 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 7.37 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 7.26-7.29 (m, 1H, CH-N), 7.20-7.23 (m, 1H, CH-N), 5.85 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.03-5.16 (m, 2H, H-4), 4.56 (s, 2H, CH_2), 3.56 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.40 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 138.3 (C_q), 136.7 (C_q), 135.6 (N-CH-N), 135.2 (C-3), 130.2 (CH-N), 129.2 (C_{ar}), 121.6 (C_{ar}), 118.5 (CH-N), 116.7 (C-4), 72.2 (CH_2), 70.0 (C-1), 34.3 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3392, 3118, 2860, 1716, 1611, 1524, 1488, 1304, 1100, 1058. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{14}H_{17}N_2O$ $[M+H]^+$: 229.1341, found: 229.1344.

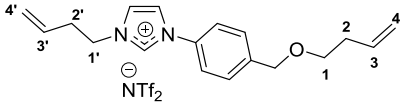
3-(3-Buten-1-yl)-1-{4-[(3-buten-1-yloxy)methyl]phenyl}imidazolium bromide (54)



To a solution of compound **53** (170 mg, 0.75 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (5 ml) was added 4-bromo-1-butene (0.16 ml, 1.50 mmol, 2.0 eq.). The mixture was stirred at 80 °C for 72 h. After cooled to room temperature, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure to obtain the product **54** as a yellow oil (254 mg, 94 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 11.14 (s, 1H, N-CH-N), 7.73 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 7.49-7.58 (m, 4H, H-ar, CH-N), 5.79-5.96 (m, 2H, H-3', H-3), 5.03-5.16 (m, 4H, H-4', H-4), 4.73 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 4.57 (s, 2H, CH_2), 3.56 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.76 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'), 2.39 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2).^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 141.6 (C_q), 136.7 (N-CH-N), 135.1 (C-3), 133.6 (C_q), 132.6 (C-3'), 129.5 (C_{ar}), 122.8 (CH-N), 121.9 (C_{ar}), 120.1 (CH-N), 119.9 (C-4'), 116.8 (C-4), 71.8 (CH_2), 70.2 (C-1), 49.8 (C-1'), 34.7 (C-2'), 34.3 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3423, 3075, 2862, 1718, 1640, 1567, 1552, 1200, 1099, 1073. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{18}H_{23}N_2O$ $[M]^+$: 283.1810, found: 283.1809.

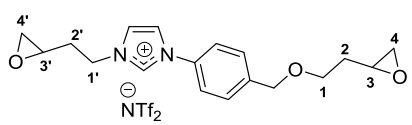
3-(3-Buten-1-yl)-1-{4-[(3-buten-1-yloxy)methyl]phenyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (55)



To a solution of compound **54** (197 mg, 0.54 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (15 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (171 mg, 0.60 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **55** was obtained as a yellow oil (238 mg, 78 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.10 (s, 1H, N-CH-N), 7.50-7.60 (m, 6H, H-ar, CH-N), 5.75-5.90 (m, 2H, H-3', H-3), 5.04-5.19 (m, 4H, H-4', H-4), 4.59 (s, 2H, CH_2), 4.42 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 3.57 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.68 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'), 2.40 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2).^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 142.1 (C_q), 135.1 (C-3'), 134.5 (N-CH-N), 133.4 (C_q), 132.1 (C-3), 129.5 (C_{ar}), 123.4 (CH-N), 122.3 (C_{ar}), 121.6 (CH-N), 120.2 (C-4'), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 116.8 (C-4), 71.7 (CH_2), 70.3 (C-1), 50.0 (C-1'), 34.3 (C-2', C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3146, 2918, 1718, 1642, 1553, 1462, 1350, 1191, 1135, 1056. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{18}H_{23}N_2O$ $[M]^+$: 283.1810, found: 283.1811.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-{4-[((2-oxiran-2-yl)ethoxy)methyl]phenyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (56)



Procedure I. To a solution of compound **55** (501 mg, 0.89 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (15 mL) was added *m*CPBA (795 mg, 3.55 mmol, 4.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 24 h. The reaction mixture was concentrated under reduced

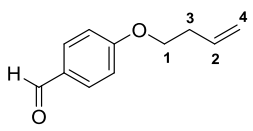
pressure and the crude product was washed with diethyl ether to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **56** was obtained as a yellow oil (404 mg, 76 %).

Procedure II. To a solution of compound **55** (100 mg, 0.177 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.04 mol/L) (11.8 mL, 0.497 mmol, 2.8 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure to obtain the product **56** as a yellow oil (96 mg, 92 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.17 (s, 1H, N-CH-N), 7.52-7.59 (m, 6H, H-ar, CH-N), 4.61 (s, 2H, CH_2), 4.56 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 3.63-3.72 (m, 2H, H-1), 3.04-3.13 (m, 2H, H-3', H-3), 2.77-2.84 (m, 2H, H-4', H-4), 2.50-2.59 (m, 3H, H-4', H-4, H-2'), 1.95-2.05 (m, 1H, H-2), 1.73-1.92 (m, 2H, H-2', H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 142.0 (C_q), 135.0 (N-CH-H), 133.5 (C_q), 129.5 (C_{ar}), 123.7 (CH-N), 122.4 (C_{ar}), 121.6 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 71.9 (CH_2), 67.8 (C-1), 50.1 (C-3), 49.5 (C-3'), 48.3 (C-1'), 47.2 (C-4), 46.6 (C-4'), 33.0 (C-2), 32.6 (C-2'). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3543, 3147, 2930, 1724, 1555, 1515, 1348, 1194, 1139, 1055. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{18}H_{23}N_2O_3$ $[M]^+$: 315.1709, found: 315.1707.

7.8. Synthesis of the salt 63

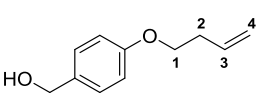
4-(But-3-enyloxy)benzaldehyde (57)[170]



To a solution of 4-hydroxybenzaldehyde (10.0 g, 81.9 mmol, 1.0 eq.) and K_2CO_3 (28.3 g, 204.7 mmol, 2.5 eq.) in CH_3CN (300 mL), 4-bromo-1-butene (12.37 mL, 122.8 mmol, 1.5 eq.) was added. The mixture was refluxed at 80 °C for 48 h (the reaction advancement was monitored by TLC or NMR). After cooling to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was partitioned between CH_2Cl_2 and water and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (2 × 10 mL). The combined organic extracts were washed with water, dried over $MgSO_4$, and concentrated under reduced pressure to afford the product **57** as a pale yellow oil (13.77 g, 95 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.88 (s, 1H, CHO), 7.83 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 7.00 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 5.90 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.12–5.21 (m, 2H, H-4), 4.10 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.58 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 191.0 (CHO), 164.1 (C_q), 134.0 (C-3), 132.1 (C_{ar}), 130.1 (C_q), 117.6 (C-4), 114.9 (C_{ar}), 67.7 (C-1), 33.5 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3078, 2938, 2739, 1686, 1598, 1576, 1508, 1250, 1157, 1024. HRMS *m/z* (ESI): calcd. for $C_{11}H_{13}O_2$ $[M+H]^+$: 177.0916, found: 177.0917.

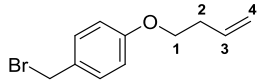
4-(3-buten-1-yloxy)benzene methanol (58)[170]



At 0 °C, compound **57** (5.0 g, 28.37 mmol, 1.0 eq.) in a THF/EtOH mixture (1:1 volume ratio, 40 mL) was added dropwise to a stirred solution of $NaBH_4$ (1.61 g, 42.56 mmol, 1.5 eq.) in a THF/EtOH mixture (1:1 volume ratio, 40 mL). The mixture was stirred at room temperature for 12 h then cooled to 0 °C and quenched with aqueous NH_4Cl solution. The volatiles were evaporated and the residue was extracted with EtOAc (2 × 20 mL). The combined organic extracts were washed with water (2 × 10 mL), dried over $MgSO_4$, and concentrated under reduced pressure. The product **58** was obtained as a pale yellow oil (4.62 g, 91 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.28 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 6.89 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 5.91 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.10–5.19 (m, 2H, H-4), 4.61 (s, 2H, CH_2O), 4.02 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.55 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 158.7 (C_q), 134.5 (C-3), 133.3 (C_q), 128.8 (C_{ar}), 117.2 (C-4), 114.8 (C_{ar}), 67.4 (C-1), 65.2 (CH_2O), 33.8 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3078, 2926, 2872, 1612, 1511, 1241, 1172, 1033, 994, 917. HRMS *m/z* (ASAP): calcd. for $C_{11}H_{14}O_2$ $[M]^+$: 178.0994, found: 178.0993.

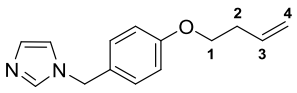
1-(Bromomethyl)-4-(but-3-enyloxy)benzene (59)



To a stirred solution of compound **58** (4.0 g, 22.44 mmol, 1.0 eq.) in Et_2O (40 mL) at 0 °C was added slowly a solution of PBr_3 (2.56 mL, 26.93 mmol, 1.2 eq.) in Et_2O (20 mL). The mixture was stirred for 6 h at 0 °C and was stirred at room temperature for another 6 h. The reaction mixture was placed in an acetone ice bath, water was added, and the solution was extracted with diethyl ether. The organic extracts were washed with aqueous $NaHCO_3$ solution, water then dried over $MgSO_4$. The solvent was removed under reduced pressure. The product **59** was obtained as a pale yellow liquid (4.94 g, 91 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.31 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 6.88 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 5.90 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.10–5.20 (m, 2H, H-4), 4.50 (s, 2H, CH_2Br), 4.01 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.54 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 159.1 (C_q), 134.4 (C-3), 130.6 (C_{ar}), 130.1 (C_q), 117.3 (C-4), 115.0 (C_{ar}), 67.4 (C-1), 34.2 (CH_2Br), 33.7 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3077, 2924, 2870, 1610, 1509, 1246, 1174, 1033, 988, 916. HRMS *m/z* (ASAP): calcd. for $C_{11}H_{14}OBr$ $[M+H]^+$: 241.0228, found: 241.0229.

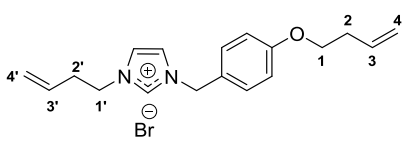
1-[4-(3-Buten-1-yloxy)benzyl]-1*H*-imidazole (60)



To a solution of imidazole (564 mg, 8.29 mmol, 1.0 eq.) in THF (36 mL), NaH (60%) (664 mg, 16.59 mmol, 2.0 eq.) was added in small portions. The reaction mixture was stirred for 30 min. A solution of compound **59** (2.0 g, 8.29 mmol, 1.0 eq.) in THF (40 mL) was added and the reaction mixture was stirred at 60 °C for 12 h. The reaction was quenched with water (91 mL) and the solvent was removed under reduced pressure. Dichloromethane (92 mL) was added and the organic layer was thoroughly washed two times with water and then separated. The organic layer was dried over $MgSO_4$ and the solvent was removed under vacuum to afford the product **60** as a yellow oil (1.79 g, 95 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.52 (s, 1H, N-CH-N), 7.00–7.16 (m, 3H, H-ar, CH-N), 6.77–6.97 (m, 3H, CH-N, H-ar), 5.89 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.08–5.22 (m, 2H, H-4), 5.04 (s, 2H, CH_2N), 4.00 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.54 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 159.0 (C_q), 137.4 (N-CH-N), 134.4 (C-3), 129.9 (CH-N), 129.0 (C_{ar}), 128.3 (C_q), 119.2 (CH-N), 117.3 (C-4), 115.1 (C_{ar}), 67.4 (C-1), 50.5 (CH_2N), 33.7 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3077, 2928, 2872, 1612, 1512, 1243, 1176, 1074, 1029, 905. HRMS *m/z* (ESI): calcd. for $C_{14}H_{17}N_2O$ $[M+H]^+$: 229.1341, found: 229.1343.

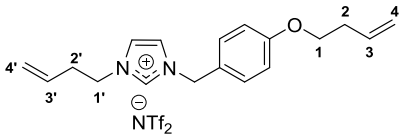
3-(3-Buten-1-yl)-1-[4-(3-buten-1-yloxy)benzyl]imidazolium bromide (61)



To a solution of compound **60** (1.75 g, 7.65 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (50 mL) was added 4-bromo-1-butene (0.77 mL, 7.65 mmol, 1.0 eq.). The mixture was stirred at 80 °C for 48 h. After cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The product **61** was obtained as a yellow oil (2.60 g, 94 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.65 (s, 1H, N-CH-N), 7.39 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 7.30–7.34 (m, 1H, CH-N), 7.21–7.25 (m, 1H, CH-N), 6.88 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 5.72–5.94 (m, 2H, H-3', H-3), 5.48 (s, 2H, CH_2N), 4.99–5.22 (m, 4H, H-4', H-4), 4.42 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 3.98 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.66 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'), 2.52 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 159.9 (C_q), 137.3 (N-CH-N), 134.2 (C-3'), 132.3 (C-3), 130.7 (C_{ar}), 124.9 (C_q), 122.1 (CH-N), 121.5 (CH-N), 119.9 (C-4), 117.4 (C-4'), 115.5 (C_{ar}), 67.4 (C-1), 53.1 (CH_2N), 49.4 (C-1'), 34.5 (C-2'), 33.6 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3075, 2980, 1612, 1559, 1513, 1247, 1179, 1154, 1031, 919. HRMS *m/z* (ESI): calcd. for $C_{18}H_{23}N_2O$ $[M]^+$: 283.1810, found: 283.1811.

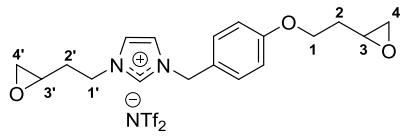
3-(3-Buten-1-yl)-1-[4-(3-buten-1-yloxy)benzyl]imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl) sulfonyl]methane sulfonamide (62)



To a solution of compound **61** (2.52 g, 6.94 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (150 mL), bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (2.19 g, 7.64 mmol, 1.1 eq.) was added. The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$, and concentrated under reduced pressure. The product **62** was obtained as a yellow oil (3.46 g, 89 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.83 (s, 1H, N-CH-N), 7.20–7.30 (m, 3H, H-ar, CH-N), 7.13–7.17 (m, 1H, CH-N), 6.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 5.89 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.7 Hz, 1H, H-3'), 5.73 (ddt, *J* = 17.0, 10.2, 6.7 Hz, 1H, H-3), 4.98–5.28 (m, 6H, CH_2N, H-4', H-4), 4.26 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 4.01 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.50–2.63 (m, 4H, H-2', H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.2 (C_q), 135.7 (N-CH-N), 134.3 (C-3'), 132.1 (C-3), 130.6 (C_{ar}), 124.2 (C_q), 122.4 (CH-N), 121.9 (CH-N), 120.1 (C-4), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 117.4 (C-4'), 115.6 (C_{ar}), 67.5 (C-1), 53.4 (CH_2N), 49.6 (C-1'), 34.4 (C-2'), 33.6 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ −78.9. IR (neat) cm^{-1} 3148, 3086, 2925, 1614, 1562, 1515, 1348, 1178, 1133, 1053. HRMS *m/z* (ESI): calcd. for $C_{18}H_{23}N_2O$ $[M]^+$: 283.1810, found: 283.1811.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-{4-[(2-oxiran-2-yl)ethoxy]benzyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (63)



Procedure I. To a solution of compound **62** (792.2 mg, 1.406 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (23 mL), was added *m*CPBA (1.575 g, 7.03 mmol, 5 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 72 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude product was washed with diethyl ether to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **63** was obtained as a yellow oil (637 mg, 76 %).

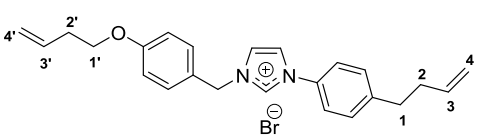
Procedure II. To a solution of compound **62** (50 mg, 0.0887 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1.00 mL), was added freshly prepared dimethyldioxirane (0.045 mol/L) (5.52 mL, 0.2484 mmol, 2.8 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h (^{1}H-NMR monitoring). Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of dimethyldioxirane. The crude was concentrated under reduced pressure. The product **63** was obtained as a yellow oil (53 mg, 100 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.98 (s, 1H, N-CH-N), 7.28–7.33 (m, 3H, H-ar, CH-N), 7.11–7.13 (m, 1H, CH-N), 6.95 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H-ar), 5.28 (s, 2H, CH_2N), 4.41 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 4.09–4.17 (m, 2H, H-1), 3.12–3.18 (m, 1H, H-3), 2.98–3.04 (m, 1H, H-3'), 2.78–2.86 (m, 2H, H-4, H-4'), 2.42–2.60 (m, 3H,

H-4, H-4', H-2'), 2.10–2.20 (m, 1H, H-2), 1.75–1.96 (m, 2H, H-2', H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.1 (C_q), 136.2 (N-CH-N), 130.7 (C_{ar}), 124.1 (C_q), 122.8 (CH-N), 121.7 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 115.7 (C_{ar}), 65.0 (C-1), 53.6 (CH_2N), 49.7 (C-3), 49.3 (C-3'), 47.9 (C-1'), 47.3 (C-4), 46.7 (C-4'), 32.7 (C-2'), 32.5 (C-2). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ −78.8. IR (neat) cm^{-1} 3149, 2934, 1613, 1563, 1516, 1348, 1330, 1178, 1132, 1052. HRMS *m/z* (ESI): calcd. for $C_{18}H_{23}N_2O_3$ $[M]^+$: 315.1709, found: 315.1712.

7.9. Synthesis of the salt 66

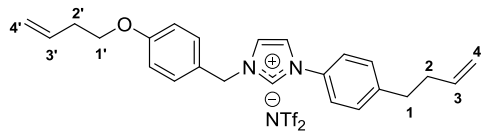
1-[4-(3-Buten-1-yl)phenyl]-3-[4-(3-buten-1-yloxy)benzyl]imidazolium bromide (64)



To a solution of compound **22** (2.00 g, 10.09 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (20 mL) was added a solution of compound **59** (2.43 g, 10.09 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (20 mL), and the mixture was stirred at 80 °C for 12 h. It was then cooled to 22 °C and the solvent was removed under reduced pressure. The product **64** was obtained as a white solid (4.40 g, 99 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 11.17 (s, 1H, N-CH-N), 7.64 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 7.55 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 7.45-7.49 (m, 1H, CH-N), 7.37-7.40 (m, 1H, CH-N), 7.35 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 6.90 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 5.76-5.95 (m, 2H, H-3', H-3), 5.75 (s, 2H, CH_2N), 4.96-5.21 (m, 4H, H-4', H-4), 3.99 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 2.76 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1), 2.53 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'), 2.37 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.0 (C-O), 144.8 (C_q), 137.2 (C-3), 136.2 (N-CH-N), 134.3 (C-3'), 132.5 (C_q), 131.2 (C_{ar}), 130.7 (C_{ar}), 125.0 (C_q), 122.2 (CH-N), 121.9 (C_{ar}), 120.3 (CH-N), 117.4 (C-4'), 115.9 (C-4), 115.5 (C_{ar}), 67.5 (C-1'), 53.5 (CH_2N), 35.1 (C-2), 34.9 (C-1), 33.6 (C-2'). IR (neat) cm^{-1} 3034, 2940, 1612, 1554, 1515, 1247, 1230, 1181, 1031, 917. Mp: 163.1 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{24}H_{27}N_2O$ $[M]^+$: 359.2123, found: 359.2125.

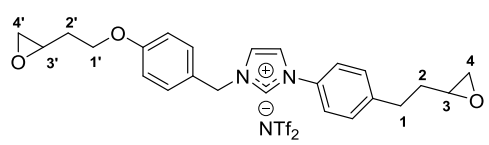
1-[4-(3-Buten-1-yl)phenyl]-3-[4-(3-buten-1-yloxy)benzyl]imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (65)



To a solution of compound **64** (4.37 g, 9.94 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (35 mL) and CH_3CN (15 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (3.14 g, 10.94 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **65** was obtained as a yellow oil (5.82 g, 91 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.08 (s, 1H, N-CH-N), 7.32-7.53 (m, 8H, CH-N, H-ar, H-ar, CH-N, H-ar), 6.93 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 5.74-5.95 (m, 2H, H-3', H-3), 5.39 (s, 2H, CH_2N), 4.96-5.22 (m, 4H, H-4', H-4), 4.00 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 2.77 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1), 2.54 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'), 2.37 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.3 (C-O), 145.3 (C_q), 137.1 (C-3), 134.3 (C-3'), 134.0 (N-CH-N), 132.3 (C_q), 131.0 (C_{ar}), 130.7 (C_{ar}), 124.0 (C_q), 122.9 (CH-N), 122.3 (C_{ar}), 121.7 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 117.4 (C-4'), 115.9 (C-4), 115.7 (C_{ar}), 67.5 (C-1'), 53.8 (CH_2N), 35.1 (C-2), 34.9 (C-1), 33.6 (C-2'). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.8. IR (neat) cm^{-1} 3143, 2933, 1552, 1514, 1348, 1329, 1177, 1133, 1053, 917. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{24}H_{27}N_2O$ $[M]^+$: 359.2123, found: 359.2131.

1-{4-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]phenyl}-3-{4-[2-(oxiran-2-yl)ethoxy]benzyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane sulfonamide (66)



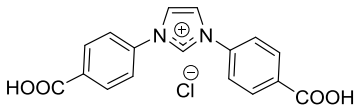
Procedure I. To a solution of compound **65** (5.757 g, 9.00 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (75 mL), was added *m*CPBA (8.06 g, 36.00 mmol, 4.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 24 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the crude product was washed with diethyl ether to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **66** was obtained as a yellow oil (5.40 g, 89 %).

Procedure II. To a solution of compound **65** (50 mg, 0.078 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.045 mol/L) (4.86 mL, 0.219 mmol, 2.8 eq.) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure. The product **66** was obtained as a yellow oil (52 mg, 100 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.03 (s, 1H, N-CH-N), 7.34-7.58 (m, 8H, CH-N, H-ar, CH-N, H-ar, H-ar), 6.95 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H-ar), 5.39 (s , 2H, CH_2N), 4.05-4.17 (m, 2H, H-1'), 3.10-3.17 (m, 1H, H-3'), 2.73-2.97 (m, 5H, H-3, H-1, H-4', H-4), 2.54-2.60 (m, 1H, H-4'), 2.46-2.51 (m, 1H, H-4), 2.08-2.19 (m, 1H, H-2'), 1.84-2.00 (m, 2H, H-2, H-2'), 1.71-1.83 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.1 (C-O), 144.8 (C_q), 134.1 (N-CH-N), 132.5 (C_q), 131.1 (C_{ar}), 130.7 (C_{ar}), 124.1 (C_q), 122.9 (CH-N), 122.5 (C_{ar}), 121.8 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 115.7 (C_{ar}), 65.0 (C-1'), 53.9 (CH_2N), 51.6 (C-3), 49.7 (C-3'), 47.3 (C-4', C-4), 34.0 (C-2), 32.5 (C-2'), 32.0 (C-1). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.8. IR (neat) cm^{-1} 3142, 2930, 1553, 1515, 1348, 1329, 1177, 1132, 1052, 831. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{24}H_{27}N_2O_3$ $[M]^+$: 391.2022, found: 391.2022.

8. Synthesis of the diacid salt 68 and the tetracid salt 70

1,3-Bis(4-carboxyphenyl)imidazolium chloride (68)[297]



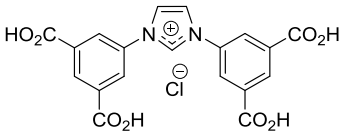
To a solution of 4-Aminobenzoic acid (5.00 g, 36.5 mmol, 2.0 eq.) in dry methanol (20 mL) was added formic acid (2 drops) followed by dropwise addition of a 39 % aqueous solution of glyoxal (1.99 mL, 17.40 mmol, 1.0 eq.). The solution was stirred at ambient temperature for 24 h. The white solid formed was collected by filtration, washed with cold methanol, and dried in air. The product *N,N'*-Bis(4-carboxyphenyl)ethylenediimine **67** was obtained as a white solid (3.93 g, 79 %) and used for the next step without any purification. To a solution of compound **67** (3.93 g, 13.3 mmol, 1.0 eq.) in anhydrous THF (11 mL) under an argon atmosphere was added paraformaldehyde (498 mg, 16.6 mmol, 1.25 eq.) and 12 N HCl (1.65 mL, 20.00 mmol, 1.5 eq.) in dioxane (3.2 mL) at 0 °C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 4 h. The precipitate formed was collected by filtration, washed with Et_2O, and dried in vacuum. The product **68** was obtained as a yellow solid (3.09 g, 75 %).

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 13.42 (bs, 2H, OH), 10.64 (s, 1H, N-CH-N), 8.71 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, CH-N), 8.24 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H-ar), 8.10 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H-ar).^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 166.2

[297] (a) Sen, S.; Nair, N. N.; Yamada, T.; Kitagawa, H.; Bharadwaj, P. K. High Proton Conductivity by a Metal–Organic Framework Incorporating Zn_8O Clusters with Aligned Imidazolium Groups Decorating the Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19432-19437. DOI: 10.1021/ja3076378. (b) Ezugwu, C. I.; Mousavi, B.; Asraf, M. A.; Luo, Z.; Verpoort, F. Post-synthetic modified MOF for Sonogashira cross-coupling and Knoevenagel condensation reactions. *J. Catal.* **2016**, *344*, 445-454. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.10.015.

(CO_2H, 2 C), 137.7 (C_q), 135.5 (N-CH-N), 132.1 (C_q), 131.2 (C_{ar}), 122.1 (C_{ar}), 121.9 (CH-N, 2 C). IR (neat) cm^{-1} 3124, 2974, 2810, 2599, 2456, 1704, 1556, 1392, 1231, 1175. Mp: > 400 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{13}N_2O_4$ $[M]^+$: 309.0875, found: 309.0878.

1,3-Bis(3,5-dicarboxyphenyl)imidazolium chloride (70)[298]

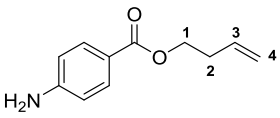


To a solution of 5-Aminoisophtalic acid (5.26 g, 27.60 mmol, 2.0 eq.) in dry methanol (11 mL) was added formic acid (2 drops) followed by dropwise addition of a 39 % aqueous solution of glyoxal (1.62 mL, 13.80 mmol, 1.0 eq.). The solution was stirred at ambient temperature for 24 h. The white solid formed was collected by filtration, washed with cold methanol, and dried in air. The product *N,N'*-Bis(3,5-dicarboxyphenyl)ethylenediimine **69** was obtained as a white solid (3.33 g, 63 %) and used for the next step without any purification. To a solution of compound **69** (3.33 g, 8.66 mmol, 1.0 eq.) in anhydrous THF (5.13 mL) under an argon atmosphere was added paraformaldehyde (325 mg, 10.82 mmol, 1.25 eq.) and 12 N HCl (1.08 mL, 12.99 mmol, 1.5 eq.) in dioxane (2.05 mL) at 0 °C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 4 h. The precipitate formed was collected by filtration, washed with Et_2O, and dried in vacuum. The product **70** was obtained as a yellow solid (3.00 g, 80 %).

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 13.93 (bs, 4H, OH), 10.70 (s, 1H, N-CH-N), 8.76 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, CH-N), 8.67-8.69 (m, 4H, H-ar), 8.62-8.64 (m, 2H, H-ar). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6) δ 165.5 (CO_2H, 4 C), 136.6 (N-CH-N), 135.4 (C_q), 133.5 (C_q), 130.8 (C_{ar}), 127.0 (C_{ar}), 122.3 (CH-N, 2 C). IR (neat) cm^{-1} 3113, 2975, 1710, 1601, 1555, 1421, 1259, 1220, 1077, 869. Mp: > 400 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{19}H_{11}N_2O_8$ $[M]^-$: 395.0515, found: 395.0510.

9. Synthesis of the diester salt 76

But-3-enyl 4-aminobenzoate (72)

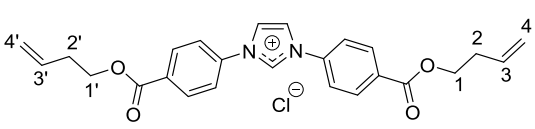


4-Aminobenzoic acid (4.00 g, 29.2 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in thionyl chloride (10 mL, 138 mmol, 4.7 eq.) and stirred at 80 °C for 4 h. The excess of $SOCl_2$ was removed in vacuum giving 4-aminobenzoyl chloride. The 4-aminobenzoyl chloride **71** was used for the next step without any purification. To a stirred solution of buten-1-ol (2.93 mL, 35.0 mmol, 1.2 eq.) and triethylamine (11.02 mL, 81.6 mmol, 3.0 eq.) in CH_2Cl_2 (50 mL) was added dropwise a solution of compound **71** (4.54 g, 29.2 mmol, 1.0 eq.) in CH_2Cl_2 (50 mL) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 22 h. The reaction mixture was washed with brine and K_2PO_3. The organic layer was dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **72** was obtained as a brown oil (2.81 g, 50 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.85 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-ar), 6.64 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-ar), 5.87 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.04-5.22 (m, 2H, H-4), 4.31 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 4.04 (bs, 2H, NH_2), 2.50 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 166.7 (C=O), 151.0 (C_q), 134.4 (C-3), 131.7 (C_{ar}), 119.9 (C_q), 117.2 (C-4), 113.9 (C_{ar}), 63.5 (C-1), 33.4 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 2927, 2853, 2114, 1718, 1636, 1579, 1511, 1450, 1252, 1100. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{11}H_{14}NO_2$ $[M+H]^+$: 192.1025, found: 192.1027.

[298] Sen, S.; Neogi, S.; Aijaz, A.; Xu, Q.; Bharadwaj, P. K. Construction of Non-Interpenetrated Charged Metal–Organic Frameworks with Doubly Pillared Layers: Pore Modification and Selective Gas Adsorption. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7591-7598. DOI: 10.1021/ic500900n.

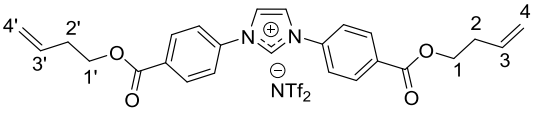
1,3-Bis[4-(3-buten-1-yloxy)carbonyl)phenyl]imidazolium chloride (74)



Compound **72** (2.81 g, 14.7 mmol, 2.0 eq.) was dissolved in dry methanol (8 mL). Formic acid (2 drops) was added followed by dropwise addition of a 40 % aqueous solution of glyoxal (0.84 mL, 7.35 mmol, 1.0 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h. The oil formed was isolated and was washed with methanol. A precipitate was obtained after cooling and the solvent was removed in vacuum. The diimine **73** was obtained as a white solid (2.30 g, 77 %) and used for the next step without any purification. To a solution of compound **73** (2.30 g, 5.69 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (3.42 mL) under argon atmosphere was added a solution of paraformaldehyde (213 mg, 7.11 mmol, 1.25 eq.) and 12 N HCl (310 mg, 8.54 mmol, 1.5 eq.) in dioxane (1.37 mL) at 0 °C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 4 h. The light pink precipitate formed was collected by filtration, washed with Et_2O, and dried in vacuum. The product **74** was obtained as a white solid (1.03 g, 40 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 11.15 (s, 1H, N-CH-N), 8.24 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-ar), 8.09 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-ar), 7.96-8.02 (m, 2H, CH-N), 5.84 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 6.7 Hz, 2H, H-3, H-3'), 5.07-5.21 (m, 4H, H-4, H-4'), 4.38 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, H-1, H-1'), 2.52 (q, *J* = 6.7 Hz, 4H, H-2, H-2'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 164.9 (C=O, 2 C), 137.2 (C_q), 136.1 (N-CH-N), 133.8 (C-3, C-3'), 132.5 (C_q), 132.1 (C_{ar}), 122.1 (C_{ar}), 121.5 (CH-N, 2 C), 117.9 (C-4, C-4'), 64.8 (C-1, C-1'), 33.1 (C-2, C-2'). IR (neat) cm^{-1} 3431, 3094, 2987, 1720, 1607, 1549, 1291, 1276, 1253, 1124. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{25}H_{25}N_2O_4$ $[M]^+$: 417.1814, found: 417.1809.

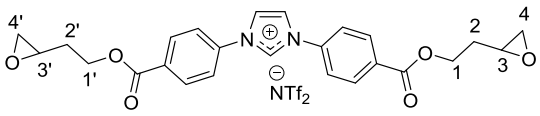
1,3-Bis[4-(3-buten-1-yloxy)carbonyl)phenyl]imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl) sulfonyl]methane sulfonamide (75)



To a solution of compound **74** (1.03 g, 2.27 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (40 mL) and acetonitrile (10 mL) was added lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (710 mg, 2.49 mmol, 1.1 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **75** was obtained as a yellow oil (1.53 g, 97 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.57 (s, 1H, N-CH-N), 8.22 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-ar), 7.95-8.00 (m, 2H, CH-N), 7.80 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-ar), 5.84 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 6.7 Hz, 2H, H-3, H-3'), 5.07-5.21 (m, 4H, H-4, H-4'), 4.39 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, H-1, H-1'), 2.53 (q, *J* = 6.7 Hz, 4H, H-2, H-2'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 164.9 (C=O, 2 C), 137.2 (C_q), 133.7 (C-3, C-3'), 133.1 (N-CH-N), 133.0 (C_q), 132.1 (C_{ar}), 123.0 (CH-N, 2 C), 122.5 (C_{ar}), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 117.8 (C-4, C-4'), 64.9 (C-1, C-1'), 33.1 (C-2, C-2'). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3145, 3087, 2983, 2906, 1723, 1610, 1558, 1182, 1125, 1058. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{25}H_{25}N_2O_4$ $[M]^+$: 417.1814, found: 417.1813.

1,3-Bis{4-[(2-oxiran-2-yl)ethoxy)carbonyl]phenyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl) sulfonyl]methane sulfonamide (76)

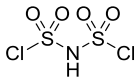


To a solution of compound **75** (100 mg, 0.143 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.08 mol/L) (5.01 mL, 0.401 mmol, 2.8 eq.) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The crude was concentrated under reduced pressure. The product **76** was obtained as a yellow oil (72 mg, 69 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 10.4 (s, 1H, N-CH-N), 8.61-8.65 (m, 2H, CH-N), 8.37 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-ar), 8.16 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, H-ar), 4.54 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, H-1, H-1'), 3.06-3.14 (m, 2H, H-3, H-3'), 2.71-2.76 (m, 2H, H-4, H-4'), 2.52-2.56 (m, 2H, H-4, H-4'), 2.05-2.18 (m, 2H, H-2, H-2'), 1.86-1.99 (m, 2H, H-2, H-2'). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 165.4 (C=O, 2 C), 139.1 (C_q), 136.1 (N-CH-N), 133.2 (C_q), 132.4 (C_{ar}), 123.7 (CH-N, 2 C), 123.6 (C_{ar}), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 63.6 (C-1, C-1'), 49.9 (C-3, C-3'), 46.6 (C-4, C-4'), 32.7 (C-2, C-2'). ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -79.9. IR (neat) cm^{-1} 3138, 2932, 1714, 1608, 1552, 1277, 1181, 1131, 1052, 767. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{25}H_{25}N_2O_6$ $[M]^+$: 449.1713, found: 449.1717.

10. Synthesis of sulfonimide salts

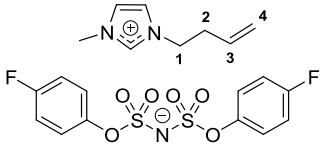
10.1. Preparation of imidobis(sulfuryl chloride) (77)[289]



Amidosulfonic acid (4.536 g, 46.72 mmol, 1.0 eq.) was suspended in thionyl chloride (9.41 mL, 128.95 mmol, 2.76 eq.). Then, chlorosulfonic acid (3.11 mL, 46.72 mmol, 1.0 eq.) was added and the flask was equipped by a reflux condenser under argon atmosphere. Then, this heterogeneous mixture was heated on an oil bath at 80 °C for 24 h. After heating the reaction mixture became clear and homogenous, coloured into brown. The reaction mixture was then fractionally distilled under vacuum. The main fraction was collected at 80-85 °C in a bath at 90-100 °C which crystallized in ice to give the product **77** as a colorless oil (9.0 g, 90 %).

10.2. Synthesis of the salts 86 and 88

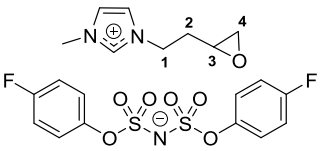
1-(3-Buten-1-yl)-3-methylimidazolium bis(4-fluorophenoxy)sulfonimide (85)



To a stirred solution of 4-fluorophenol (239 mg, 2.133 mmol, 2.1 eq.) in dry toluene (25 mL) was added sodium hydride (60% in mineral oil, 128 mg, 3.199 mmol, 3.15 eq.) under an argon atmosphere. The suspension was heated to 130 °C, and imidobis(sulfuryl chloride) **77** (250 mg, 1.168 mmol, 1.15 eq.) in dry toluene (6 mL) was added over a period of 30 min in 2 times (2 x 125 mg) (the second time after 5 h of reaction). The solution was stirred at 130 °C for 24 h. After cooling, water (10 mL) was added to the reaction mixture, and toluene were removed under reduced pressure. The crude **84** was obtained as a yellow solid and used without purification. To the compound **84** (426.7 mg, 1.168 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (40 mL) was added methylimidazolium bromide **1a** (253.6 mg, 1.168 mmol, 1.0 eq.). The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature and extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **85** was obtained as a yellow oil (345 mg, 59 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.95 (s, 1H, N-CH-N), 7.30-7.37 (m, 4H, H-ar), 7.13 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H, CH-N), 6.92-6.99 (m, 4H, H-ar), 5.64 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.9 Hz, 1H, H-3), 4.95-5.07 (m, 2H, H-4), 4.15 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-1), 3.78 (s, 3H, CH_3), 2.48 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 161.5 (C-O), 159.5 (C-O), 147.4 (C_q, 2 C), 137.2 (N-CH-N), 132.3 (C-3), 124.4 (C_{ar}), 124.3 (C_{ar}), 123.2 (CH-N), 122.1 (CH-N), 119.7 (C-4), 116.0 (C_{ar}), 115.8 (C_{ar}), 49.2 (C-1), 36.4 (CH_3), 34.3 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -116.8. IR (neat) cm^{-1} 2955, 2921, 2853, 1770, 1659, 1503, 1457, 1377, 1260, 1088. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{12}H_8NO_6S_2F_2$ $[M]^-$: 363.9761, found: 363.9761 ; calcd. for $C_8H_{13}N_2$ $[M]^+$: 137.1079, found: 137.1078.

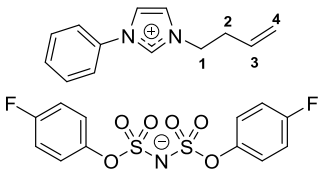
1-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-3-methylimidazolium bis(4-fluorophenoxy)sulfonimide (86)



To a solution of compound **85** (25 mg, 0.04985 mmol, 1.0 eq.) in acetone (0.50 mL) was added freshly prepared DMDO (0.05 mol/L) (2.39 mL, 0.1196 mmol, 2.4 eq.) also at -20 °C and the reaction mixture was stirred at 0 °C for 7 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **86** was obtained as a yellow oil (26 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 9.08 (s, 1H, N-CH-N), 7.77-7.80 (m, 1H, CH-N), 7.69-7.72 (m, 1H, CH-N), 7.32-7.38 (m, 4H, H-ar), 7.03-7.09 (m, 4H, H-ar), 4.52 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-1), 4.04 (s, 3H, CH_3), 2.97-3.03 (m, 1H, H-3), 2.67-2.71 (m, 1H, H-4), 2.44-2.48 (m, 1H, H-4), 2.28-2.36 (m, 1H, H-2), 1.94-2.03 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 160.8 (C-O), 158.9 (C-O), 148.5 (C_q), 148.4 (C_q), 137.5 (N-CH-N), 124.1 (C_{ar}, 2 C), 123.8 (CH-N), 122.8 (CH-N), 115.3 (C_{ar}), 115.1 (C_{ar}), 48.7 (C-3), 47.0 (C-1), 45.6 (C-4), 35.8 (CH_3), 32.8 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, acetone-d_6) δ -119.9. IR (neat) cm^{-1} 3154, 3117, 3088, 2926, 1574, 1497, 1339, 1142, 1066, 845. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{12}H_8NO_6S_2F_2$ $[M]^-$: 363.9761, found: 363.9769 ; calcd. for $C_8H_{13}N_2O$ $[M]^+$: 153.1028, found: 153.1029.

1-Phenyl-(3-buten-1-yl)imidazolium bis(4-fluorophenoxy)sulfonimide (87)

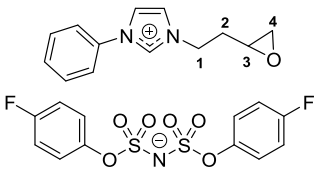


To a stirred solution of 4-fluorophenol (239 mg, 2.133 mmol, 2.1 eq.) in dry toluene (25 mL) was added sodium hydride (60% in mineral oil, 128 mg, 3.199 mmol, 3.15 eq.) under an argon atmosphere. The suspension was heated to 130 °C. Then, imidobis(sulfuryl chloride) **77** (250 mg, 1.168 mmol, 1.15 eq.) in dry toluene (6 mL) was added. The solution was stirred at 130 °C for 2 h. After cooling, water (40 mL) was added to the reaction mixture, and phenylimidazolium bromide **5** (326.1 mg, 1.168 mmol, 1.0 eq.). The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature and concentrated under vacuum to remove toluene. Then, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The product **87** was obtained as a yellow oil (355 mg, 54 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.36 (s, 1H, N-CH-N), 7.44-7.57 (m, 6H, H-ar, CH-N), 7.37-7.40 (m, 1H, CH-N), 7.27-7.32 (m, 4H, H-ar), 6.85-6.91 (m, 4H, H-ar), 5.71 (ddt, *J* = 17.0, 10.1, 6.8 Hz, 1H, H-3), 4.98-5.09 (m, 2H, H-4), 4.38 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 2.57 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 161.4 (C-O), 159.5 (C-O), 147.4 (C_q, 2 C), 135.3 (N-CH-N), 134.4 (C_q), 132.5 (C-3), 130.7 (C_{ar}), 130.6 (C_{ar}), 124.3 (C_{ar}, 2 C), 123.1 (CH-N), 122.2 (C_{ar}), 121.0 (CH-N), 119.8 (C-4), 115.9 (C_{ar}), 115.7 (C_{ar}), 49.8 (C-1), 34.4 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -116.8. IR (neat) cm^{-1} 3141, 3076, 1598, 1552, 1497,

1340, 1186, 1141, 1068, 845. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{12}H_8NO_6S_2F_2$ $[M]^-$: 363.9761, found: 363.9761 ; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M]^+$: 199.1235, found: 199.1234.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-phenylimidazolium bis(4-fluorophenoxy)sulfonimide (88)

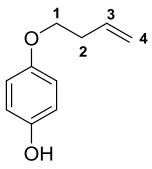


To a solution of compound **87** (25 mg, 0.04436 mmol, 1.0 eq.) in acetone (0.50 mL) was added freshly prepared DMDO (0.05 mol/L) (2.13 mL, 0.1065 mmol, 2.4 eq.) also at -20 °C and the reaction mixture was stirred at 0 °C for 7 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **88** was obtained as a yellow oil (25 mg, 96 %).

^{1}H NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 9.63 (s, 1H, N-CH-N), 8.18-8.23 (m, 1H, CH-N), 8.02-8.06 (m, 1H, CH-N), 7.78-7.84 (m, 2H, H-ar), 7.60-7.71 (m, 3H, H-ar), 7.30-7.38 (m, 4H, H-ar), 7.00-7.08 (m, 4H, H-ar), 4.67 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 3.07-3.12 (m, 1H, H-3), 2.70-2.74 (m, 1H, H-4), 2.50-2.52 (m, 1H, H-4), 2.41-2.49 (m, 1H, H-2), 2.06-2.13 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 160.8 (C-O), 158.9 (C-O), 148.4 (C_q, 2 C), 135.5 (N-CH-N), 135.1 (C_q), 130.4 (C_{ar}), 130.2 (C_{ar}), 124.1 (C_{ar}), 124.0 (C_{ar}), 123.8 (CH-N), 122.3 (C_{ar}), 121.8 (CH-N), 115.3 (C_{ar}), 115.1 (C_{ar}), 48.8 (C-3), 47.7 (C-1), 45.6 (C-4), 32.6 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, acetone-d_6) δ -119.9. IR (neat) cm^{-1} 3142, 3109, 3080, 2923, 1553, 1497, 1340, 1142, 1068, 845. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{12}H_8NO_6S_2F_2$ $[M]^-$: 363.9761, found: 363.9772; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2O$ $[M]^+$: 215.1184, found: 215.1186.

10.3. Synthesis of the salt 92

4-(3-Buten-1-yloxy)phenol (89)[299]

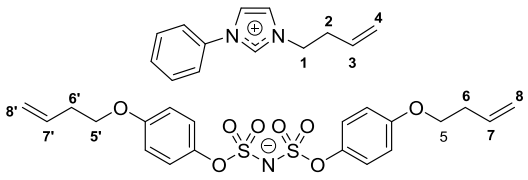


To a solution of hydroquinone (5.0 g, 45.41 mmol, 1.0 eq.) and K_2CO_3 (6.276 g, 45.41 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (227 mL, 0.5 M) was added 4-bromo-1-butène (2.29 mL, 22.70 mmol, 0.5 eq.), and the mixture was refluxed for 12 h. The reaction was then cooled to room temperature and acidified with HCl (10 %) and diluted in CH_2Cl_2. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2. The combined organic extracts were washed with water, dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The crude was purified on silica gel chromatography eluting with cyclohexane/ethyl acetate (6/1). The product **89** was obtained as a yellow oil (1.34 g, 18 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 6.74-6.81 (m, 4H, H-ar), 5.90 (ddt, *J* = 17.0, 10.4, 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.16 (dd, *J* = 17.0, 1.4 Hz, 1H, H-4), 5.10 (dd, *J* = 10.4, 1.4 Hz, 1H, H-4), 3.96 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.52 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 153.2 (C-O), 149.6 (C-O), 134.7 (C-3), 117.1 (C-4), 116.1 (C_{ar}), 115.9 (C_{ar}), 68.1 (C-1), 33.9 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3351, 3078, 2927, 1642, 1507, 1472, 1445, 1358, 1203, 1035. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{10}H_{12}O_2$ $[M]^+$: 164.0837, found: 164.0835.

[299] Martín-Santos, C.; Jarava-Barrera, C.; del Pozo, S. ; Parra, A.; Díaz-Tendero, S.; Mas-Ballesté, R.; Cabrera, S.; Alemán, J. Highly Enantioselective Construction of Tricyclic Derivatives by the Desymmetrization of Cyclohexadienones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8184-8189. DOI: 10.1002/anie.201402853.

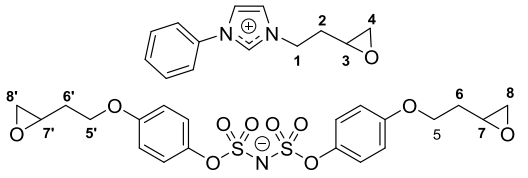
1-Phenyl-(3-buten-1-yl)imidazolium bis[4-(3-buten-1-yloxy)phenoxy]sulfonimide (91)



To a stirred solution of compound **89** (350.2 mg, 2.133 mmol, 2.1 eq.) in dry toluene (25 mL) was added sodium hydride (60% in mineral oil, 128 mg, 3.199 mmol, 3.15 eq.) under an argon atmosphere. The suspension was heated to 130 °C. Then, imidobis(sulfuryl chloride) **77** (250 mg, 1.168 mmol, 1.15 eq.) in dry toluene (6 mL) was added. The solution was stirred at 130 °C for 2 h to form the sulfonimide intermediate **90**. After cooling, water (40 mL) was added to the reaction mixture, and phenylimidazolium bromide **5** (326.1 mg, 1.168 mmol, 1.0 eq.). The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature and concentrated under vacuum to remove toluene. Then, it was extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with water, dried with $MgSO_4$ and then concentrated under reduced pressure. The product **91** was obtained as a yellow oil (558 mg, 72 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.35 (s, 1H, N-CH-N), 7.47-7.54 (m, 3H, H-ar, CH-N), 7.40-7.46 (m, 4H, H-ar, CH-N), 7.22-7.25 (m, 3H, H-ar), 6.67-6.75 (m, 5H, H-ar), 5.79-5.94 (m, 2H, H-7, H-7'), 5.62-5.74 (ddt, *J* = 17.1, 10.2, 6.8 Hz, 1H, H-3), 5.04-5.18 (m, 4H, H-8, H-8'), 4.94-5.02 (m, 2H, H-4), 4.31 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 3.84-3.95 (m, 4H, H-5, H-5'), 2.43-2.56 (m, 6H, H-2, H-6, H-6'). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 156.7 (C-O), 145.0 (C-O), 134.7 (N-CH-N, C_q), 134.4 (C-7, C-7'), 132.6 (C-3), 130.5 (C_{ar}), 130.1 (C_{ar}), 123.6 (C_{ar}), 123.4 (CH-N, C_{ar}), 121.9 (C_{ar}), 120.9 (CH-N), 119.4 (C-4), 117.1 (C-8, C-8'), 116.0 (C_{ar}), 114.8 (C_{ar}), 67.6 (C-5,C-5'), 49.5 (C-1), 34.3 (C-2), 33.6 (C-6-C-6'). IR (neat) cm^{-1} 3145, 3077, 2925, 2866, 1501, 1338, 1193, 1143, 1038, 838. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{20}H_{22}NO_8S_2$ $[M]^-$: 468.0787, found: 468.0787; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M]^+$: 199.1235, found: 199.1234.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-phenylimidazolium Bis{4-[(2-oxiran-2-yl)ethoxy]phenoxy}sulfonimide (92)

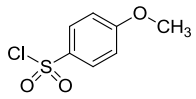


To a solution of compound **91** (25 mg, 0.0374 mmol, 1.00 eq.) in acetone (0.50 mL) was added freshly prepared DMDO (3.89 mL) also at -20 °C and the reaction mixture was stirred at room temperature for 7h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **92** was obtained as a yellow oil (27 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 9.79 (s, 1H, N-CH-N), 8.22-8.23 (m, 1H, CH-N), 8.05-8.07 (m, 1H, CH-N), 7.82-7.87 (m, 2H, H-ar), 7.60-7.71 (m, 3H, H-ar), 7.15-7.29 (m, 4H, H-ar), 6.72-6.87 (m, 4H, H-ar), 4.69 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 4.00-4.13 (m, 4H, H-5, H-5'), 3.08-3.15 (m, 3H, H-3, H-7, H-7'), 2.69-2.75 (m, 3H, H-4, H-8, H-8'), 2.50-2.54 (m, 3H, H-4, H-8, H-8'), 2.40-2.49 (m, 3H, H-2, H-6, H-6'), 1.85-1.97 (m, 3H, H-2, H-6, H-6'). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 156.2 (C-O), 146.2 (C-O), 136.2 (N-CH-N), 134.7 (C_q), 130.4 (C_{ar}), 123.8 (C_{ar}), 123.6 (CH-N), 122.2 (C_{ar}), 121.6 (CH-N), 115.5 (C_{ar}), 114.4 (C_{ar}), 64.9 (C-5, C-5'), 48.9 (C-3, C-7, C-7'), 47.7 (C-1), 46.1 (C-4), 45.6 (C-8, C-8'), 32.7 (C-6, C-6'), 32.4 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3141, 3109, 2999, 2926, 1553, 1501, 1338, 1146, 1023, 840. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{20}H_{22}NO_{10}S_2$ $[M]^-$: 500.0685, found: 500.0704; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2O$ $[M]^+$: 215.1184, found: 215.1192.

10.4. Synthesis of the salt 97

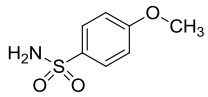
4-methoxybenzenesulfonyl chloride (93)[240b,244]



To a solution of anisole (1.84 g, 17.00 mmol, 1.0 eq.) in CH_2Cl_2 (50 mL) at -5 °C was added dropwise chlorosulfonic acid (2.97 g, 1.69 mL, 25.5 mmol, 1.5 eq.) in CH_2Cl_2 (20 mL) over 60 min. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and the mixture was stirred for 1 h. The reaction advancement was monitoring by NMR. After 2h, chlorosulfonic acid (0.56 mL, 8.5 mmol, 0.5 eq.) in CH_2Cl_2 (7 mL) was added to the reaction mixture. The mixture was stirred at room temperature for 24 h. After 48h, the reaction was completed and the reaction mixture was introduced in a new round bottom flask without the red precipitate and ice water (30 mL) was added to the reaction mixture. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with dichloromethane. The combined organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and concentrated under vacuum. The product **93** was obtained as a colorless liquid (1.96 g, 56 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.98 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, H-ar), 7.05 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, H-ar), 3.92 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 165.0 (C-O), 136.2 (C_q), 129.7 (C_{ar}), 114.8 (C_{ar}), 56.1 (CH_3). IR (neat) cm^{-1} 3102, 2947, 2845, 1591, 1495, 1369, 1264, 1160, 1083, 1020. HRMS m/z (ASAP): calcd. for $C_7H_7O_3SCl$ $[M]^+$: 205.9804, found: 205.9801.

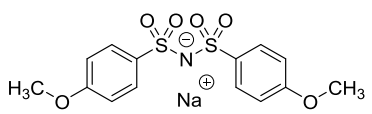
4-methoxybenzenesulfonamide (94)



A mixture of compound **93** (302 mg, 1.46 mmol, 1.0 eq.) and 28-30 % aqueous ammonium hydroxide with dichloromethane (3 mL) added to solubilize the mixture was prepared at 0 °C and stirred for 3-4 h. The reaction advancement was monitoring by TLC with cyclohexane/ethyl acetate (9/1). When the reaction was completed, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The product **94** was obtained as a white solid (273 mg, 100 %).

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 7.86 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-ar), 6.98 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-ar), 4.84 (bs, 2H, NH_2), 3.87 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 163.1 (C-O), 133.7 (C_q), 128.8 (C_{ar}), 114.4 (C_{ar}), 55.8 (CH_3). IR (neat) cm^{-1} 3343, 3266, 2983, 2923, 2850, 1596, 1499, 1300, 1255, 1102. Mp: 111.9 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_7H_8NO_3S$ $[M-H]^-$: 186.0225, found: 186.0222.

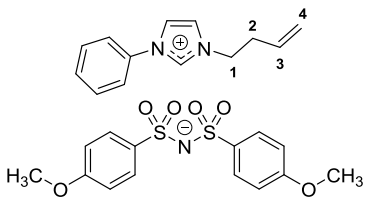
Bis(4-methoxybenzene)sulfonimide sodium salt (95)



To a solution of compound **94** (374.44 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (10 mL) was added sodium hydride (168 mg, 4.2 mmol, 2.1 eq) and the reaction mixture was stirred for 1 h. 4-methoxybenzenesulfonyl chloride **93** (413.3 mg, 2.0 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (10 mL) was added dropwise to the reaction mixture. The reaction advancement was monitored by TLC with cyclohexane/ethyl acetate (4/6). DMF (20 mL) was added and the reaction mixture was stirred for 48 h until the reaction was completed. The white precipitate formed was filtered, washed with diethyl ether and the filtrate was concentrated under reduced pressure. HCl 1M was added to the crude and the product was extracted with dichloromethane. The organic layer was concentrated under vacuum. The product **95** was obtained as a white solid (411 mg, 58 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.89 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, H-ar), 6.97 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, H-ar), 3.89 (s, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 164.1 (C-O), 131.1 (C_q), 130.4 (C_{ar}), 114.4 (C_{ar}), 55.9 (CH_3). IR (neat) cm^{-1} 3100, 2976, 2923, 1593, 1497, 1365, 1261, 1150, 1086, 1020. Mp: 99.9 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{14}H_{14}NO_6S_2$ $[M]^-$: 356.0263, found: 356.0256.

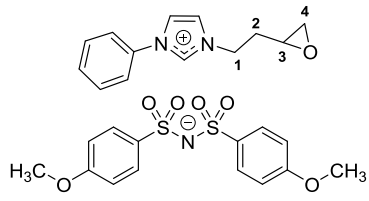
1-Phenyl-(3-buten-1-yl)imidazolium bis(4-methoxybenzene)sulfonimide (96)



To a solution of compound **95** (367 mg, 1.027 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (100 mL) and CH_3CN (10 mL) was added NaOH (41.07 mg, 1.027 mmol, 1.0 eq.) and the reaction mixture was stirred for 1 h. Then, phenylimidazolium bromide **5** (287 mg, 1.027 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (2 mL) was added and the solution was stirred at room temperature for 24 h. CH_3CN was removed under reduced pressure and the reaction mixture was extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried with $MgSO_4$ and then concentrated under reduced pressure. The product **96** was obtained as a yellow oil (360 mg, 63 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.99 (s, 1H, N-CH-N), 7.67-7.73 (m, 3H, H-ar, CH-N), 7.61-7.63 (m, 1H, CH-N), 7.56 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, H-ar), 7.42-7.53 (m, 3H, H-ar), 6.65 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H, H-ar), 5.80 (ddt, *J* = 17.7, 10.8, 6.8 Hz, 1H, H-3), 5.00-5.07 (m, 2H, H-4), 4.56 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 3.75 (s, 6H, CH_3), 2.65 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 161.4 (C-O), 136.3 (C_q), 135.8 (N-CH-N), 134.7 (C_q), 133.0 (C-3), 130.6 (C_{ar}), 130.1 (C_{ar}), 128.8 (C_{ar}), 123.6 (CH-N), 122.0 (C_{ar}), 120.9 (CH-N), 119.5 (C-4), 113.1 (C_{ar}), 55.5 (CH_3), 49.8 (C-1), 34.5 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3137, 3097, 2927, 2840, 1596, 1496, 1250, 1146, 1128, 1076. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{14}H_{14}NO_6S_2$ $[M]^-$: 356.0263, found: 356.0264; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M]^+$: 199.1235, found: 199.1234.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-phenylimidazolium bis(4-methoxybenzene)sulfonimide (97)

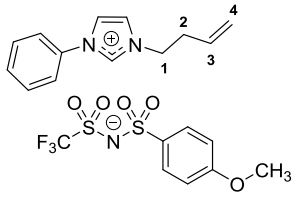


To a solution of compound **96** (50 mg, 0.090 mmol, 1.00 eq.) in acetone (0.50 mL) was added freshly prepared DMDO (0.05 mol/L) (4.32 mL, 0.216 mmol, 2.4 eq.) also at -20 °C and the reaction mixture was stirred at 0 °C for 7h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **97** was obtained as a yellow oil (51 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 10.09 (s, 1H, N-CH-N), 8.21-8.25 (m, 1H, CH-N), 8.06-8.09 (m, 1H, CH-N), 7.87-7.92 (m, 2H, H-ar), 7.57-7.75 (m, 7H, H-ar), 6.78-6.85 (m, 4H, H-ar), 4.72 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 3.81 (s, 6H, CH_3), 3.10-3.16 (m, 1H, H-3), 2.67-2.71 (m, 1H, H-4), 2.50-2.54 (m, 1H, H-4), 2.37-2.45 (m, 1H, H-2), 2.09-2.15 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 161.04 (C-O), 136.2 (C_q), 136.1 (N-CH-N), 135.2 (C_q), 130.9 (C_{ar}), 130.2 (C_{ar}), 128.5 (C_{ar}), 123.8 (CH-N), 122.1 (C_{ar}), 121.2 (CH-N), 112.7 (C_{ar}), 55.4 (CH_3), 47.5 (C-1), 45.6 (C-4), 41.7 (C-3), 32.8 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3141, 3098, 3007, 2841, 1595, 1496, 1251, 1129, 1079, 1023. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{14}H_{14}NO_6S_2$ $[M]^-$: 356.0263, found: 356.0272; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2O$ $[M]^+$: 215.1184, found: 215.1189.

10.5. Synthesis of the salt 100

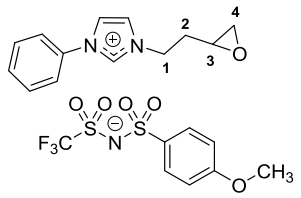
1-Phenyl-(3-buten-1-yl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(4-methoxybenzene)sulfonyl]methane sulfonamide (99)



To a solution of trifluoromethanesulfonamide (721.5 mg, 4.84 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (20 mL) and DMF (2 mL) was added sodium hydride (406.5 mg, 10.16 mmol, 2.1 eq) and the reaction mixture was stirred for 1 h and a solution of 4-methoxybenzenesulfonyl chloride **93** (1.0 g, 4.84 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (20 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 48 h. The white precipitate formed was filtered, washed with diethyl ether and the filtrate was concentrated under vacuum. The intermediate sulfonimide **98** was obtained as a white solid (1.65 g, 100 %) and was used without any purification. To a solution of compound **98** (1.65 g, 4.835 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (100 mL) was added phenylimidazolium bromide (1.35 g, 4.835 mmol, 1.0 eq.). The solution was stirred at room temperature for 12 h and then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed several times with water, dried over $MgSO_4$, filtered and concentrated under vacuum. The product **99** was obtained as a yellow oil (1.54 g, 62 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.53 (s, 1H, N-CH-N), 7.82 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-ar), 7.47-7.65 (m, 7H, CH-N, H-ar, CH-N, H-ar), 6.85 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-ar), 5.78 (ddt, *J* = 17.1, 10.4, 6.8 Hz, 1H, H-3), 5.02-5.11 (m, 2H, H-4), 4.47 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1) 3.79 (s, 3H, CH_3), 2.65 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 162.0 (C-O), 136.4 (C_q), 135.1 (N-CH-N), 134.5 (C_q), 132.6 (C-3), 130.7 (C_{ar}), 130.5 (C_{ar}), 128.7 (C_{ar}), 123.5 (CH-N), 122.1 (C_{ar}), 121.2 (CH-N), 120.4 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 119.8 (C-4), 113.6 (C_{ar}), 55.6 (CH_3), 49.8 (C-1), 34.4 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -78.2. IR (neat) cm^{-1} 3140, 3102, 2922, 2846, 1597, 1497, 1318, 1172, 1132, 1045. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_7NO_5F_3S_2$ $[M]^-$: 317.9718, found: 317.9720; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M]^+$: 199.1235, found: 199.1237.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-phenylimidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(4-methoxybenzene)sulfonyl]methane sulfonamide (100)

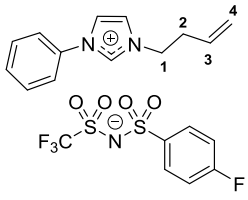


To a solution of compound **99** (50 mg, 0.0966 mmol, 1.00 eq.) in acetone (0.50 mL) was added freshly prepared DMDO (0.026 mol/L) (8.92 mL, 0.232 mmol, 2.4 eq.) also at -20 °C and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **100** was obtained as a yellow oil (52 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 9.70 (s, 1H, N-CH-N), 8.21-8.24 (m, 1H, CH-N), 8.06-8.09 (m, 1H, CH-N), 7.78-7.86 (m, 4H, H-ar), 7.61-7.71 (m, 3H, H-ar), 6.92 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-ar), 4.70 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 3.83 (s, 3H, CH_3), 3.10-3.15 (m, 1H, H-3), 2.71-2.75 (m, 1H, H-4), 2.52-2.55 (m, 1H, H-4), 2.43-2.51 (m, 1H, H-2), 2.08-2.18 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 161.4 (C-O), 138.7 (C_q), 135.6 (N-CH-N), 135.2 (C_q), 130.3 (C_{ar}), 130.2 (C_{ar}), 128.5 (C_{ar}), 123.9 (CH-N), 122.4 (C_{ar}), 121.8 (CH-N), 120.7 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 112.9 (C_{ar}), 54.9 (CH_3), 48.8 (C-3), 47.7 (C-1), 45.6 (C-4), 32.6 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, acetone-d_6) δ -78.9. IR (neat) cm^{-1} 3142, 3104, 2931, 1597, 1497, 1319, 1173, 1133, 1089, 1045. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_7NO_5S_2F_3$ $[M]^-$: 317.9718, found: 317.9728; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2O$ $[M]^+$: 215.1184, found: 215.1186.

10.6. Synthesis of the salts 103 and 106

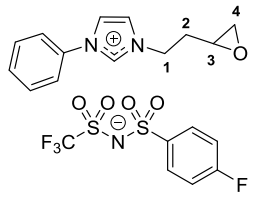
1-Phenyl-(3-buten-1-yl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(4-fluorobenzene)sulfonyl]methane sulfonamide (102)



To a solution of trifluoromethane sulfonamide (300 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (9 mL) and DMF (1 mL) was added NaH (169 mg, 4.22 mmol, 2.1 eq.) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. Then, a solution of 4-fluorobenzenesulfonyl chloride (391 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in THF (9 mL) was added dropwise. The reaction was monitoring by CCM in cyclohexane/ethyl acetate (4/6). After the reaction was completed (12h), the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The sulfonimide intermediate **101** was obtained as colorless liquid (662 mg, 100 %) and was used without any purification. To a solution of phenylimidazolium bromide **5** (560 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in distilled water (20 mL) was added compound **101** (662 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h. The reaction mixture was extracted with dichloromethane and the organic layer was washed several times with water, dried with $MgSO_4$ and then concentrated under reduced pressure. The product **102** was obtained as a yellow oil (709 mg, 72 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.51 (s, 1H, N-CH-N), 7.87-7.93 (m, 2H, CH-N), 7.49-7.66 (m, 7H, H-ar), 7.01-7.08 (m, 2H, H-ar), 5.80 (ddt, *J* = 17.0, 10.0, 7.0 Hz, 1H, H-3), 5.04-5.14 (m, 2H, H-4), 4.50 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, H-1), 2.68 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 135.1 (C_q), 134.9 (C_q), 134.4 (N-CH-N, C_q), 132.4 (C-3), 130.7 (C_{ar}), 129.3 (CH-N, 2 C), 123.4 (C_{ar}), 122.2 (C_{ar}), 121.2 (C_{ar}), 120.2 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 119.8 (C-4), 115.3 (C_{ar}), 49.8 (C-1), 34.3 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -78.3, -108.0. IR (neat) cm^{-1} 2955, 2922, 2853, 1460, 1377, 1320, 1132, 1087, 1045, 819. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_7H_4NO_4S_2F_4$ $[M]^-$: 305.9518, found: 305.9528; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M]^+$: 199.1235, found: 199.1238.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-phenylimidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(4-fluorobenzene)sulfonyl]methane sulfonamide (103)



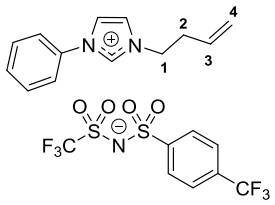
Procedure I. To a solution of compound **102** (200 mg, 0.405 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (20 mL), was added *m*CPBA (181 mg, 0.810 mmol, 2.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 24 h. The crude was concentrated under reduced pressure and diethyl ether was added to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **103** was obtained as a colorless oil (187 mg, 88 %).

Procedure II. To a solution of compound **102** (50 mg, 0.101 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1.0 mL) was added freshly prepared DMDO (0.02 mol/L) (12 mL, 0.243 mmol, 2.4 eq.) also at -20 °C and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **103** was obtained as a colorless oil (53 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 9.69 (s, 1H, N-CH-N), 8.23-8.26 (m, 1H, CH-N), 8.07-8.10 (m, 1H, CH-N), 7.89-7.95 (m, 2H, H-ar), 7.81-7.87 (m, 3H, H-ar), 7.66-7.72 (m, 2H, H-ar), 7.14-7.21 (m, 2H, H-ar), 4.68-4.74 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, H-1), 3.09-3.15 (m, 1H, H-3), 2.72-2.76 (m, 1H, H-4), 2.53-2.55 (m, 1H, H-4), 2.45-2.52 (m, 1H, H-2), 2.08-2.17 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 142.7 (C_q), 135.5 (N-CH-N, C_q), 135.2 (C_q), 130.4 (C_{ar}), 129.4 (C_{ar}), 129.3 (C_{ar}), 123.8 (CH-N), 122.4 (C_{ar}), 121.8 (CH-N), 120.6 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 111.7 (C_{ar}), 48.8 (C-3), 47.7 (C-1), 45.6 (C-4), 32.6 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz,

acetone-d_6) δ -79.1, -108.0. IR (neat) cm^{-1} 3143, 3067, 2930, 1592, 1554, 1495, 1320, 1298, 1181, 1132. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_7H_4NO_4S_2F_4$ $[M]^-$: 305.9518, found: 305.9528; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2O$ $[M]^+$: 215.1184, found: 215.1185.

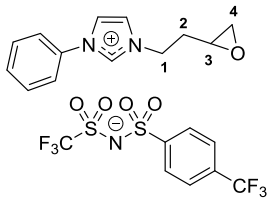
1-Phenyl-(3-buten-1-yl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-{[4-(trifluoromethyl)benzene]sulfonyl}methane sulfonamide (105)



To a solution of trifluoromethane sulfonamide (300 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (9 mL) and DMF (1 mL) was added NaH (169 mg, 4.22 mmol, 2.1 eq.) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. Then, a solution of 4-(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (491 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in THF (9 mL) was added dropwise. The reaction was monitoring by CCM in cyclohexane/ethyl acetate (4/6). After the reaction was completed (12h), the reaction mixture was concentrated under vacuum. The sulfonimide intermediate **104** was obtained as white solid (762 mg, 100 %) and was used without any purification. To a solution of phenylimidazolium bromide **5** (560 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in distilled water (20 mL) was added compound **104** (762 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h. The reaction mixture was extracted with dichloromethane and the organic layer was washed several times with water, dried with $MgSO_4$ and then concentrated under reduced pressure. The product **105** was obtained as a yellow oil (803 mg, 71 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.63 (s, 1H, N-CH-N), 7.99-8.06 (m, 3H, H-ar), 7.51-7.66 (m, 8H, H-ar, CH-N), 5.81 (ddt, *J* = 17.0, 10.1, 6.8 Hz, 1H, H-3), 5.05-5.16 (m, 2H, H-4), 4.54 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 2.70 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 147.6 (C_q), 135.3 (N-CH-N, C_q), 134.4 (C_q), 132.3 (C-3), 130.7 (C_{ar}), 130.6 (C_{ar}), 127.2 (C_{ar}), 125.4 (C_{ar}), 123.2 (CH-N), 122.2 (C_{ar}), 121.1 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 119.8 (C-4), 49.9 (C-1), 34.3 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -62.9, -78.3. IR (neat) cm^{-1} 3141, 3104, 2928, 1668, 1553, 1404, 1321, 1175, 1131, 1091. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_4NO_4S_2F_6$ $[M]^-$: 355.9486, found: 355.9498; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M]^+$: 199.1235, found: 199.1237.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-phenylimidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-{[4-(trifluoromethyl)benzene]sulfonyl}methane sulfonamide (106)



Procedure I. To a solution of compound **105** (200 mg, 0.368 mmol, 1.0 eq.) in CH_3CN (20 mL), was added *m*CPBA (165 mg, 0.736 mmol, 2.0 eq.). The reaction mixture was stirred at 40 °C for 24 h. The crude was concentrated under reduced pressure and ether was added to extract the excess of *m*CPBA and 3-chlorobenzoic acid. The product **106** was obtained as a white solid (143 mg, 68 %).

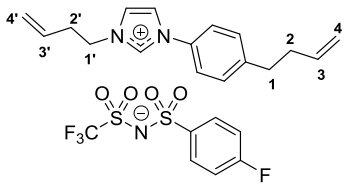
Procedure II. To a solution of compound **105** (50 mg, 0.092 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.02 mol/L) (12 mL, 0.220 mmol, 2.4 eq.) also at -20 °C and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **106** was obtained as a white solid (52 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 9.72 (s, 1H, N-CH-N), 8.22-8.26 (m, 1H, CH-N), 8.04-8.10 (m, 3H, CH-N, H-ar), 7.76-7.86 (m, 4H, H-ar), 7.61-7.72 (m, 3H, H-ar), 4.71 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 3.09-3.15 (m, 1H, H-3), 2.72-2.76 (m, 1H, H-4), 2.52-2.55 (m, 1H, H-4), 2.45-2.52 (m, 1H, H-2), 2.09-2.16 (m, 1H,

H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 151.0 (C_q), 136.5 (N-CH-N, C_q), 136.1 (C_q), 131.3 (C_{ar}), 131.1 (C_{ar}), 128.4 (C_{ar}), 126.0 (C_{ar}), 124.7 (CH-N), 123.3 (C_{ar}), 122.7 (CH-N), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 49.7 (C-3), 48.6 (C-1), 46.5 (C-4), 33.5 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, acetone-d_6) δ -63.2, -79.1. IR (neat) cm^{-1} 3143, 3103, 3083, 1572, 1558, 1327, 1317, 1175, 1131, 1045. Mp: 79.8 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_4NO_4S_2F_6$ [M]$^-$: 355.9486, found: 355.9494; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2O$ [M]$^+$: 215.1184, found: 215.1187.

10.7. Synthesis of the salts 108 and 110

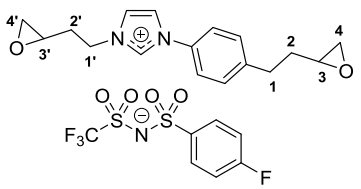
1-[4-(3-Buten-1-yl)phenyl]-3-(3-buten-1-yl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(4-fluorobenzene)sulfonyl]methane sulfonamide (107)



To a solution of trifluoromethane sulfonamide (300 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (9 mL) and DMF (1 mL) was added NaH (169 mg, 4.22 mmol, 2.1 eq.) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. Then, a solution of 4-fluorobenzenesulfonyl chloride (391 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in THF (9 mL) was added dropwise. The reaction was monitoring by CCM in cyclohexane/ethyl acetate (4/6). After the reaction was completed (12h), the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The sulfonimide intermediate **101** was obtained as colorless liquid (662 mg, 100 %) and was used without any purification. To a solution of compound **23** (670 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in distilled water (20 mL) was added compound **101** (662 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h. The reaction mixture was extracted with dichloromethane and the organic layer was washed several times with water, dried with $MgSO_4$ and then concentrated under reduced pressure. The product **107** was obtained as a yellow oil (702 mg, 63 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.61 (s, 1H, N-CH-N), 7.89-7.94 (m, 2H, H-ar), 7.50-7.58 (m, 4H, H-ar, CH-N), 7.33-7.38 (m, 2H, H-ar), 7.02-7.08 (m, 2H, H-ar), 5.76-5.86 (m, 2H, H-3', H-3), 4.97-5.15 (m, 4H, H-4', H-4), 4.53 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 2.77 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1), 2.69 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'), 2.38 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 145.0 (C_q), 140.5 (C_q, 2 C), 137.2 (C-3'), 135.3 (N-CH-N), 132.5 (C-3, C_q), 130.7 (C_{ar}), 129.4 (C_{ar}), 123.2 (CH-N), 122.1 (C_{ar}), 121.1 (CH-N), 120.2 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 119.9 (C-4'), 115.9 (C-4), 115.5 (C_{ar}), 49.2 (C-1'), 35.1 (C-2), 34.9 (C-1), 34.4 (C-2'). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -78.2, -108.0. IR (neat) cm^{-1} 2955, 2922, 2853, 1459, 1377, 1322, 1178, 1134, 1087, 1050. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_7H_4NO_4S_2F_4$ [M]$^-$: 305.9518, found: 305.9529; calcd. for $C_{17}H_{21}N_2$ [M]$^+$: 253.1705, found: 253.1706.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-{4-[2-(oxiran-2-yl)ethyl]phenyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-[(4-fluorobenzene)sulfonyl]methane sulfonamide (108)

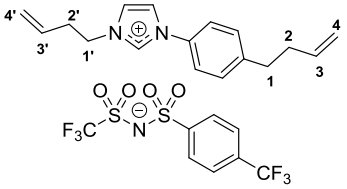


To a solution of compound **107** (200 mg, 0.357 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.05 mol/L) (23.6 mL, 1.179 mmol, 3.3 eq.) also at -20 °C and the reaction mixture was stirred at room temperature for 7 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **108** was obtained as a yellow oil (211 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 9.70 (s, 1H, N-CH-N), 8.19-8.24 (m, 1H, CH-N), 8.05-8.09 (m, 1H, CH-N), 7.89-7.95 (m, 2H, H-ar), 7.75 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 7.56 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 7.14-7.20 (m,

2H, H-ar), 4.70 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 3.09-3.15 (m, 1H, H-3'), 2.85-2.95 (m, 3H, H-3, H-1), 2.71-2.76 (m, 1H, H-4'), 2.65-2.69 (m, 1H, H-4), 2.52-2.55 (m, 1H, H-4'), 2.42-2.52 (m, 2H, H-2', H-4), 2.07-2.17 (m, 1H, H-2'), 1.86-1.96 (m, 1H, H-2), 1.77-1.86 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 145.3 (C_q), 143.7 (C_q, 2 C), 136.4 (N-CH-N), 134.1 (C_q), 131.1 (C_{ar}), 130.3 (C_{ar}), 124.6 (CH-N), 123.2 (C_{ar}), 122.7 (CH-N), 121.5 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 115.6 (C_{ar}), 51.7 (C-3), 49.7 (C-3'), 48.5 (C-1'), 47.0 (C-4), 46.5 (C-4'), 34.9 (C-2), 33.5 (C-2'), 32.3 (C-1). ^{19}F NMR (471 MHz, acetone-d_6) δ -79.1, -111.8. IR (neat) cm^{-1} 3140, 3071, 2999, 2930, 1591, 1494, 1321, 1180, 1138, 1048. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_7H_4NO_4S_2F_4$ $[M]^-$: 305.9518, found: 305.9522; calcd. for $C_{17}H_{21}N_2O_2$ $[M]^+$: 285.1603, found: 285.1602.

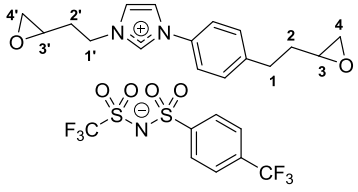
1-[4-(3-Buten-1-yl)phenyl]-3-(3-buten-1-yl)imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-{[4-(trifluoromethyl)benzene]sulfonyl}methane sulfonamide (109)



To a solution of trifluoromethane sulfonamide (300 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in dry THF (9 mL) and DMF (1 mL) was added NaH (169 mg, 4.22 mmol, 2.1 eq.) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. Then, a solution of 4-(trifluoromethyl)benzenesulfonyl chloride (491 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in THF (9 mL) was added dropwise. The reaction was monitoring by CCM in cyclohexane/ethyl acetate (4/6). After the reaction was completed (12h), the reaction mixture was concentrated under vacuum and the sulfonimide intermediate **104** was obtained as white solid (762 mg, 100 %). To a solution of compound **23** (670 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.) in distilled water (20 mL) was added of compound **104** (762 mg, 2.01 mmol, 1.0 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h. The reaction mixture was extracted with dichloromethane and the organic layer was washed several times with water, dried with $MgSO_4$ and then concentrated under reduced pressure. The product **109** was obtained as a yellow oil (594 mg, 48 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 9.47 (s, 1H, N-CH-N), 8.04 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 7.65 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 7.49-7.56 (m, 4H, CH-N, H-ar), 7.37 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 5.75-5.88 (m, 2H, H-3', H-3), 4.96-5.18 (m, 4H, H-4', H-4), 4.53 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 2.78 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-1), 2.70 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2'), 2.39 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 147.7 (C_q), 145.2 (C_q, 2 C), 137.1 (C-3'), 135.2 (N-CH-N), 132.4 (C-3, C_q), 130.8 (C_{ar}), 127.4 (C_{ar}), 125.5 (C_{ar}), 123.2 (CH-N), 122.2 (C_{ar}), 121.2 (CH-N), 120.2 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 120.0 (C-4'), 115.9 (C-4), 50.0 (C-1'), 35.1 (C-2), 34.9 (C-1), 34.4 (C-2'). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -62.9, -78.3. IR (neat) cm^{-1} 3140, 3112, 2924, 2855, 1553, 1515, 1316, 1189, 1131, 1043. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_4NO_4S_2F_6$ $[M]^-$: 355.9486, found: 355.9492; calcd. for $C_{17}H_{21}N_2$ $[M]^+$: 253.1705, found: 253.1707.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-{4-[2-(oxiran-2-yl)ethyl]phenyl}imidazolium 1,1,1-trifluoro-*N*-{[4-(trifluoromethyl)benzene]sulfonyl}methane sulfonamide (110)

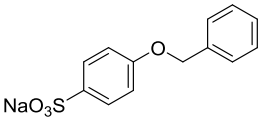


To a solution of compound **109** (200 mg, 0.328 mmol, 1.0 eq.) in acetone (1 mL) was added freshly prepared DMDO (0.057 mol/L) (19 mL, 1.082 mmol, 3.3 eq.) also at -20 °C and the reaction mixture was stirred at room temperature for 7 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **110** was obtained as a colorless oil (210 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 9.67 (s, 1H, N-CH-N), 8.20-8.23 (m, 1H, CH-N), 8.05-8.10 (m, 3H, H-ar, CH-N), 7.80 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 7.74 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 7.56 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H-ar), 4.70 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1'), 3.09-3.15 (m, 1H, H-3'), 2.85-2.95 (m, 3H, H-3, H-1), 2.72-2.76 (m, 1H, H-4'), 2.66-2.69 (m, 1H, H-4), 2.52-2.55 (m, 1H, H-4'), 2.46-2.52 (m, 1H, H-2'), 2.43-2.46 (m, 1H, H-4), 2.07-2.16 (m, 1H, H-2'), 1.87-1.97 (m, 1H, H-2), 1.76-1.86 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 145.3 (C_q, 2 C), 143.0 (C_q), 136.3 (N-CH-N), 134.1 (C_q), 131.1 (C_{ar}), 128.4 (C_{ar}), 126.0 (C_{ar}), 124.6 (CH-N), 123.2 (C_{ar}), 122.7 (CH-N), 121.5 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 51.7 (C-3), 49.7 (C-3'), 48.6 (C-1'), 47.0 (C-4), 46.5 (C-4'), 34.9 (C-2), 33.5 (C-2'), 32.3 (C-1). ^{19}F NMR (471 MHz, acetone-d_6) δ -63.2, -79.1. IR (neat) cm^{-1} 3141, 3104, 2999, 2929, 1554, 1404, 1321, 1178, 1131, 1053. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_8H_4NO_4S_2F_6$ $[M]^-$: 355.9486, found: 355.9494; calcd. for $C_{17}H_{21}N_2O_2$ $[M]^+$: 285.1603, found: 285.1601.

10.8. Synthesis of the salt 116

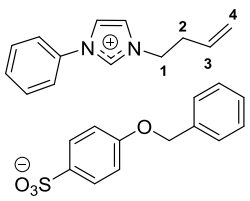
Sodium 4-(benzyl-1-yloxy)benzenesulfonate (114)



To a stirred solution of sodium 4-hydroxybenzenesulfonate (2.00 g, 0.0102 mol, 1.0 eq.) and NaOH (0.449 g, 0.0112 mol, 1.1 eq.) in DMF (15 mL) was added benzyl bromide (1.21 mL, 0.0102 mol, 1.0 eq.). The mixture was stirred at 75 °C for 20 h. The precipitate was filtered to obtain the product **114** as a white solid (1.34 g, 46 %).

^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6) δ 7.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-ar), 7.44 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-ar), 7.39 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-ar), 7.30-7.35 (m, 1H, H-ar), 6.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-ar), 5.11 (s, 2H, CH_2). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d6) δ 158.3 (C-O), 141.3 (C_q), 137.0 (C_q), 128.4 (C_{ar}), 127.8 (C_{ar}), 127.7 (C_{ar}), 127.1 (C_{ar}), 113.7 (C_{ar}), 69.20 (CH_2). IR (neat) cm^{-1} 3061, 3036, 2863, 1596, 1578, 1499, 1235, 1180, 1128, 1005. Mp: > 400 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{13}H_{11}O_4S$ $[M]^-$: 263.0378, found: 263.0372.

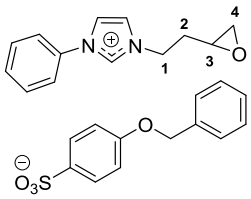
1-Phenyl-(3-buten-1-yl)imidazolium 4-(benzyl-1-yloxy)benzenesulfonate (115)



To a stirred solution of compound **114** (1.0 g, 3.49 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (75 mL) was added phenylimidazolium bromide **5** (975 mg, 3.49 mmol, 1.0 eq.). The mixture was stirred at room temperature for 24 h. The reaction mixture was extracted with dichloromethane and the organic layer was washed several times with water, dried with $MgSO_4$ and then concentrated under reduced pressure. The product **115** was obtained as a white solid (1.18 g, 74 %).

^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 10.39 (s, 1H, N-CH-N), 7.81 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-ar), 7.65-7.69 (m, 2H, H-ar), 7.62-7.64 (m, 1H, CH-N), 7.55-7.57 (m, 1H, CH-N), 7.28-7.50 (m, 8H, H-ar), 6.89 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-ar), 5.78 (ddt, *J* = 17.0, 10.4, 6.8 Hz, 1H, H-3), 4.99-5.09 (m, 4H, CH_2, H-4), 4.56 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-1), 2.64 (q, *J* = 6.8 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 159.6 (C-O), 139.3 (C_q), 136.8 (C_q), 136.5 (N-CH-N), 134.6 (C_q), 132.9 (C-3), 130.6 (C_{ar}), 130.2 (C_{ar}), 128.7 (C_{ar}), 128.1 (C_{ar}), 127.8 (C_{ar}), 127.6 (C_{ar}), 123.2 (CH-N), 121.8 (C_{ar}), 120.5 (CH-N), 119.5 (C-4), 114.3 (C_{ar}), 70.1 (CH_2), 49.6 (C-1), 34.6 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3108, 3004, 2943, 1594, 1495, 1219, 1190, 1174, 1028, 1001. Mp: 128.7 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{13}H_{11}O_4S$ $[M]^-$: 263.0378, found: 263.0373; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M]^+$: 199.1235, found: 199.1235.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-phenylimidazolium 4-(benzyl-1-yloxy)benzenesulfonate (116)

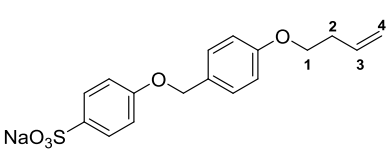


To a solution of compound **115** (50 mg, 0.108 mmol, 1.0 eq.) in acetone (0.50 mL) was added freshly prepared DMDO (0.026 mol/L) (9.98 mL, 0.259 mmol, 2.4 eq.) also at -20 °C and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **116** was obtained as a yellow oil (52 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 10.18 (s, 1H, N-CH-N), 8.18-8.22 (m, 1H, CH-N), 8.03-8.06 (m, 1H, CH-N), 7.87 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-ar), 7.74 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-ar), 7.30-7.63 (m, 8H, H-ar), 6.93 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H, H-ar), 5.12 (s, 2H, CH_2), 4.65-4.70 (m, 2H, H-1), 3.06-3.13 (m, 1H, H-3), 2.62-2.66 (m, 1H, H-4), 2.46-2.50 (m, 1H, H-4), 2.29-2.38 (m, 1H, H-2), 2.05-2.13 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 159.9 (C-O), 142.4 (C_q), 138.3 (C_q), 137.2 (N-CH-N), 136.0 (C_q), 131.1 (C_{ar}), 130.6 (C_{ar}), 129.3 (C_{ar}), 129.2 (C_{ar}), 128.6 (C_{ar}), 128.4 (C_{ar}), 124.7 (CH-N), 122.8 (C_{ar}), 121.9 (CH-N), 114.6 (C_{ar}), 70.5 (CH_2), 49.8 (C-3), 48.2 (C-1), 46.4 (C-4), 33.7 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3145, 3098, 1596, 1553, 1496, 1455, 1167, 1117, 1027, 1003. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{13}H_{11}O_4S$ $[M]^-$: 263.0378, found: 263.0381; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2O$ $[M]^+$: 215.1184, found: 215.1187.

10.9. Synthesis of the salt 120

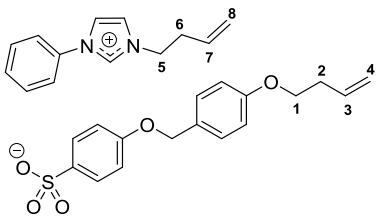
Sodium 4-{[4-(3-buten-1-yloxy)]benzyl-1-yloxy}benzene sulfonate (118)



To a stirred solution of sodium 4-hydroxybenzenesulfonate (2.00 g, 0.0102 mol, 1.0 eq.) and NaOH (0.449 g, 0.0112 mol, 1.1 eq.) in DMF (15 mL) was added compound **59** (2.46 g, 0.0102 mol, 1.0 eq.) in DMF (5 mL). The mixture was stirred at 75 °C for 20 h. The white solid was filtered and washed with acetone to eliminate the trace of reagent and ethanol to eliminate by-product. The product **118** was obtained as a white solid (408 mg, 11 %).

^{1}H NMR (500 MHz, D_2O) δ 7.72 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-ar), 7.43 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-ar), 7.10 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-ar), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-ar), 5.92 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.08-5.22 (m, 4H, H-4, CH_2), 4.12 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.51 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, D_2O) δ 160.1 (C-O), 158.1 (C-O), 142.9 (C_q), 140.0 (C_q), 135.1 (C-3), 130.0 (C_{ar}), 127.3 (C_{ar}), 117.0 (C-4), 115.1 (C_{ar}), 115.0 (C_{ar}), 70.0 (CH_2), 67.6 (C-1), 32.8 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3061, 2918, 2866, 1597, 1514, 1498, 1236, 1177, 1135, 1004. Mp: 330.8 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{17}O_5S$ $[M]^-$: 333.0797, found: 333.0791.

1-Phenyl-(3-buten-1-yl)imidazolium 4-{[4-(3-buten-1-yloxy)]benzyl-1-yloxy}benzene sulfonate (119)

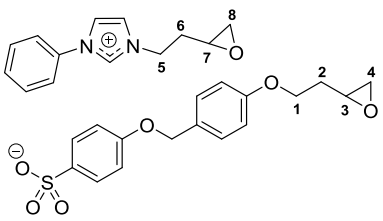


To a solution of compound **118** (250 mg, 0.7015 mmol, 1.0 eq.) in H_2O (30 mL) and CH_3CN (10 mL) was added phenylimidazolium bromide **5** (195.8 mg, 0.7015 mmol, 1.0 eq.). The solution was stirred at room temperature for 24 h. The acetonitrile was remover under reduced pressure and the reaction mixture was extracted with dichloromethane. The reaction mixture was

extracted with dichloromethane and the organic layer was washed several times with water, dried with $MgSO_4$ and then concentrated under reduced pressure. The product **119** was obtained as a grey oil (141 mg, 38 %).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 10.47 (s, 1H, N-CH-N), 7.82 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-ar), 7.64-7.71 (m, 2H, H-ar), 7.42-7.60 (m, 5H, CH-N, H-ar), 7.32 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-ar), 6.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H, H-ar), 5.90 (ddt, *J* = 17.1, 10.3, 6.7 Hz, 1H, H-7), 5.76-5.85 (m, 1H, H-3), 4.96-5.20 (m, 6H, H-8, H-4, CH_2), 4.54-4.62 (m, 2H, H-5), 4.02 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 2.63-2.70 (m, 2H, H-6), 2.54 (q, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 159.8 (C-O), 158.9 (C-O), 138.9 (C_q), 136.9 (N-CH-N), 134.6 (C_q), 134.5 (C-7), 134.4 (C_q), 132.8 (C-3), 130.7 (C_{ar}), 130.3 (C_{ar}), 129.3 (C_{ar}), 127.8 (C_{ar}), 123.1 (CH-N), 122.0 (C_{ar}), 120.4 (CH-N), 119.7 (C-4), 117.2 (C-8), 114.8 (C_{ar}), 114.3 (C_{ar}), 69.9 (CH_2), 67.4 (C-1), 49.8 (C-5), 34.7 (C-6), 33.7 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3097, 3033, 2921, 2870, 1595, 1514, 1196, 1121, 1029, 992. Mp : 113.6 °C. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{17}O_5S$ $[M]^-$: 333.0797, found: 333.0800; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2$ $[M]^+$: 199.1235, found: 199.1238.

3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-phenylimidazolium 4-{[4-(2-oxiran-2-yl)ethoxy]benzyl-1-yloxy}benzene sulfonate (120)



To a solution of compound **119** (25 mg, 0.046935 mmol, 1.00 eq.) in acetone (0.50 mL) was added freshly prepared DMDO (0.05 mol/L) (3.57 mL, 0.17835 mmol, 3.8 eq.) also at -20 °C and the reaction mixture was stirred at room temperature for 7 h. Two drops of DMS was added to quench the reaction mixture and neutralized the excess of DMDO. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure and the product **120** was obtained as a yellow oil (27 mg, 100 %).

^{1}H NMR (500 MHz, acetone-d_6) δ 10.26 (s, 1H, N-CH-N), 8.18-8.25 (m, 1H, CH-N), 8.03-8.10 (m, 1H, CH-N), 7.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-ar), 7.71 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-ar), 7.56-7.66 (m, 3H, H-ar), 7.40 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-ar), 6.97 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-ar), 6.90 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-ar), 5.04 (s, 2H, CH_2), 4.70-4.75 (m, 2H, H-5), 4.12-4.17 (m, 2H, H-1), 3.11-3.16 (m, 1H, H-7), 3.05-3.11 (m, 1H, H-3), 2.71-2.46 (m, 1H, H-8), 2.66-2.70 (m, 1H, H-4), 2.49-2.57 (m, 2H, H-8, H-4), 2.36-2.45 (m, 1H, H-6), 1.99-2.16 (m, 2H, H-6, H-2), 1.87-2.01 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, acetone-d_6) δ 159.8 (C-O), 159.6 (C-O), 143.0 (C_q), 137.4 (N-CH-N), 136.2 (C_q), 132.6 (C_q), 131.2 (C_{ar}), 130.7 (C_{ar}), 130.2 (C_{ar}), 128.4 (C_{ar}), 124.6 (CH-N), 122.9 (C_{ar}), 122.0 (CH-N), 115.3 (C_{ar}), 114.4 (C_{ar}), 70.3 (CH_2), 65.6 (C-1), 49.8 (C-7, C-3), 48.3 (C-5), 47.0 (C-8), 46.4 (C-4), 33.8 (C-6), 33.3 (C-2). IR (neat) cm^{-1} 3137, 3097, 2995, 2925, 1597, 1496, 1193, 1119, 1028, 1004. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{17}O_6S$ $[M]^-$: 349.0746, found: 349.0750; calcd. for $C_{13}H_{15}N_2O$ $[M]^+$: 215.1184, found: 215.1188.

Partie I

Accès à des monomères ioniques porteurs de fonctions époxydes

Références

Références Partie I

[1] Kubisa, P. Ionic liquids as solvents for polymerization processes-Progress and challenges. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1333-1347. DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.001.

[2] (a) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967. DOI: 10.1039/C39920000965. (b) Guillen, F.; Brégeon, D.; Plaquevent, J.-C. (*S*)-Histidine: the ideal precursor for a novel family of chiral aminoacid and peptidic ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1245-1248. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.12.090.

[3] Kulkarni, P. S.; Branco, L. C.; Crespo, J. G.; Nunes, M. C.; Raymundo, A.; Afonso, C. A. M. Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Bades on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8478-8488. DOI: 10.1002/chem.200700965.

[4] Boiani, M. Gonzalez, M. Imidazole and Benzimidazole Derivatives as Chemotherapeutic Agents. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2005**, *5*, 409-424. DOI: 10.2174/1389557053544047.

[5] (a) Brown, E. G. "Ring Nitrogen and Key Biomolecules"; Ed. Kluwer Academic Press, **1998**. (b) Brevet, D.; Jouannin, C.; Tourné-Péteilh, C.; Devoisselle, J.-M.; Vioux, A.; Viau, L. Self-encapsulation of a drug-containing ionic liquid into mesoporous silica monoliths or nanoparticles by a sol–gel process. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 82916-82923**.** DOI: 10.1039/C6RA17431K.

[6] Narasimhan, B.; Sharma, D.; Kumar, P. Biological importance of imidazole nucleus in the new millennium. *Med. Chem. Res.* **2011**, *20*, 1119-1140. DOI: 10.1007/s00044-010-9472-5.

[7] Greenblatt, H. K; Greenblatt, D. J. *J. Clin. Pharma.* **2014**, *54*, 1321-1329. Liver injury associated with ketoconazole: Review of the published evidence. DOI: 10.1002/jcph.400.

[8] Zampieri, D.; Mamolo, M. G.; Vio, L.; Banfi, E.; Scialino, G.; Fermeglia, M.; Ferrone, M.; Pricl, S. Synthesis, antifungal and antimycobacterial activities of new bis-imidazole derivatives, and prediction of their binding to P45014DM by molecular docking and MM/PBSA method. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 7444-7458. DOI: 10.1016/j.bmc.2007.07.023.

[9] Refaat, H. M. Synthesis and anticancer activity of some novel 2-substituted benzimidazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 2949-2956. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.03.022.

[10] Ebel, K.; Koehler, H.; Gamer, A. O.; Jäckh, R. Imidazole and Derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2000**. DOI: 10.1002/14356007.a13_661.

[11] Demberelnyamba, D.; Kim, K. S.; Choi, S.; Park, S. Y.; Lee, H.; Kim, C. J.; Yoo, I. D. Synthesis and antimicrobial properties of imidazolium and pyrrolidinonium salts. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 853-857. DOI: 10.1016/j.bmc.2004.01.003.

[12] Seddon, K. R. Ionic Liquids for Clean Technology. *Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351-356. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4.

[13] Baltus, R. E.; Culbertson, B. H.; Dai, S.; Luo, H.; DePaoli, D. W. Low-Pressure Solubility of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids Measured with a Quartz Crystal Microbalance. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 721- 727. DOI: 10.1021/jp036051a.

[14] Zhang, H.; Cai, Q.; Ma, D. Amino Acid Promoted CuI-Catalyzed C−N Bond Formation between Aryl Halides and Amines or N-Containing Heterocycles. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5164 -5173. DOI: 10.1021/jo0504464.

[15] Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606 -5655. DOI: 10.1021/cr068372z.

[16] Schulz, T.; Torborg, C.; Schäffner, B.; Huang, J.; Zapf, A.; Kadyrov, R.; Börner, A.; Beller, M. Practical imidazole-based phosphine ligands for selective palladium-catalyzed hydroxylation of aryl halides**.** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 918 -921. DOI: 10.1002/anie.200804898.

[17] Marcilla, R.; de Geus, M.; Mecerreyes, D.; Duxbury, C. J.; Koning, C. E.; Heise, A. Enzymatic polyester synthesis in ionic liquids. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1215-1221. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.12.021.

[18] (a) Wilkes, J. S. A short history of ionic liquids-from molten salts to neotoric solvents. *Green Chemistry* **2002**, *4*, 73-80. DOI: 10.1039/b110838g. (b) Osada, I.; de Vries, H.; Scrosati, B.; Passerini, S. Ionic Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 500-513. DOI: 10.1002/anie.201504971.

[19] Ohno, H. Molten salt type polymer electrolytes. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1407-1411. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00733-7.

[20] (a) Wasserscheid, P.; Welton, T. Ionic Liquid in Synthesis, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**. ISBNs: 3-527-30515-7. (b) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3692. DOI: 10.1021/cr010338r.

[21] Aupoix, A.; Pégot, B.; Vo-Thanh, G. Synthesis of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids and application of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts as pre-catalysts for the benzoin condensation using solvent-free and microwave activation. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1352-1356. DOI: 10.1016/j.tet.2009.11.110.

[22] (a) Hintermann, L. Expedient syntheses of the N-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr·HCl, IMes·HCl and IXy·HCl. *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22. DOI: 10.1186/1860-5397-3-22. (b) Hirano, K.; Urban, S.; Wang, C.; Glorius, F. A Modular Synthesis of Highly Substituted Imidazolium Salts. *Org. Lett.*, **2009**, *11* (4), pp 1019–1022. DOI: 10.1021/ol8029609.

[23] De Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry. *Coord. Chem. Rew.* **2009**, *253*, 862-892. DOI: 10.1016/j.ccr.2008.05.018.

[24] (a) Klapars, A.; Antilla, J. C.; Huang, X.; Buchwald, S. L. A General and Efficient Copper Catalyst for the Amidation of Aryl Halides and the *N*-Arylation of Nitrogen Heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7727-7729. DOI: 10.1021/ja016226z. (b) Correa, A.; Mancheño, O. G.; Bolm, C. Iron-catalysed carbon–heteroatom and heteroatom–heteroatom bond forming processes. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1108-1117. DOI: 10.1039/B801794H. (c) Taillefer, M.; Xia, N.; Ouali, A. Efficient Iron/Copper Co-Catalyzed Arylation of Nitrogen Nucleophiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 934-936. DOI: 10.1002/anie.200603173. (d) Fischer, C.; Koenig, B. Palladium- and copper-mediated *N*-aryl bond formation reactions for the synthesis of biological active compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 59-74. DOI: 10.3762/bjoc.7.10. (e) Raghuvanshi, D. S.; Gupta, A. K.; Singh, K. N. Nickel-Mediated *N*-

Arylation with Arylboronic Acids: An Avenue to Chan-Lam Coupling. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4326-4329. DOI: 10.1021/ol3021836.

[25] Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. The Complementary Competitors: Palladium and Copper in C-N Cross-Coupling Reactions. *Organometallics* **2012**, *31*, 7753-7808. DOI: 10.1021/om300683c.

[26] Evano, G.; Blanchard, N. Copper-Mediated Cross-Coupling Reactions. Wiley, **2014**. DOI: 10.1002/978118690659.

[27] Heravi, M. M.; Kheilkordi, Z.; Zadsirjan, V.; Heydari, M.; Malmir, M. Buchwald-Hartwig reaction: An overwiew. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *861*, 17-104. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2018.02.023.

[28] Roy, S.; Sarma, M. J.; Kashyap, B.; Phukan, P. A quick Chan-Lam C-N and C-S cross coupling at room temperature in the presence of square pyramidal $[Cu(DMAP)_4I]I$ as a catalyst. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1170-1173. DOI: 10.1039/C5CC04619J.

[29] (a) Fanta, P. E. THE ULLMANN SYNTHESIS OF BIARYLS, 1945-1963. *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 613-632. DOI: 10.1021/cr60232a002. (b) Fanta, P. E. The Ullmann Synthesis of Biaryls. *Synthesis* **1974**, *1*, 9-21. DOI: 10.1055/s-1974-23219.

[30] Sperotto, E.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G.; de Vries, J. G. The mechanism of the modified Ullmann reaction. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 10338-10351. DOI: 10.1039/c0dt00674b.

[31] Monnier, F.; Taillefer, M. Catalytic C-C, C-N, and C-O Ullmann-Type Coupling Reactions: Copper Makes a Difference. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3096-3099. DOI: 10.1002/anie.200703209.

[32] (a) Ma, D.; Zhang, Y.; Yao, J.; Wu, S.; Tao, F. Accelerating Effect Induced by the Structure of α-Amino Acid in the Copper-Catalyzed Coupling Reaction of Aryl Halides with α-Amino Acids. Synthesis of Benzolactam-V8. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12459-12467. DOI: 10.1021/ja981662f. (b) Ma, D.; Cai, Q.; Zhang, H. Mild Method for Ullmann Coupling Reaction of Amines and Aryl Halides. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2453-2455. DOI: 10.1021/ol0346584. (c) Zou, B.; Yuan, Q.; Ma, D. Synthesis of 1,2-Disubstituted Benzimidazoles by a Cu-Catalyzed Cascade Aryl Amination/Condensation Process. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2598-2601. DOI: 10.1002/anie.200700071. (d) Kürti, L.; Czako, B. Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis, **2005**.

[33] Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469. DOI: 10.1021/cr000664r.

[34] (a) Corbet, J.-P.; Mignani, G. Selected Patented Cross-Coupling Reaction Technologies. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651-2710. DOI: 10.1021/cr0505268. (b) Monnier, F.; Taillefer, M. Catalytic C-C, C-N, and C-O Ullmann-Type Coupling Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954-6971. DOI: 10.1002/anie.200804497.

[35] (a) Taillefer, M.; Cristau, H.-J.; Cellier, P. P.; Spindler, J.-F. Env. SAU2001-1009 and SAU2001-01044; patents Fr2833947-WO0353225 (Pr. Nb. Fr 2001 16547) (b) Taillefer, M.; Cristau, H.-J.; Cellier, P. P.; Spindler, J.-F.; Ouali, A. Fr2840303- WO03101966 (Pr. Nb. Fr200206717).

[36] Antilla, J. C.; Baskin, J. M.; Barder, T. E.; Buchwald, S. L. Copper-Diamine-Catalyzed N-Arylation of Pyrroles, Pyrazoles, Indazoles, Imidazoles, and Triazoles. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5578-5587. DOI: 10.1021/jo049658b.

[37] Wang, Z.; Bao, W.; Jiang, Y. L-Proline promoted Ullmann-type reaction of vinyl bromides with imidazoles in ionic liquids. *Chem. Commun.* **2005**, 2849-2851. DOI: 10.1039/b501628b.

[38] Jerphagnon, T.; van Klink, G. P. M.; de Vries, J. G.; van Koten, G. Aminoarenethiolate-Copper(I)-Catalyzed Amination of Aryl Bromides. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5241-5244. DOI: 10.1021/ol052113z.

[39] Zhu, L.; Li, G.; Luo, L.; Guo, P.; Lan, J.; You, J. Highly Functional Group Tolerance in Copper-Catalyzed *N*-Arylation of Nitrogen-Containing Heterocycles under Mild Conditions. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2200–2202. DOI: 10.1021/jo802669b.

[40] (a) Xue, F.; Cai, C.; Sun, H.; Shen, Q.; Rui, J. β-Ketoimine as an efficient ligand for copper-catalyzed *N*-arylation of nitrogen-containing heterocycles with aryl halides. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4386-4389. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.05.008. (b) Zhu, L.; Cheng, L.; Zhang, Y.; Xie, R.; You, J. Highly Efficient Copper-Catalyzed *N*-Arylation of Nitrogen-Containing Heterocycles with Aryl and Heteroaryl Halides. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2737-2743. DOI: 10.1021/jo062059f. (c) Liu, Y.; Zhang, Q.; Ma, X.; Liu, P.; Xie, J.; Dai, B.; Liu, Z. Salen-Cu(II) Complex Catalyzed N-Arylation of Imidazoles under Mild Conditions. *Int. J. Org. Chem.* **2013**, *3*, 185-189. DOI: 10.4236/ijoc.2013.33023.

[41] Muci, A. R.; Buchwald, S. L. Pratical Palladium Catalysts for C-N and C-O Bond Formation. *Cross-Coupling Reactions* **2002**, *219*, 131-209. DOI: 10.1007/3-540-45313-X_5.

[42] Kosugi, M.; Kameyama, M.; Migita, T. Palladium-Catalyzed aromatic amination of aryl bromides with N,N-di-ethylaminotributyltin. *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 927-928. DOI: 10.1246/cl.1983.927.

[43] Guram, A. S.; Buchwald, S. L. Palladium-Catalyzed Aromatic Aminations with in situ Generated Aminostannanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901-7902. DOI: 10.1021/ja00096a059.

[44] Guram, A. S.; Rennels, R. A.; Buchwald, S. L. A simple Catalytic Method for the Conversion of Aryl Bromides to Arylamines. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1995**, *34*, 1348-1350. DOI: 10.1002/anie.199513481.

[45] Louie, J.; Hartwig, J. F. Palladium-catalyzed synthesis of arylamines from aryl halides. Mechanistic studies lead to coupling in the absence of tin reagents. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609-3612. DOI: 10.1016/0040-4039(95)00605-C.

[46] Ueda, S.; Su, M.; Buchwald, S. L. Completely N^1-Selective Palladium-Catalyzed Arylation of Unsymmetric Imidazoles: Application to the Synthesis of Nilotinib. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 700-706. DOI: 10.1021/ja2102373.

[47] Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. Applications of Palladium-Catalyzed C-N Cross-Coupling Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564-12649. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00512.

[48] Chan, D. M. T.; Monaco, K. L.; Wang, R.-P.; Winters, M. P. New N- and O-Arylations with Phenylboronic Acids and Cupric Acetate. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2933-2936. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)00503-6.

[49] (a) Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Winters, M. P.; Chan, D. M. T.; Combs, A. New Aryl/Heteroaryl C-N Bond Cross-coupling Reactions via Arylboronic Acid/Cupric Acetate Arylation. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2941-2944. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)00504-8. (b) Lam, P. Y. S.; Clark, C. G.; Saubern, S.; Adams, J.; Averill, K. M.; Chan, D. M. T.; Combs, A. Copper Promoted Aryl/Saturated Heterocyclic C-N Bond Cross-Coupling with Arylboronic Acid and Arylstannane. *Synlett* **2000**, *5*, 674-676. DOI: 10.1055/s-2000-6628.

[50] Hall, D. G. Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis Medicine and Materials, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**. ISBN: 978-3-527-32598-6.

[51] Leermann, T.; Leroux, F. R.; Colobert, F. Highly Efficient One-Pot Access to Functionalized Arylboronic Acids via Noncryogenic Bromine/Magnesium Exchanges. *Org. Lett.* **2001**, *13*, 4479-4481. DOI: 10.1021/ol2016252.

[52] (a) Molander, G. A.; Trice, S. L.; Dreher, S. D. Palladium-Catalyzed, Direct Boronic Acid Synthesis from Aryl Chlorides: A simplified Route to Diverse Boronate Ester Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17701-17703. DOI: 10.1021/ja1089759. (b) Molander, G. A.; Trice, S. L.; Kennedy, S. M.; Dreher, S. D.; Tudge, M. T. Scope of the Palladium-Catalyzed Aryl Borylation Utilizing Bis-Boronic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11667-11673. DOI: 10.1021/ja303181m.

[53] Marciasini, L. D.; Richy, N.; Vaultier, M.; Pucheault, M. Iron-Catalysed Borylation of Arenediazonium Salts to Give Access to Arylboron Derivatives via Aryl(amino)boranes at Room Temperature. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1083-1088. DOI: 10.1002/adsc.201200942.

[54] (a) Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. Palladium(0)-catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A direct Procedure for Arylboronic Esters. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510. DOI: 10.1021/jo00128a024. (b) Chow, W. K.; Yuen, O. Y.; Choy, P. Y.; So, C. M.; Lau, C. P.; Wong, W. T.; Kwong, F. Y. A decade advancement of transition metal-catalyzed borylation of aryl halides and sulfonates. *RSC. Adv.* **2013**, *3*, 12518-12539. DOI: 10.1039/C3RA22905J. (c) Murata, M.; Oyama, TWatanabe, S.; Masuda, Y. palladium-catalyzed borylation of aryl halides or triflates with dialkoxyborane: A novel and facile synthetic route to arylboronates. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 164-168. DOI: 10.1021/jo991337q. (d) Billingsley, K. L.; Buchwald, S. L. An Improved System for the Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Halides with Pinacol Borane. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5589-5591. DOI: 10.1021/jo800727s.

[55] Brown, H. C.; Cole, T. E. Organoboranes. 31. A simple preparation of boronic esters from organolithium reagents and selected trialkoxyboranes. *Organometallics* **1983**, *2*, 1316-1319. DOI: 10.1021/om50004a009.

[56] (a) Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastasi, N. R.; Hartwig, J. F. Mild Iridium-Catalyzed Borylation of Arenes. High Turnover Numbers, Room Temperature Reactions, and Isolation of a Potential Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391. DOI: 10.1021/ja0173019. (b) Chotana, G. A.; Rak, M. A.; Smith, M. R. Sterically Directed Functionalization of Aromatic C-H Bonds: Selective Borylation Ortho to Cyano Groups in Arenes and Heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10539-10544. DOI: 10.1021/ja0428309. (c) Mkhalid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Mader, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. C-H Activation for the Construction of C-B Bonds. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890-931. DOI: 10.1021/cr900206p.

[57] (a) Qiu, D.; Jin, L.; Zheng, Z.; Meng, H.; Mo, F.; Wang, X.; Zhang, Y.; Wang, J. Synthesis of Pinacol Arylboronates from Aromatic Amines: A metal-Free Transformation. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1923-1933. DOI: 10.1021/jo3018878. (b) Mo, F.; Jiang, Y.; Qiu, D.; Zhang, Y.; Wang, J. Direct Conversion of Arylamines to Pinacol Boronates: A Metal-Free Borylation Process. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1846-1849. DOI: 10.1002/anie.200905284.

[58] Combs, A. P.; Saubern, S.; Rafalski, M.; Lam, P. Y. S. Solid Supported Aryl/heteroaryl C-N Cross-coupling Reactions. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1623-1626. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)00026-X.

[59] Collman, J. P.; Zhong, M. An Efficient Diamine·Copper Complex-Catalyzed Coupling of Arylboronic Acids with Imidazoles. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1233-1236. DOI: 10.1021/ol000033j.

[60] Collman, J. P.; Zhong, M.; Zeng, Li.; Costanzo, S. The $[Cu(OH).TMEDA]_2Cl_2$-Catalyzed Coupling of Arylboronic Acids with Imidazoles in Water. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1528-1531. DOI: 10.1021/jo0016780.

[61] Lan, J.-B.; Chen, L.; Yu, X.-Q.; You, J.-S.; Xie, R.-G. A simple copper salt catalysed the coupling of imidazole with arylboronic acids in protic solvent. *Chem. Commun.* **2004**, 188-189. DOI: 10.1039/B307734A.

[62] Sreedhar, B.; Venkanna, G. T.; Kumar, K. B. S.; Balasubrahmanyam, V. Copper(I) Oxide Catalyzed N-Arylation of Azoles and Amines with Arylboronic Acid at Room Temperature under Base-Free Conditions. *Synthesis* **2008**, *5*, 795-799. DOI: 10.1055/s-2008-1032184.

[63] Kantam, M. L.; Venkanna, G. T.; Sridhar, C.; Sreedhar, B.; Choudary, B. M. An Efficient Base-Free *N*-Arylation of Imidazoles and Amines with Arylboronic Acids Using Copper-Exchanged Fluorapatite. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9522-9524. DOI: 10.1021/jo0614036.

[64] Wentzel, M. T.; Hewgley, J. B.; Kamble, R. M.; Wall, P. D.; Kozlowski, M. C. Copper-Catalyzed N-Arylation of Hindered Substrates Under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 931-937. DOI: 10.1002/adsc.200800730.

[65] Guan, C.; Feng, Y.; Zou, G.; Tang, J. Base-assisted, copper-catalyzed N-arylation of (benz)imidazoles and amines with diarylborinic acids. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 6906-6913. DOI: 10.1016/j.tet.2017.10.043.

[66] Erb, W.; Hellal, A.; Albini, M.; Rouden, J.; Blanchet, J. An Easy Route to (Hetero)arylboronic Acids. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6608-6612. DOI: 10.1002/chem.201402487.

[67] Devarajan, N.; Suresh, P. Framework-Copper-Catalyzed C_N Cross-Coupling of Arylboronic Acids with Imidazole: Convenient and Ligand-Free Synthesis of N-Arylimidazoles. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2953-2960. DOI: 10.1002/cctc.201600480.

[68] Newcome, G. R.; Paudler, W. W. Contemporary Heterocyclic Chemistry: Syntheses, Reactions and Applications, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1982**. ISBN: 978-0-471-06279-0.

[69] Milcent, R. Chau, F. Chimie organique hétérocyclique (Structures fondamentales). EDP Sciences, 2003. ISBN: 2759801748, 9782759801749.

[70] Begtrup, M.; Larsen, P. Alkylation, acylation and silylation of azoles. *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 1050-1057. ID: 200902082835257000.

[71] Hofmann, K. Imidazole and Its derivatives, Partie 1. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Ed. John Wiley & Sons, **2009**.

[72] Wasserchied, P.; Welton, T. Ionic Liquids in Synthesis, Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2003**. DOI: 10.1002/3527600701.

[73] Pillai, P.; Pal, N.; Mandal, A. Synthesis, Characterization, Surface Properties and Micellization Behaviour of Imidazolium-based Ionic Liquids. *J. Surfact. Deterg.* **2017**, *20*, 1321-1335. DOI: 10.1007/s11743-017-2021-1.

[74] Meyer, D.; Strassner, T. 1,2,4-Triazole-Based Tunable Aryl/Alkyl Ionic Liquids. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 305-308. DOI: 10.1021/jo101784v.

[75] Demir, S.; Damarhan, Y.; Özdemir, I. Functionalized ionic liquids based on imidazolium cation: Synthesis, characterization and catalytic activity for *N*-alkylation reaction. *J. Mol. Liq.* **2015**, *204*, 210-215. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.01.051.

[76] (a) Garcia, M. T.; Ribosa, I.; Perez, L.; Manresa, A.; Comelles, F. Aggregation behavior and antimicrobial activity of ester-functionalized imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids in aqueous solution. *Langmuir* **2013**, *29*, 2536-2545. DOI: 10.1021/la304752e. (b) Fei, Z.; Zhao, D.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Zwitterions: Synthesis, Characterization and pK_a Determination. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4886-4893. DOI: 10.1002/chem.200400145. (c) Delgado-Rebollo, M.; Beltrán, Á.; Prieto, A.; Díaz-Requejo, M. M.; Echavarren, A. M.; Pérez, P. J. Catalytic Hydrocarbon Functionalization with Gold Complexes Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands with Pendant Donor Groups. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 1380-1386. DOI: 10.1002/ejic.201101158.

[77] (a) Kaji, M.; Nakahara, K.; Endo, T. Synthesis of a bifunctional Epoxy Monomer Containing Biphenyl Moiety and Properties of Its Cured Polymer with Phenol Novolac. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 690-698. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991017)74:3<690::AID-APP23>3.0.CO;2-X. (b) Jin, F.-L.; Li, X.; Park, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *29*, 1-11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.

[78] (a) Mahyari, M.; Shaabani, A.; Bide, Y. Gold nanoparticles supported on supramolecular ionic liquid grafted graphene: a bifunctional catalyst for the selective aerobic oxidation of alcohols. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22509-22517. DOI: 10.1039/c3ra44696d. (b) Kazerooni, H.; Nassernejad, B. Synthesis of supramolecular ionic liquid grafted three-dimensional nitrogen-doped graphene as a modified cationic polymer. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34604-34609. DOI: 10.1039/c4ra05170j.

[79] Demberelnyamba, D.; Yoon, S. J.; Lee, H. New Epoxide Molten Salts: Key Intermediates for Designing Novel Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **2004**. *33*, 560-561. DOI: 10.1246/cl.2004.560.

[80] Overman, L. E.; Flippin, L. A. Facile aminolysis of epoxides with diethylaluminum amides. *Tetrahydron Lett.* **1981**, *22*, 195-198. DOI: 10.1016/0040-4039(81)80053-6.

[81] (a) Chini, M.; Crotti, P.; Macchia, F. Metal salts as new catalysts for mild and efficient aminolysis of oxiranes. *Tetrahydron Lett.* **1990**, *32*, 4661-4664. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)97701-3. (b) Posner, G. H. Organic Reactions at Alumina Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 487-496. DOI: 10.1002/anie.197804871.

[82] Zhu, Z.-Q.; Xiang, S.; Chen, Q.-Y.; Chen, C.; Zeng, Z.; Cui, Y.-P.; Xiao, J.-C. Novel low-melting salts with donor–acceptor substituents as targets for second-order nonlinear optical applications. *Chem. Commun*. **2008**, 5016-5018. DOI: 10.1039/B810671A.

[83] Yoshida, H.; Sugiura, S.; Kunai, A. Facile Synthesis of *N*-Alkyl-*N'*-arylimidazolium Salts via Addition of Imidazoles to Arynes. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2767-2769. DOI: 10.1021/ol0262845.

[84] (a) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. Recent Developments in the Chemistry of Polyvalent Iodine Compounds. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2523-2584. DOI: 10.1021/cr010003+. (b) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. Chemistry of Polyvalent Iodine. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5299-5358. DOI: 10.1021/cr800332c.

[85] Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. Diaryliodonium Salts. A new Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. *Macromolecules* **1997**, *10*, 1307-1315. DOI 10.1021/ma60060a028.

[86] (a) Ochiai, M.; Toyonari, M.; Sueda, T.; Kitagawa, Y. Boron-iodine(III) exchange reaction: Direct synthesis of diaryliodonium tetraarylborates from (diacetoxyiodo)arenes by the reaction with alkali metal tetraarylborates in acetic acid. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8421-8424. DOI: 10.1016/0040-4039(96)01926-0. (b) Chen, D.-W.; Ochiai, M. Chromium5II)-Mediated Reactions of Iodonium Tetrafluoroborates with aldehydes: Umpolung of Reactivity of Diaryl-, Alkenyl(aryl)-, and Alkynyl(aryl)iodonium Tetrafluoroborates. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6804-6814. DOI: 10.1021/jo990809y. (c) Ochiai, M.; Toyonari, M.; Nagaoka, T.; Chen, D.-W.; Kida, M. Stereospecific Synthesis of Vinyl(phenyl)iodonium Tetrafluoroborates *via* Boron-Iodane Exchange of Vinylboronic Acids and Esters with Hypervalent Phenyliodanes. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6709-6712. DOI: 10.1016/S0040-4039(97)01571-2.

[87] Carroll, M. A.; Pike, V. W.; Widdowson, D. A. New synthesis of diaryliodonium sulfonates from arylboronic acids. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5393-5396. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)00861-3.

[88] Yoshida, M.; Osafune, K.; Hara, S. Facile synthesis of Iodonium Salts by Reaction of Organotrifluoroborates with p-Iodotoluene Difluoride. *Synthesis* **2007**, *10*, 1542-1546. DOI: 10.1055/s-2007-966031.

[89] Dohi, T.; Ito, M.; Morimoto, K.; Minamitsuji, Y.; Takenaga, N.; Kita, Y. Versatile direct dehydrative approach for diaryliodonium(III) salts in fluoroalcohol media. *Chem. Commun.* **2007**, 4152-4154. DOI: 10.1039/B708802G.

[90] (a) Koser, G. F.; Wettach, R. H. [Hydroxy(tosyloxy)iodo]benzene, a versatile reagent for the mild oxidation of aryl iodides at the iodine atom by ligand transfer. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1542-1543. DOI: 10.1021/jo01296a049. (b) Carman, C. S.; Koser, G. F. Regiospecific synthesis of aryl(2-furyl)iodonium tosylates, a new class of iodonium salts, from [hydroxy(tosyloxy)iodo]arenes and 2-(trimethylsilyl)furans in organic solvents. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2534-2539. DOI: 10.1021/jo00163a022.

[91] (a) Pike, V. W.; Butt, F.; Shah, A.; Widdowson, D. A. Facile synthesis of substituted diaryliodonium tosylates by treatment of aryltributylstannanes with Koser's reagent. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* **1999**, 245-248. DOI: 10.1039/A809349K. (b) Zhang, M.-R.; Kumata, K.; Suzuki, K. A practical route for synthesizing a PET ligand containing [^{18}F]fluorobenzene using reaction of diphenyliodonium salt with [^{18}F]F^{-}. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8632-8635. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.10.025. (c) Lee, B. C.; Lee, K. C.; Lee, H.; Mach, R. H.; Katzenellenbogen, J. A. Strategies for the Labeling of Halogen-Substituted Peroxisome Proliferator-Activated Receptor γ Ligands: Potential Positron Emission Tomography and Single Photon Emission Computed Tomography Imaging Agents. *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 514-523. DOI: 10.1021/bc060191g.

[92] (a) Bielawski, M.; Zhu, M.; Olofsson, B. Efficient and General One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Triflates: Optimization, Scope and Limitations. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2610-2618. DOI: 10.1002/adsc.200700373. (b) Bielawski, M. Olofsson, B. High-yielding one-pot synthesis of diaryliodonium triflates from arenes and iodine or aryl iodides. *Chem. Commun.* **2007**, 2521-2523. DOI: 10.1039/B701864A. (c) Shu, M.; Jalalian, N.; Olofsson, B. One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Salts Using Toluenesulfonic Acid: A Fast Entry to Electron-Rich Diaryliodonium Tosylates and Triflates. *Synlett* **2008**, *4*, 592-596. DOI: 10.1055/s-2008-1032050.

[93] Merritt, E. A.; Malmgren, J.; Klinke, F. J.; Olofsson, B. Synthesis of Diaryliodonium Triflates Using Environmentally Benign Oxidizing Agents. *Synlett* **2009**, *14*, 2277-2280. DOI: 10.1055/s-0029-1217723.

[94] (a) Bielawski, M.; Aili, D.; Olofsson, B. Regiospecific One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Tetrafluoroborates from Arylboronic Acids and Aryl Iodides. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4602-4607. DOI: 10.1021/jo8004974. (b) Jalalian, N.; Olofsson, B. Design and asymmetric synthesis of chiral diaryliodonium salts. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5793-5800. DOI: 10.1016/j.tet.2010.05.004.

[95] Merritt, E. A.; Olofsson, B. Diaryliodonium Salts: A Journey From obscurity to Fame. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9052-9070. DOI: 10.1002/anie.200904689.

[96] Lv, T.; Wang, Z.; You, J.; Lan, J.; Gao, G. Copper-Catalyzed Direct Aryl Quaternization of N-Substituted Imidazoles to Form Imidazolium Salts. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5723-5730. DOI: 10.1021/jo400527r.

[97] Lv, T.-Y.; Yang, L.; Zhao, Y.-S.; Song, F.-J.; Lan, J.-B.; You, J. S.; Gao, G. One-pot synthesis of diarylimidazolium salts from 1*H*-imidazole. *Chinese Chem. Lett.* **2013**, *24*, 773-776. DOI: 10.1016/j.cclet.2013.05.038.

[98] Li, S.; Yang, F.; Lv, T.; Lan, J.; Gao, G.; You, J. Synthesis of unsymmetrical imidazolium salts by direct quaternization of N-substituted imidazoles using arylboronic acids. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3941-3943. DOI: 10.1039/c4cc00474d.

[99] Grimmett, M. R. Imidazole and Benzimidazole Synthesis. Ed. Academic Press, **1997**. ISBN: 978-0-12-303190-7.

[100] (a) Arduengo III, A. J. Preparation of 1,3-disubstituted imidazolium salts. US5077414, **1991**. (b) Arduengo III, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. Imidazolylidenes, imidazolinylidenes and imidazolidines. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534. DOI: 10.1016/S0040-4020(99)00927-8.

[101] Parshall, G. W.; Itell, S. D. Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes. Wiley, **1992**. ISBN: 978-0-471-53829-5.

[102] Jafarpour, L.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. A sterically demanding nucleophilic carbene: 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene). Thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49-54. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)00260-6.

[103] Delaude, L.; Szypa, M.; Demonceau, A.; Noels, A. F. New In situ Generated Ruthenium Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands for the Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cyclooctene. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 749-756. DOI: 10.1002/1615-4169(200208)344:6/7<749::AID-ADSC749>3.0.CO;2-T.

[104] Nolan, S. P. Synthesis of 1,3 disubstituted imidazolium salts. WO2008036084A1, **2008**.

[105] Hintermann, L. Expedient syntheses of the *N*-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr·HCl, IMes·HCl and IXy·HCl. *Beilstein J. Org. Chem*. **2007**, *3*, 1-5. DOI: 10.1186/1860-5397-3-22.

[106] Suisse, J.-M.; Bellemin-Laponnaz, S.; Douce, L.; Maisse-François, A.; Welter, R. A new liquid crystal compound based on an ionic imidazolium salt. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4303–4305. DOI: 10.1016/j.tetlet.2005.04.114.

[107] Higgins, E. M.; Sherwood, J. A.; Lindsay, A. G.; Armstrong, J.; Massey, R. S.; Alder, R. W.; O'Donoghue, A. C. pKas of the conjugate acids of *N*-heterocyclic carbenes in water. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1559-1561. DOI: 10.1039/c0cc03367g.

[108] Meiries, S.; Nolan, S. P. A New Synthetic Route to *p*-Methoxy-2,6-disubstituted Anilines and their Conversion into N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Synlett* **2014**, *25*, 393-398. DOI: 10.1055/s-0033-1340105.

[109] Wan, Y.; Zhang, W.-L.; Cui, H.; Zhang, L.-Z.; Zhou, Q.-J.; Zou, H.; Wang, Y.-J.; Ge, W.-I.; Fang, Y.; Zhou, S.-L.; Wu, H. Silica Sulfuric Acid-Catalyzed One-Pot Synthesis of 1,3-Diarylimidazolium Tetrafluoroborate**.** *Asian J. Chem.* **2015**, *27*, 3107-3110. DOI: 10.14233/ajchem.2015.18954.

[110] Krinsky, J. L.; Martinez, A.; Godard, C.; Catillon, S.; Claver, C. Modular Synthesis of Functionalisable Alkoxy-Tethered N-Heterocyclic Carbene Ligands and an Active Catalyst for Buchwald-Hartwig Aminations. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 460-474. DOI: 10.1002/adsc.201300903.

[111] Glorius, F.; Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. Oxazolines as chiral building blocks for imidazolium salts and N-heterocyclic carbene ligands. *Chem. Commun.* **2002**, 2704-2705. DOI: 10.1039/B208045A.

[112] Hintermann, L. Expedient syntheses of the N-heterocyclic carbene precursor imidazolium salts IPr.HCl, IMes.HCl and IXy.HCl. *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22. DOI: 10.1186/1860-5397-3-22.

[113] Crees, R. S.; Cole, M. L.; Hanton, L. R.; Sumby, C. J. Synthesis of a Zinc(II) Imidazolium Dicarboxylate Ligand Metal-Organic Framework (MOF): a Potential Precursor to MOF-Tethered N-Heterocyclic Carbene Compounds. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1712-1719. DOI: 10.1021/ic9021118.

[114] Sen, S.; Nair, N. N.; Yamada, T.; Kitagawa, H.; Bharadwaj, K. P. High Proton Conductivity by a Metal-Organic Framework Incorporating Zn_8O Clusters with Aligned Imidazolium Groups Decorating the Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **2012,** *134*, 19432-19437. DOI: 10.1021/ja3076378.

[115] Sen, S.; Neogi, S.; Aijaz, A.; Xu, Q.; Bharadwaj, P. K. Construction of Non-Interpenetrated Charged Metal-Organic Frameworks with Doubly Pillared Layers: Pore Modification and Selective Gas Adsorption. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7591-7598. DOI: 10.1021/ic500900n.

[116] Chun, J.; Jung, II G.; Kim, H. J.; Park, M.; Lah, M. S.; Son, S. U. Concomitant Formation of N-Heterocyclic Carbene-Copper Complexes within a Supramolecular Network in the Self-Assembly of Imidazolium Dicarboxylate with Metal Ions. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6353-6355. DOI: 10.1021/ic900846s.

[117] Kyan, R.; Sato, K.; Mase, N.; Watanabe, N.; Narumi, T. Tuning the Catalyst Reactivity of Imidazolylidene Catalysts through Substituent Effects on the N-Aryl Groups. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2750-2753. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01105.

[118] Zhao, H.; Wang, Y.; Wang, R. *In situ* formation of well-dispersed palladium nanoparticles immobilized in imidazolium-based organic ionic polymers. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10871-10874. DOI: 10.1039/C4CC04662E.

[119] Leuthäußer, S.; Schmidts, V.; Thiele, C. M.; Plenio, H. π-Face Donor Properties of N-Heterocyclic Carbenes in Grubbs II Complexes. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5465-5481. DOI: 10.1002/chem.200800139.

[120] Dunn, M. H.; Konstandaras, N.; Cole, M. L.; Harper, J. B. Targeted and Systematic Approach to the Study of pK_a Values of Imidazolium Salts in Dimethyl Sulfoxide. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7324-7331. DOI: 10.1021/acs.joc.7b00716.

[121] Fleckenstein, C.; Roy, S.; Leuthäußer, S.; Plenio, H. Sulfonated N-heterocyclic carbenes for Suzuki coupling in water. *Chem. Commun.* **2007**, 2870-2872. DOI: 10.1039/B703658B.

[122] Belger, K.; Krause, N. Ammonium-Salt-Tagged IMesAuCl Complexes and Their Application in Gold-Catalyzed Cycloisomerization Reactions in Water. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 220-225. DOI: 10.1002/ejoc.201403153.

[123] (a) He, X.-X.; Li, Y.; Ma, B.-B.; Ke, Z.; Liu, F.-S. Sterically Encumbered Tetraarylimidazolium Carbene Pd-PEPPSI Complexes: Highly Efficient Direct Arylation of Imidazoles with Aryl Bromides under Aerobic Conditions. *Organometallics* **2016**, *35*, 2655-2663. DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00391. (b) Beillard, A.; Bantreil, X.; Métro, T.-X.; Martinez, J.; Lamaty, F. A more sustainable and efficient access to IMes·HCl and IPr·HCl by ball-milling. *Green Chem.* **2018**, *20*, 964-968. DOI: 10.1039/C7GC03539J.

[124] (a) Wang, A.-E.; Xie, J.-H.; Wang, L.-X.; Zhou, Q.-L. Triaryl phosphine-functionalized *N*-heterocyclic carbene ligands for Heck reaction. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 259–266. DOI: 10.1016/j.tet.2004.10.049. (b) Yang, C.; Lee, H. M.; Nolan, S. P. Highly Efficient Heck Reactions of Aryl Bromides with n-Butyl Acrylate Mediated by a Palladium/ Phosphine−Imidazolium Salt System. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1511-1514. DOI: 10.1021/ol015827s.

[125] (a) Hadei, N.; Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. Room-Temperature Negishi Cross-Coupling of Unactivated Alkyl Bromides with Alkyl Organozinc Reagents Utilizing a Pd/ N-Heterocyclic Carbene Catalyst. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8503-8507. DOI: 10.1021/jo051304c. (b) Waltman, A. W.; Grubbs, R. H. A New Class of Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Complexes with Palladium. *Organometallics* **2004**, *23*, 3105-3107. DOI: 10.1021/om049727c. (c) Basauri-Molina, M.; Verhoeven, D. G. A.; Schaik, A. J. V.; Kleijn, H.; Gebbink, R. J. M. K. Ring-Closing and Cross-Metathesis with Artificial Metalloenzymes Created by Covalent Active Site-Directed Hybridization of a Lipase. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15676-15685. DOI: 10.1002/chem.201502381. (d) Clavier, H.; Coutable, L.; Toupet, L.; Guillemin, J.-C.; Mauduit, M. Design and synthesis of new bidentate alkoxy-NHC ligands for enantioselective copper-catalyzed conjugate addition. *J. Org. Chem.* **2005**, *690*, 5237-5254. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.04.027.

[126] Fürstner, A.; Alcarazo, M.; César, V.; Lehmann, C. W. Convenient, scalable and flexible method for the preparation of imidazolium salts with previously inaccessible substitution patterns. *Chem. Commun.* **2006**, 2176-2178. DOI: 10.1039/B604236H.

[127] Xia, Q.-H.; Ge, H.-Q.; Ye, C.-P.; Liu, Z.-M.; Su, K.-X. Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Asymmetric Epoxidation. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 5, 1603-1662. DOI: 10.1021/cr0406458.

[128] (a) Katsuki, T.; Sharpless, K. B. The first practical method for asymmetric epoxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974-5976. DOI: 10.1021/ja00538a077. (b) Johnson, R. A.; Sharpless, K. B. 3.2-Addition Reactions with Formation of Carbon–Oxygen Bonds: (ii) Asymmetric Methods of Epoxidation. *Comp. Org. Syn.* **1991**, *7*, 389-436. DOI: 10.1016/b978-0-08-052349-1.00196-7. (c) Katsuki, T.; Martin, V. Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols: the Katsuki–Sharpless Epoxidation Reaction. *Org. React.* **1996**, *48*, 1-299. DOI: 10.1002/0471264180.or048.01.

[129] (a) Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803. DOI: 10.1021/ja00163a052. (b) Linker, T. The Jacobsen–Katsuki Epoxidation and Its Controversial Mechanism. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2060-2062. DOI: 10.1002/anie.199720601.

[130] Mizuno, N.; Yamaguchi, K; Kamata, K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1944-1956. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.11.019.

[131] (a) Sheldon, R. A.; Van Doorn, J. A.; Schram, C. W. A.; De Jong, A. J. Metal-Catalyzed Epoxidation of olefins with Organic Hydroperoxides. II. The effect of Solvent and Hydroperoxide Structure. *J. Catal.* 1973, *31*, 438-443. DOI: 10.1016/0021-9517(73)90315-1. (b) Veiros, L. F.; Prazeres, A.; Costa, P. J.; Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Calhorda, M. J. Olefin epoxidation with *tert*-butyl hydroperoxide catalyzed by MoO_2X_2L complexes: a DFT mechanistic study. *Dalton Trans.* **2006**, 1383-1389. DOI: 10.1039/B515484G. (c) Chatterjee, D.; Basak, S.; Riahi, A.; Muzart, J. Asymmetric epoxidation of alkenes with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by a novel chiral complex of manganese(III) containing a sugar based tridentate Schiff-base ligand. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1345-1348. DOI: 10.1016/j.catcom.2006.11.024.

[132] (a) Ballester, M. Mechanisms of The Darzens and Related Condensations. C*hem. Rev.* **1955**, *55*, 283-300. DOI: 10.1021/cr50002a002. (b) Li, B.; Li, C. Darzens Reaction Rate Enhancement Using Aqueous Media Leading to a High Level of Kinetically Controlled Diastereoselective Synthesis of Steroidal Epoxyketones. *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 8271-8277. DOI: 10.1021/jo501500v.

[133] (a) Corey, E. J.; Chaykovsky, M. Dimethyloxosulfonium Methylide ($(CH_3)_2SOCH_2$) and Dimethylsulfonium Methylide ($(CH_3)_2SCH_2$). Formation and Application to Organic Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1353-1364. **DOI:** 10.1021/ja01084a034. ; (b) Piccinini, A.; Kavanagh, S. A.; Connon, P. B.; Connon, S. J. Catalytic (Asymmetric) Methylene Transfer to Aldehydes. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 608-611. DOI: 10.1021/ol902816w.

[134] Chandrasekhar, S.; Narasihmulu, C.; Jagadeshwar, V.; Reddy, K. V. The first Corey-Chaykovsky epoxidation and cyclopropanation in ionic liquids. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3629-3630. DOI: 10.1016/S0040-4039(03)00732-9.

[135] (a) Trost, B. M. Oxidation of C=C bonds. *Comprehensive Organic Synthesis* **1991**, *7*, 357-387. ISBN: 0-08-040598-3. ; (b) Bäckwall, J-E. Modern Oxidation Methods. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**. DOI: 10.1002/3527603689.

[136] Wang, Z. Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents. John Wiley & Sons, Inc., **2010**. DOI: 10.1002/9780470638859.conrr513.

[137] James, A. P.; Johnstone, R. A. W.; McCarron, M.; Sankey, J. P.; Trenbirth, B. 5-hydroperoxycarbonylphthalimide: a new reagent for epoxidation. *Chem. Commun.* **1998**, *3*, 429-430. DOI: 10.1039/A708179K.

[138] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Carlisle, T. K.; Swanson, A. K.; Noble R. D.; Gin, D. L. Cross-linked ionic resins and gels from epoxide-functionalized imidazolium ionic liquid monomers. *Polymer*. **2014**, *55*, 3305-3313. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.04.039.

[139] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Barton, J. A.; Gin, D. L.; Noble R. D. Effects of Monomer Structure on Curing Behavior, CO2 Solubility, and Gas Permeability of Ionic Liquid-Based Epoxy-Amine Resins and Ion-gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4396-4406. DOI: 10.1021/ie5035122.

[140] Williamson, A. XLV. Theory of Etherification. Phylogical Magazine, Structure and Properties of Condensed Matter. **1850**, *37*, 350-356. DOI: 10.1080/14786445008646627.

[141] Ouellette, R. J.; Rawn, J. D. 16- Ethers and Epoxides. *Organic Chemistry Study Guide.* **2015**, 277-297. DOI: 10.1016/B978-0-12-801889-7.00016-9.

[142] Bijsterbosch, J. W.; Das, A.; Kerkhof, F. P. J. M. Clean technology in the production of epichlorohydrin. *J. Cleaner Prod.* **1994**, *2*, 181-184. DOI: 10.1016/0959-6526(94)90041-8.

[143] Adam, W.; Curci, R.; Edwards, J. O. Dioxiranes: a new class of powerful oxidants. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 205-211. DOI: 10.1021/ar00162a002.

[144] (a) Murray, R. W.; Jeyaraman, R. Dioxiranes: synthesis and reactions of methyldioxiranes. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2847-2853. DOI: 10.1021/jo00216a007. (b) Murray, R. W. Chemistry of dioxiranes. 12. Dioxiranes. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187-1201. DOI: 10.1021/cr00095a013. (c) Adam, W.; Hadjarapoglou, L. Dioxiranes: Oxidation Chemistry Made Easy. In: Hermann W. A. (eds) Organic Peroxygen Chemistry. Topics in Current Chemistry, vol 164. Springer, Berlin? Heidelberg., **1993**. DOI: 10.1007/3-540-56252-4_24.

[145] Adam, W.; Bialas, J.; Hadjiarapoglou, L. A convenient Preparation of Acetone Solutions of Dimethyldioxirane. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2377. DOI: 10.1002/cber.19911241039.

[146] Mikula, H.; Svatunek, D.; Lumpi, D.; Glöcklhofer, F.; Hametner, C.; Fröhlich, J. Practical and Efficient Large-Scale Preparation of Dimethyldioxirane. *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 313-316. DOI: 10.1021/op300338q.

[147] Taber, D. F; DeMatteo, P. W.; Hassan, R. A. Simplified Preparation of Dimethyldioxirane (DMDO). *Org. Synth.* **2013**, *90*, 350-357. DOI: 10.15227/orgsyn.090.0350.

[148] Kazemnejadi, M.; Shakeri, A.; Nikookar, M.; Shademani, R.; Mohammadi, M. Selective and metal-free epoxidation of terminal alkenes by heterogeneous polydioxirane in mild conditions. Royal Society open science **2018**, *5*, 171541. DOI: 10.1098/rsos.171541.

[149] Dai, C.; Zhang, J.; Huang, C.; Lei, Z. Ionic Liquids in Selective Oxidation: Catalysts and Solvents. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6929-6983. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00030.

[150] (a) Tong, K.-H.; Wong, K.-Y.; Chan T. H. Manganese/Bicarbonate-Catalyzed Epoxidation of Lipophilic Alkenes with Hydrogen Peroxide in Ionic Liquids. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3423-3425. DOI: 10.1021/ol035163h. (b) Ho, K.-P.; Wong, K.-Y.; Chan, T. H. Indirect Catalytic Epoxidation with Hydrogen Peroxide Electrogenerated in Ionic Liquids. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6650-6658. DOI: 10.1016/j.tet.2005.12.075. (c) Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Hajian, R. Efficient Epoxidation of Alkenes with Sodium Periodate Catalyzed by Manganese Porphyrins in Ionic Liquid: Investigation of Catalyst Reusability. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1501-1503. DOI: 10.1016/j.inoche.2010.08.027.

[151] Gharnati, L.; Walter, O.; Arnold, U.; Döring, M. Guanidinium-based Phosphotungstates and Ionic Liquids as Catalysts and Solvents for the Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2756-2762. DOI: 10.1002/ejic.201100037.

[152] Zawadzki, P.; Matuszek, K.; Czardybon, W.; Chrobok, A. A Versatile Method of Epoxide Formation with the Support of Peroxy Ionic Liquids. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 5282-5286. DOI: 10.1039/C5NJ00644A.

[153] Ho, K.-P.; Wong, W.-L.; Lee, L. Y. S.; Lam, K.-M.; Chan, T. H.; Wong, K.-Y. Manganese Acetate in Pyrrolidinium Ionic Liquid as a Robust and Efficient Catalytic System for Epoxidation of Aliphatic Terminal Alkenes. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1970-1973. DOI: 10.1002/asia.201000109.

[154] (a) Herbert, M.; Galindo, A.; Montilla, F. Catalytic Epoxidation of Cyclooctene using Molybdenum(VI) Compounds and Urea-hydrogen Peroxide in the Ionic Liquid [bmim]PF_6. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 987-990. DOI: 10.1016/j.catcom.2006.10.008.

[155] Herbert, M.; Montilla, F.; Moyano, R.; Pastor, A.; Álvarez, E.; Galindo, A. Olefin Epoxidations in the Ionic Liquid [C_4mim][PF_6] Catalysed by Oxodiperoxomolybdenum Species in situ Generated from Molybdenum Trioxide and Urea-hydrogen Peroxide: The Synthesis and Molecular Structure of $[Mo(O)(O_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot H_2O$. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3929-3934. DOI: 10.1016/j.poly.2009.09.003.

[156] Herbert, M.; Álvarez, E.; Cole-Hamilton, D. J.; Montilla, F.; Galindo, A. Olefin Epoxidation by Hydrogen Peroxide Catalysed by Molybdenum Complexes in Ionic Liquids and Structural Characterisation of the Proposed Intermediate Dioxoperoxomolybdenum Species. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5933-5935. DOI: 10.1039/c0cc00462f.

[157] Liu, L.; Chen, C.; Hu, X.; Mohamood, T.; Ma, W.; Lin, J.; Zhao, J. A role of ionic liquid as an activator for efficient olefin epoxidation catalyzed by polyoxometalate. *New J. Chem.* **2008**, *32*, 283-289. DOI: 10.1039/B710444H.

[158] Zhang, S.; Zhao, G.; Gao, S.; Xi, Z.; Xu, J. Secondary alcohols oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by $[n\text{-}C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_3PW_{12}O_{40}$: Transform-and-retransform process between catalytic precursor and catalytic activity species. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *289*, 22-27. DOI: 10.1016/j.molcata.2008.04.004.

[159] Duncan, D. C.; Chambers, R. C.; Hecht, E.; Hill, C. L. Mechanism and Dynamics in the $H_3[PW_{12}O_{40}]$-Catalyzed Selective Epoxidation of Terminal Olefins by H_2O_2. Formation, Reactivity, and Stability of $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 681-691. DOI: 10.1021/ja00107a012.

[160] Li, H.; Hou, Z.; Qiao, Y.; Feng, B.; Hu, Y.; Wang, X.; Zhao, X. Peroxopolyoxometalate-based Room Temperature Ionic Liquid as a Self-separation Catalyst for Epoxidation of Olefins. *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 470-475. DOI: 10.1016/j.catcom.2009.11.025.

[161] Vafaeezadeh, M.; Hashemi, M. M. A Non-cyanide Route for Glutaric Acid Synthesis from Oxidation of Cyclopentene in the Ionic Liquid Media. *Process Saf. Environ. Prot.* **2016**, *100*, 203-207. DOI: 10.1016/j.psep.2016.01.011.

[162] (a) Wang, J.; Zou, Y.; Sun, Y.; Hemgesberg, M.; Schaffner, D.; Gao, H.; Song, X.; Zhang, W.; Jia, M.; Thiel, W. R. Electrostatic Immobilization of Phosphomolybdic Acid on Imidazolium-based Mesoporous Organosilicas for Catalytic Olefin Epoxidation. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 532-539. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60025-5. (b) Leng, Y.; Zhao, J.; Jiang, P.; Wang, J. Amphiphilic Porous Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Incorporated Polyoxometalate-paired Polymeric Hybrids: Interfacial Catalysts for Epoxidation Reactions. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 17709-17715. DOI: 10.1039/c4ra16956e. (c) Zhao, J.; Leng, Y.; Jiang, P.; Wang, J.; Zhang, C. POSS-derived Mesoporous

Ionic Copolymer−polyoxometalate Catalysts with a Surfactant Function for Epoxidation Reactions. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 1022-1028. DOI: 10.1039/C5NJ01541C. (d) Chen, C.; Yuan, H.; Wang, H.; Yao, Y.; Ma, W.; Chen, J.; Hou, Z. Highly Efficient Epoxidation of Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Peroxoniobate-based Ionic Liquids. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3354-3364. DOI: 10.1021/acscatal.6b00786. (e) Hajian, R.; Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Khosropour, A. R. Olefin Epoxidation with tert-BuOOH Catalyzed by Vanadium Polyoxometalate Immobilized on Ionic Liquid-Modified MCM-41. *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 4134−4144. DOI: 10.1080/00958972.2011.636038. (f) Doherty, S.; Knight, J. G.; Ellison, J. R.; Weekes, D.; Harrington, R. W.; Hardacre, C.; Manyar, H. An Efficient Recyclable Peroxometalate-based Polymer-immobilised Ionic Liquid Phase (PIILP) Catalyst for Hydrogen Peroxide-mediated Oxidation. *Green Chem.* **2012**, *14*, 925-929. DOI: 10.1039/c2gc16679h. (g) Yuan, C.; Huang, Z.; Chen, J. Basic Ionic Liquid Supported on Mesoporous SBA-15: An Efficient Heterogeneous Catalyst for Epoxidation of Olefins with H2O2 as Oxidant. *Catal. Commun*. **2012**, *24*, 56-60. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.03.003. (h) Goldani, M. T.; Mohammadi, A.; Sandaroos, R. Green Oxidation of Alkenes in Ionic Liquid Solvent by Hydrogen Peroxide over High Performance Fe(III) Schiff base Complexes Immobilized on MCM-41. *J. Chem. Sci.* **2014**, *126*, 801-805. DOI: 10.1007/s12039-014-0619-7. (i) Hua, L.; Chen, J.; Chen, C.; Zhu, W.; Yu, Y.; Zhang, R.; Guo, L.; Song, B.; Gan, H.; Hou, Z. Immobilization of Polyoxometalatebased Ionic Liquid on Carboxymethyl Cellulose for Epoxidation of Olefins. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 3953-3959. DOI: 10.1039/c4nj00270a.

[163] Nezhad, E. R.; Sajjadifar, S.; Heidarizadeh, F.; Karimian, S. Task specific ionic liquid as solvent, catalyst and reagent for regioselective ring opening of epoxides in water. *Arab. J. Chem.* **2015**. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.12.037.

[164] (a) Sun, J.; Fujita, S.-I.; Arai, M. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3490-3497. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2005.02.011. (b) Sun, J.; Wang, L.; Zhang, S.; Li, Z.; Zhang, X.; Dai, W.; Mori, R. $ZnCl_2$/phosphonium halide: An efficient Lewis acid/base catalyst for the synthesis of cyclic carbonate. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *256*, 295-300. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.05.004.

[165] Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Fanizzi, A. Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2561-2563. DOI: 10.1021/ol026189w.

[166] Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K.; Ikushima, Y. A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO_2–ionic liquid system. *Chem. Commun.* **2003**, *0*, 896-897. DOI: 10.1039/B212823C.

[167] Yoshino, H.; Nomura, K.; Matsubara, S.; Oshima, K.; Matsumoto, K.; Hagiwara, R.; Ito, Y. A mild ring opening fluorination of epoxide with ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazorium oligo hydrogenfluoride (EMIMF$(HF)_{2.3}$). *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1127-1129. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2004.02.002.

[168] Ranu, B. C.; Banerjee, S. Ionic Liquid as Reagent. A Green Procedure for the Regioselective Conversion of Epoxides to *Vicinal*-Halohydrins Using [AcMIm]X under Catalyst- and Solvent-Free Conditions. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4517-4519. DOI: 10.1021/jo0500885.

[169] Kim, C.; Traylor, T. G.; Perrin, C. L. MCPBA Epoxidation of Alkenes: Reinvestigation of Correlation between Rate and Ionization Potential. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9513-9516. DOI**:** 10.1021/ja981531e.

[170] Lipshutz, B. H.; Ghorai, S.; Leong, W. W. Y. Deprotection of Homoallyl (^{h}Allyl) Derivatives of Phenols, Alcohols, Acids, and Amines. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2854-2857. DOI: 10.1021/jo900012z.

[171] (a) Leadbeater, N. E.; Torenius, H. M.; Tye, H. Microwave-Promoted Organic Synthesis Using Ionic Liquids: A Mini Review. *Comb. Chem. High Throughput Screen.* **2004**, *7*, 511-528. DOI: 10.2174/1386207043328562. (b) Milen, M.; Grün, A.; Balint, E.; Dancso, A.; Keglevich, G. Solid–Liquid Phase Alkylation of *N*-Heterocycles: Microwave-Assisted Synthesis as an Environmentally Friendly Alternative. *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 2291-2301. DOI: 10.1080/00397910903226166. (c) Martínez-Palou, R. Microwave-assisted synthesis using ionic liquids. *Mol Divers* **2010**, *14*, 3-25. DOI 10.1007/s11030-009-9159-3.

[172] Wilkes, J. S.; Levisky, J.A.; Wilson, R. A.; Hussey, C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263-1264. DOI: 10.1021/ic00133a078.

[173] Takao, K.; Takao, S. Efficient and Versatile Anion Metathesis Reaction for Ionic Liquid Preparation by Using Conjugate Acid and Ortho Ester. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 974-981. DOI: 10.1246/bcsj.20140150.

[174] Aldrich Chemical Company, Inc. MCPBA (m-Chloroperoxybenzoic Acid) Technical Bulletin AL-116.

[175] Ogihara, W.; Washiro, S.; Nakajima, H.; Ohno, H. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2614-2619. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.07.043.

[176] Cuadrado-Prado, S.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Segade, L.; Franjo, C.; Cabeza, O. Experimental measurement of the hygroscopic grade on eight imidazolium based ionic liquids*. Fluid Phase Equilibria* **2009**, *278*, 36-40. DOI: 10.1016/j.fluid.2008.12.008.

[177] (a) Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1629-1648. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007. (b) Qian, W.; Texter, J.; Yan, F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1124-1159. DOI: 10.1039/c6cs00620e.

[178] Obadia, M. M.; Drockenmuller, E. Poly(1,2,3-triazolium)s: a new class of functional polymer electrolytes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2433-2450. DOI: 10.1039/C5CC09861K.

[179] Graf, F.; Hupfer, L. Preparation of 1-substituted imidazoles. US 4450277 A, May 22, **1984**.

[180] Yang, M.; Stappert, K.; Mudring, A-V. Bis-cationic ionic liquid crystals. *J. mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 458-473. DOI: 10.1039/c3tc31368a.

[181] (a) Kim, C.; Traylor, T. G.; Perrin, C. L. MCPBA Epoxidation of Alkenes: Reinvestigation of Correlation between Rate and Ionization Potential. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9513-9516. DOI: 10.1021/ja981531e. (b) Jana, N. K.; Verkade, J. G. Phase-Vanishing Methodology for Efficient Bromination, Alkylation, Epoxidation, and Oxidation Reactions of Organic Substrates. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3787-3790. DOI: 10.1021/ol035391b.

[182] Chardin, C.; Rouden, J.; Livi, S.; Baudoux, J. Dimethyldioxirane (DMDO) as a valuable oxidant for the synthesis of polyfunctional aromatic imidazolium monomers bearing epoxides. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5054-5059. DOI: 10.1039/C7GC02372C.

[183] Murray, R. W.; Lyanar, K. Olefin Epoxidations Using the Dicyclohexylcarbodiimide−H_2O_2 System. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1730-1731. DOI: 10.1021/jo9719160.

[184] Guerrero, C. A.; Sorensen, E. J. Concise, Stereocontrolled Synthesis of the Citrinadin B Core Architecture. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5164-5167. DOI: 10.1021/ol2020362.

[185] Krannich, M.; Heym, F.; Jess, A. Characterization of Six Hygroscopic Ionic Liquids with Regard to Their Suitability for Gas Dehydration: Density, Viscosity, Thermal and Oxidative Stability, Vapor Pressure, Diffusion Coefficient, and Activity Coefficient of Water. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 1162-1176. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00806.

[186] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Barton, J. A.; Gin, D. L.; Noble R. D. Effects of Monomer Structure on Curing Behavior, CO2 Solubility, and Gas Permeability of Ionic Liquid-Based Epoxy-Amine Resins and Ion-gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4396−4406. DOI: 10.1021/ie5035122.

[187] Chardin, C.; Rouden, J.; Livi, S.; Baudoux, J. 3-[2-(Oxiran-2-yl)ethyl]-1-{4-[(2-oxiran-2-yl)ethoxy]benzyl}imidazolium bis(Trifluoromethane)sulfonimide. *Molbank* **2018**, *2018*, M974. DOI: 10.3390/M974.

[188] Bigi, M. A.; White, M. C. Terminal Olefins to Linear α,β-Unsaturated Ketones: Pd(II)/Hypervalent Iodine Co-catalyzed Wacker Oxidation–Dehydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7831-7834. DOI: 10.1021/ja402651q.

[189] Liu, R.; Lu, Z.-H.; Hu, X.-H.; Li, J.-L.; Yang, X.-J. Monocarboxylation and Intramolecular Coupling of Butenylated Arenes via Palladium-Catalyzed C-H Activation Process. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1489-1492. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b003376.

[190] Yu, Z. N.; Tu, H. L.; Wan, X. H.; Chen, X. F.; Zhou, Q. F. Synthesis and Properties of Liquid Crystalline 4,4″-Dialkoxy-2″-Methyl-P-Terphenyls. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *391*, 41-55. DOI: 10.1080/15421400390193567.

[191] Weng S.-S.; Ke, C.-S.; Chen, F.-K.; Lyu, Y.-F; Lin, G.-Y. Transesterification catalyzed by iron(III) β-diketonate species. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1640-1648. DOI: 10.1016/j.tet.2011.01.009.

[192] Cahiez, G.; Gager, O.; Moyeux, A.; Delacroix, T. Efficient Procedures to Prepare Primary and Secondary Alkyl Halides from Alkanols *via* the Corresponding Sulfonates under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1519-1528. DOI: 10.1002/adsc.201100736.

[193] Lee, H. M.; Lu, C. Y.; Chen, C. Y.; Chen, W. L.; Lin, H. C.; Chiu, P. L.; Cheng, P. Y. Palladium complexes with ethylene-bridged bis(N-heterocyclic carbene) for C-C coupling reactions. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5807-5825. DOI: 10.1016/j.tet.2004.04.070.

[194] Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954-964. DOI : 10.1021/je034261a.

[195] Zhang, Y.; Patel, S.; Mainolfi, N. Copper-catalyzed decarboxylative C–N coupling for N-arylation. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3196-3199. DOI: 10.1039/C2SC20606D.

[196] Chen, L.; Ju, L.; Bustin, K. A.; Hoover, J. M. Copper-catalyzed oxidative decarboxylative C-H arylation of benzoxazoles with 2-nitrobenzoic acids. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15059-15062. DOI: 10.1039/c5cc06645j.

[197] Zhou, J.; Hu, P.; Zhang, M.; Huang, S.; Wang, M.; Su, W. A Versatile Catalyst for Intermolecular Direct Arylation of Indoles with Benzoic Acids as Arylating Reagents. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5876-5881. DOI: 10.1002/chem.201000529.

[198] Patra, T.; Nandi, S.; Sahoo, S. K.; Maiti, D. Copper mediated decarboxylative direct C–H arylation of heteroarenes with benzoic acids. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1432-1435. DOI: 10.1039/C5CC08367B.

[199] Perry, G. J. P.; Quibell, J. M.; Panigrahi, A.; Larrosa, I. Transition-Metal-Free Decarboxylative Iodination: New Routes for Decarboxylative Oxidative Cross-Couplings. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11527-11536. DOI: 10.1021/jacs.7b05155.

[200] Fu, Z.; Li, Z.; Song, Y.; Yang, R.; Liu, Y.; Cai, H. Decarboxylative Halogenation and Cyanation of Electron-Deficient Aryl Carboxylic Acids via Cu Mediator as Well as Electron-Rich Ones through Pd Catalyst under Aerobic Conditions. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2794-2803. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02873.

[201] Kubo, T.; Katoh, C.; Yamada, K.; Okano, K.; Tokuyama, H.; Fukuyama, T. A mild inter- and intramolecular amination of aryl halides with a combination of CuI and CsOAc. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11230-11236. DOI: 10.1016/j.tet.2008.09.042.

[202] (a) Schiller, J.; Alegre-Requena, J. V.; Marqués-Lopez, E.; Herrera, R. P.; Casanovas, J.; Aleman, C.; Diaz, D. D. Self-assembled fibrillar networks of a multifaceted chiral squaramide: supramolecular multistimuli-responsive alcogels. *Soft Matter* **2016**, *12*, 4361-4374. DOI: 10.1039/c5sm02997j. (b) Prohens, R.; Portell, A.; Font-Bardia, M.; Bauza, A.; Frontera, A. A combined crystallographic and theoretical study of weak intermolecular interactions in crystalline squaric acid esters and amides. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 3071-3077. DOI: 10.1039/C7CE00556C. (c) Prohens, R.; Portell, A.; Puigjaner, C.; Barbas, R.; Alcobé, X.; Font-Bardia, M.; Tomas, S. Cooperative induction in double H-bonding donor/acceptor compounds: Chains *vs*. ribbons. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5745-5748. DOI: 10.1039/c2ce25576f. (d) Soberats, B.; Martinez, L.; Sanna, E.; Sampedro, A.; Rotger, C.; Costa, A. Janus-Like Squaramide-Based Hosts: Dual Mode of binding and Conformational Transitions Driven by Ion-Pair Recognition. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7533-7542.

[203] Obadia, M. M.; Drockenmuller, E. Poly(1,2,3-triazolium)s: a neuw class of functional polymer electrolytes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2433-2450. DOI: 10.1039/C5CC09861K.

[204] (a) Ricks-Laskoski, H. L.; Snow, A. W. Synthesis and Electric Field Actuation of an Ionic Liquid Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12402-12403. DOI: 10.1021/ja064264i. (b) Ohno, H.; Yoshizawa, M.; Ogihara, W. Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 255-261. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.091. (c) Ohno, H.; Ito, K. Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 751-752. DOI: 10.1246/cl.1998.751.

[205] (a) Juger, J.; Meyer, F.; Vidal, F.; Chevrot, C.; Teyssié, D. Synthesis, polymerization and conducting properties of an ionic liquid-type anionic monomer. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 128-131. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.10.096. (b) Narita, A.; Shibayama, W.; Matsumi, N.; Ohno, H. Novel ion conductive matrix via dehydrocoupling polymerization of imidazolium-type ionic liquid and lithium 9-borabicyclo[3,3,1]nonane hydride. *Polym. Bull* **2006**, *57*, 109-114. DOI: 10.1007/s00289-006-0527-1.

[206] Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168-1178. DOI: 10.1021/ic951325x.

[207] (a) Ito, K.; Nishina, N.; Ohno, H. Enhanced ion conduction in imidazolium-type molten salts. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1295-1298. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00335-7. (b) Marcilla, R.; Blazquez, J. A.; Fernandez, R.; Grande, H.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D. Synthesis of novel polycations using the chemistry of ionic liquids. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 299-304. DOI: 10.1002/macp.200400411. (c) Li, M.; Yang, L.; Fang, S.; Dong, S. Novel polymeric ionic liquid membranes as solid polymer electrolytes with high ionic conductivity at moderate temperature. *J. Membr. Sci.* **2011**, *366*, 245-250. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.10.004.

[208] Hunley, M. T.; England, J. P.; Long, T. E. Influence of Counteranion on the Thermal and Solution Behavior of Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-Based Polyelectrolytes. *Macromolecules.* **2010**, *43*, 9998-10005. DOI: 10.1021/ma1017499.

[209] Vygodskii, Y. S.; Mel'nik, O. A.; Shaplov, A. S.; Lozinskaya, E. I.; Malyshkina, I. A.; Gavrilova, N. D. Synthesis and ionic conductivity of plymer ionic liquids. *Polym. Sci. Ser. A* **2007**, *49*, 256-261. DOI: 10.1134/S0965545X07030042.

[210] (a) Ohno, H. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. New York, Wiley, **2005**. ISBN: 978-0-471-76252-2. (b) Shaplov, S.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D. Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly (ionic liquid)s. *Electrochim. Acta* **2015**, *175*, 18-34. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.038.

[211] (a) Ohno, H. Design of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids. *Macromol. Symp.* **2007**, *249-250*, 551-556. DOI: 10.1002/masy.200750435. (b) Kohno, Y.; Saita, S.; Men, Y.; Yuan, J.; Ohno, H. Thermoresponsive polyelectrolytes derived from ionic liquids. *Polym. Chem.* **2015**, ***6***, 2163-2178. DOI: 10.1039/C4PY01665C.

[212] (a) Kohno, Y.; Ohno, H. Key Factors to Prepare Polyelectrolytes Showing Temperature-Sensitive Lower Critical Solution Temperature-type Phase Transitions in Water. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 91-94. DOI: 10.1071/CH11378. (b) Kohno, Y.; Deguchi, Y.; Ohno, H. Ionic liquid-derived charged polymers to show highly thermoresponsive LCST-type transition with water at desired temperatures. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11883-11885. DOI: 10.1039/C2CC36913C.

[213] (a) Shaplov, A. S.; Vlasov, P. S.; Armand, M.; Lozinskaya, E. I.; Ponkratov, D. O.; Malyshkina, I. A.; Vidal, F.; Okatova, O. V.; Pavlov, G. M.; Wandrey, C.; Godovikov, I. A.; Vygodskii, Y. S. Design and synthesis of new anionic "polymeric ionic liquids" with high charge delocalization. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2609-2618. DOI: 10.1039/C1PY00282A. (b) Shaplov, A. S.; Ponkratov, D. O.; Vlasov, P. S.; Lozinskaya, E. I.; Komarova, L. I.; Malyshkina, I. A.; Vidal, F.; Nguyen, G. T. M.; Armand, M.; Wandrey, C.; Vygodskii, Y. S. Synthesis and properties of polymeric analogs of ionic liquids. *Polym. Sci. Ser. B* **2013**, *55*, 122-138. DOI: 10.1134/S1560090413030044.

[214] (a) Han, H.-B.; Liu, K.; Feng, S.-W.; Zhou, S.-S.; Feng, W.-F.; Nie, J.; Li, H.; Huang, X.-J.; Matsumoto, H.; Armand, M.; Zhou, Z.-B. Ionic liquid electrolytes based on multi-methoxyethyl substituted ammoniums and perfluorinated sulfonimides: Preparation, characterization, and properties. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7134-7144. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.06.063. (b) Han, H.-B.; Nie, J.;

Liu, K.; Li, W.-K.; Feng, W.-F.; Armand, M.; Matsumoto, H.; Zhou, Z.-B. Ionic liquids and plastic crystals based on tertiary sulfonium and bis(fluorosulfonyl)imide. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1221-1226. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.10.019.

[215] (a) Matsumoto, H.; Terasawa, N.; Umecky, T.; Tsuzuki, S.; Sakaebe, H.; Asaka, K.; Tatsumi, K. Low Melting and Electrochemically Stable Ionic Liquids Based on Asymmetric Fluorosulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)amide. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1020-1021. DOI: 10.1246/cl.2008.1020. (b) Umecky, T.; Saito, Y.; Matsumoto, H. Direct Measurements of Ionic Mobility of Ionic Liquids Using the Electric Field Applying Pulsed Gradient Spin−Echo NMR. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 8466-8468. DOI: 10.1021/jp9043946. (c) Umecky, T.; Saito, Y.; Tsuzuki, S.; Matsumoto, H. Influence of Anion Structure on Transport Properties of Perfluorosulfonylamide Ionic Liquids. *ECS Trans.* **2009**, *16*, 39-51. DOI: 10.1149/1.3159306. (d) Matsumoto, H.; Umecky, T.; Tsuzuki, S. New Ionic Liquids Containing Fluorosulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)amide and 5-Phosphoniaspiro[4.4]nonan**.** *ECS Trans.* **2010**, *33*, 35-40. DOI: 10.1149/1.3484759. (e) Matsumoto, H.; Terasawa, N.; Tsuzuki, S.; Sakaebe, H. Charge and Discharge Property of Li/$LiCoO_2$ Cell Using Ionic Liquids Composed of N,N-Diethyl-N-Methyl-N-(2-Methoxyethyl)Ammonium and Fluorosulfonyl (Trifluoromethylsulfonyl) Amide. *ECS Trans.* **2011**, *33*, 37-42. DOI: 10.1149/1.3563088. (f) Reiter, J.; Jeremias, S.; Paillard, E.; Winter, M.; Passerini, S. Fluorosulfonyl-(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids with enhanced asymmetry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2565–2571. DOI: 10.1039/C2CP43066E. (g) Kühnel, R-S.; Reiter, J.; Jeong, S.; Passerini, S.; Balducci, A. Anodic stability of aluminum current collectors in an ionic liquid based on the (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide anion and its implication on high voltage supercapacitors. *Electrochem. Commun.* **2014**, *38*, 117-119. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.11.014. (h) Meister, P.; Siozios, V.; Reiter, J.; Klamor, S.; Rothermel, S.; Fromm, O.; Meyer, H-W.; Winter, M.; Placke, T. Dual-Ion Cells based on the Electrochemical Intercalation of Asymmetric Fluorosulfonyl-(trifluoromethanesulfonyl) imide Anions into Graphite. *Electrochim. Acta* **2014**, *130*, 625-633. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.03.070.

[216] Liu, K.; Zhou, Y.-X.; Han, H.-B.; Zhou, S.-S.; Feng, W.-F.; Nie, J.; Li, H.; Huang, X.-J.; Armand, M.; Zhou, Z.-B. Ionic liquids based on (fluorosulfonyl)(pentafluoroethanesulfonyl)imide with various oniums. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7145-7151. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.06.085.

[217] Liu, C.; Xu, F.; Feng, S.; Zheng, L.; Zhang, H.; Feng, W.; Huang, X.; Armand, M.; Nie, J.; Zhou, Z. New hydrophobic ionic liquids based on (fluorosulfonyl)(polyfluorooxaalkanesulfonyl)imides with various oniums. *Electrochim. Acta* **2013**, *99*, 262-272. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.095.

[218] (a) Qun, C. Method for preparing bis(fluorosulfonyl)imide onium salt. WO2015149502A1, **2015**. (b) Poshusta, J. C.; Tracy, R. Process for producing hydrogen bis(fluorosulfonyl)imide. US20170183230A1, **2017**.

[219] (a) Appel, R.; Becke-Goehring, M.; Eisenhauer, G.; Hartenstein, J. Imidobisschwefelsäurechlorid. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 625-626. DOI: 10.1002/cber.19620950307. (b) Xu, K.; Angell, C. A. Effect of N-substituents on protonation chemistry of trichlorophosphazenes. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 16-23. DOI: 10.1016/S0020-1693(99)00385-0.

[220] Becke-Goehring, M.; Fluck, E.; Failli, A.; Moeller, T. Imidodisulfuric Acid Chloride. *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 105-107. DOI: 10.1002/9780470132395.ch27.

[221] Beran, M.; Příhoda, J. A New Method of the Preparation of Imido-bis(sulfuric acid) Dihalogenide, (F, Cl), and the Potassium Salt of Imido-bis(sulfuric acid) Difluoride. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 55-59. DOI: 10.1002/zaac.200400325.

[222] Hammami, A.; Marsan, B. Process for preparing sulfonylimides and derivatives thereof. US 2007/0043231 A1, Transfert Plus, S.E.C, **2007**.

[223] (a) Appel, R.; Eisenhauer, G. Die Synthese des Imidobisschwefelsäurefluorids, $HN(SO_2F)_2$. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 246-248. DOI: 10.1002/cber.19620950139. (b) Ruff, J. K. The Imidodisulfuryl Fluoride Ion. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1446-1449. **DOI:** 10.1021/ic50032a019.

[224] Ruff, J. K.; Lustig, M.; Pavlath, A. E.; Guertin, J. P. Imidodisulfuryl Fluoride, Cesium Imidodisulfuryl Fluoride, and Fluoroimidodisulfuryl Fluoride: [Imidobis(Sulfuryl Fluoride), Cesium Imidobis(Sulfuryl Fluoride), and Fluoroirnidobis(Sulfuryl Fluoride)]. *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 138-143. DOI: 10.1002/9780470132425.ch29.

[225] (a) Hiemisch, O.; Henschel, D.; Blaschette, A.; Jones, P. G. Polysulfonylamine. LXXVII. Synthese neuer Triorganoelement(IV)-di(fluorsulfonyl)amide $R_3EN(SO_2F)_2$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) und Kristallstrukturen von $Me_3PbN(SO_2F)_2$ und $CsN(SO_2F)_2$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 324-332. DOI: 10.1002/zaac.19976230152. (b) Krumm, B.; Vij, A.; Kirchmeier, R. L.; Shreeve, J. M. Synthesis of Poly- and the First Perfluoroalkyl-$N(SO_2F)_2$ Derivatives: Improved Methods for the Preparation of $XN(SO_2F)_2$ (X = H, Cl) and Single-Crystal Diffraction Studies of $HN(SO_2Cl)_2$, $HN(SO_2F)_2$, and $CF_3CH_2N(SO_2F)_2$. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6295-6303. DOI: 10.1021/ic9800031.

[226] Appel, R.; Rittersbacher, H. Über die Reaktion von Sulfuryl-di-isocyanat mit Halogeno-schwefelsäuren. Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Fluorsulfonylisocyanat und Imido-bis-schwefelsäurefluorid. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 849–851. DOI: 10.1002/cber.19640970330.

[227] Ruff, J. K. Chemistry of trichlorophosphazosulfuryl chloride. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 2108-2110. DOI: 10.1021/ic50057a040.

[228] Singh, R. P.; Martin, J. L.; Poshusta, J. C. Synthesis of bis(fluorosulfonyl)imide. US 8377406B1, Boulder Ionics Corporation, **2013**.

[229] Michot, C. Sulphonyl-1,2,4-triazole salts. US7919629B2, **2011**.

[230] Poshusta, J. C.; Martin, J. L.; Singh, R. P. Synthesis of hydrogen bis(fluorosulfonyl)imide. US8722005B1, **2014**.

[231] (a) Liu, Y.; Zhou, S.; Han, H.; Li, H.; Nie, J.; Zhou, Z.; Chen, L.; Huang, X. Molten salt electrolyte based on alkali bis(fluorosulfonyl)imides for lithium batteries. *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 524-529. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.044. (b) Philippe, B.; Dedryvère, R.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K. Improved Performances of Nanosilicon Electrodes Using the Salt LiFSI: A Photoelectron Spectroscopy Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9829-9842. DOI: 10.1021/ja403082s. (c) Tominaga, Y.; Yamazaki, K. Fast Li-ion conduction in poly(ethylene carbonate)-based electrolytes and composites filled with TiO_2 nanoparticles. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4448-4450. DOI: 10.1039/C3CC49588D.

[232] Roesky, V. H. W.; Giere, H. H. Darstellung von N-Trifluormethansulfonyl-sulfonylfluoridamid und einige Reaktionen. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 171-175 DOI: 10.1016/0020-1650(71)80146-0.

[233] Howells, R. D.; Lamanna, W. M.; Fanta, A. D.; Waddell, J. Preparation of bis (fluoroalkylenesulfonyl) imides and (fluoroalkysulfony) (fluorosulfonyl) imides. US5874616A, Minnesota Mining and Manufacturing Company, **1999**.

[234] Han, H.-B.; Zhou, Y.-X.; Liu, K.; Nie, J.; Huang, X.-J.; Armand, M.; Zhou, Z.-B. Efficient Preparation of (Fluorosulfonyl)(pentafluoroethanesulfonyl)imide and Its Alkali Salts**.** *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 472-474. DOI: 10.1246/cl.2010.472.

[235] Xu, K.; Day, N. D.; Angell, C. A. A new protonation chemistry of phosphazenes and the formation of bis(sulfonyl)imides. *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 261-264. DOI: 10.1016/S1387-7003(99)00060-X.

[236] Okumura, Y.; Takei, K.; Sato, S.; Sato, Y. SULFONYLIMIDE SALT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME. WO 2009123328, Nippon Shokubai Co., Ltd., **2009**.

[237] Pevere, V.; Marx, E.; Gilbert, L. Procédé de synthèse de perfluorosulfonamides, de perfluorosulfonimides et de leurs sels, ainsi qu'un réactif de sulfonylation. WO1998052886A1, Rhodia Chimie, **1998**.

[238] Benefice-Malouet, S.; Blancou, H.; Teissedre, R.; Commeyras, A. Mise au point d'un procédé de préparation catalytique de perfluoroalkyl sulfonamide par addition d'éthylamine à un chlorure d'acide perfluoroalcane sulfonique. *J. Fluorine Chem.* **1986**, *31*, 319-332. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)81434-7.

[239] Beran, M.; Příhoda, J.; Taraba, J. A new route to the syntheses of N-(fluorosulfuryl)sulfonamide salts: Crystal structure of Ph_4P^+ $[CF_3SO_2NSO_2F]^-$. *Polyhedron* **2010**, *29*, 991-994. DOI: 10.1016/j.poly.2009.11.024.

[240] (a) Jha, T.; Basu, S.; Halder, A. K.; Adhikari, N.; Samanta, S. Possible anticancer agents: synthesis, pharmacological activity, and molecular modeling studies on some 5-*N*-Substituted-2-*N*-(substituted benzenesulphonyl)-L(+)Glutamines. *Med. Chem. Res.* **2017**, *26*, 1437-1458. DOI 10.1007/s00044-017-1858-1. (b) Samanta, S.; Srikanth, K.; Banerjee, S.; Debnath, B.; Gayen, S.; Jha, T. 5-*N*-Substituted-2-(substituted benzenesulphonyl) glutamines as antitumor agents. Part II: Synthesis, biological activity and QSAR study. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 1413-1423. DOI: 10.1016/j.bmc.2004.01.006.

[241] (a) Guo, X.; Yang, Q.; Xu, J.; Zhang, L.; Chu, H.; Yu, P.; Zhu, Y.; Wei, J.; Chen, W.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Sun, H.; Tang, Y.; You, Q. Design and bio-evaluation of indole derivatives as potent Kv1.5 inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 6466-6476. DOI: 10.1016/j.bmc.2013.08.041. (b) Li, Y.-L.; Qi, X.-Y.; Jiang, H.; Deng, X.-D.; Dong, Y.-P.; Ding, T.-B.; Zhou, L.; Mena, P.; Chu, Y.; Wang, R.-X.; Jiang, X.-C.; Ye, D.-Y. Discovery, synthesis and biological evaluation of 2-(4-(*N*-phenethylsulfamoyl)phenoxy)acetamides (SAPAs) as novel sphingomyelin synthase 1 inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 6173-6184. DOI: 10.1016/j.bmc.2015.07.060.

[242] Zürcher, M.; Hof, F.; Barandun, L.; Schütz, A.; Schweizer, W. B.; Meyer, S.; Bur, D.; Diederich, F. Synthesis of *exo*-3-Amino-7-azabicyclo[2.2.1]heptanes as a Class of Malarial Aspartic Protease Inhibitors: Exploration of Two Binding Pockets. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1707-1719. DOI: 10.1002/ejoc.200801184.

[243] Morizur, V. Olivero, S.; Desmurs, J. R.; Philippe Knauth, P.; Dunach, E. Novel lithium and sodium salts of sulfonamides and bis(sulfonyl)imides: synthesis and electrical conductivity. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 6193-6197. DOI: 10.1039/c4nj01191k.

[244] Liu, P.; Du, Y.; Song, L.; Shen, J.; Li, Q. Novel, potent, selective and cellular active ABC type PTP1B inhibitors containing (methanesulfonyl-phenyl-amino)-acetic acid methyl ester phosphotyrosine mimetic. *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 7079-7088. DOI: 10.1016/j.bmc.2015.09.024.

[245] Adams, R.; Marvel, C. S.; Clarke, H. T.; Babcock, G. S.; Murray, T. F. BENZENESULFONYL CHLORIDE. *Org. Synth.* **1921**, *1*, 21. DOI: 10.15227/orgsyn.001.0021.

[246] Ford, L. A.; Desmarteau, D. D.; Smith Jr., D. W. Perfluorocyclobutyl (PFCB) aromatic polyethers: Synthesis and characterization of new sulfonimide containing monomers and fluoropolymers. *J. Fluor. Chem.* **2005**, *126*, 653-660. DOI:10.1016/j.jfluchem.2005.02.007.

[247] Veisi, H.; Ghorbani-Vaghei, R.; Hemmati, S.; Mahmoodi, J. Convenient One-Pot Synthesis of Sulfonamides and Sulfonyl Azides from Thiols Using *N*-Chlorosuccinimide. *Synlett* **2011**, *16*, 2315-2320. DOI: 10.1055/s-0030-1261232.

[248] Veisi, H. Convenient One-Pot Synthesis of Sulfonamides from Thiols and Disulfides Using 1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin (DCH). *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012,** *33,* 383-386. DOI: 10.5012/bkcs.2012.33.2.383.

[249] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Soheilizad, M. A Novel, Practical Synthesis of Sulfonyl Chlorides from Thiol and Disulfide Derivatives. *Synlett* **2009***,* 17, 2773-2776. DOI: 10.1055/s-0029-1217989.

[250] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Khaledian, D. Synthesis of sulfonyl chlorides and thiosulfonates from H_2O_2-$TiCl_4$. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53,* 354-358. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.11.052.

[251] Bahrami, K.; Khodaei, M. M.; Soheilizad, M. Direct Conversion of Thiols to Sulfonyl Chlorides and Sulfonamides. *J. Org. Chem.* **2009***, 74,* 9287-9291. **DOI:** 10.1021/jo901924m.

[252] Wright, S. W.; Hallstrom, K. N. A Convenient Preparation of Heteroaryl Sulfonamides and Sulfonyl Fluorides from Heteroaryl Thiols. *J. Org. Chem.* **2006***, 71,* 1080-1084. **DOI:** 10.1021/jo052164+.

[253] Madabhushi, S.; Jillella, R.; Sriramoju, V.; Singh, R. Oxyhalogenation of thiols and disulfides into sulfonyl chlorides/bromides using oxone-KX (X = Cl or Br) in water. *Green Chem.* **2014**, *16,* 3125-3131. DOI: 10.1039/C4GC00246F.

[254] Okada, T.; Matsumuro, H.; Iwai, T.; Kitagawa, S.; Yamazaki, K.; Akiyama, T.; Asawa, T.; Sugiyama, Y.; Kimura, Y.; Kirihara, M. An Efficient Method for the Preparation of Sulfonyl Chlorides: Reaction of Disulfides or Thiols with Sodium Hypochlorite Pentahydrate ($NaOCl{\cdot}5H_2O$) Crystals. *Chem. Lett.* **2015**, *44,* 185-187. DOI: 10.1246/cl.140899.

[255] Massah, A. R.; Sayadi, S.; Ebrahimi, S. A green, mild and efficient one-pot method for the synthesis of sulfonamides from thiols and disulfides in water. *RSC Adv.* **2012**, *2,* 6606-6616. DOI: 10.1039/C2RA20418E.

[256] Pu, Y.-M.; Christesen, A.; Ku, Y.-Y. A simple and highly effective oxidative chlorination protocol for the preparation of arenesulfonyl chlorides. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51,* 418-421. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.11.047.

[257] Lezina, O. M.; Rubtsova, S. A.; Kuchin, A. V. New synthesis of alkane- and arylsulfonyl chlorides by oxidation of thiols and disulfides with chlorine dioxide. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47,* 1249-1251. DOI: 10.1134/S1070428011080239.

[258] Silva-Cuevas, C.; Perez-Arrieta, C.; Polindara-García, L. A.; Lujan-Montelongo, J. A. Sulfonyl halide synthesis by thiol oxyhalogenation using NBS/NCS – iPrOH. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2244-2247. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.04.087.

[259] Jereb, M.; Hribernik, L. Conversion of thiols into sulfonyl halogenides under aerobic and metal-free conditions. *Green Chem.* **2017**, 19, 2286-2295. DOI: 10.1039/C7GC00556C.

[260] (a) Nishiguchi, A.; Maeda, K.; Miki, S. Sulfonyl Chloride Formation from Thiol Derivatives by *N*-Chlorosuccinimide Mediated Oxidation. *Synthesis* **2006**, *24*, 4131-4134. DOI: 10.1055/s-2006-950353. (b) Percec, V.; Bera, T. K.; De, B. B.; Sanai, Y.; Smith, J.; Holerca, M. N.; Barboiu, B.; Grubbs, R. B.; Fréchet, J. M. J. Synthesis of Functional Aromatic Multisulfonyl Chlorides and Their Masked Precursors. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 2104-2117. DOI: 10.1021/jo001694x.

[261] Gareau, Y.; Pellicelli, J.; Laliberté, S.; Gauvreau, D. Oxidation of aromatic and aliphatic triisopropylsilanylsulfanyls to sulfonyl chlorides: preparation of sulfonamides. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7821-7824. DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.08.073.

[262] Yang, Z.; Zheng, Y.; Xu, J. Simple Synthesis of Sulfonyl Chlorides from Thiol Precursors and Derivatives by $NaClO_2$-Mediated Oxidative Chlorosulfonation. *Synlett* **2013**, *24*, 2165-2169. DOI: 10.1055/s-0033-1339675.

[263] Yang, Z.; Zhou, B.; Xu, J. Clean and Economic Synthesis of Alkanesulfonyl Chlorides from *S*-Alkyl Isothiourea Salts via Bleach Oxidative Chlorosulfonation. *Synthesis* **2014**, *46*, 225-229. DOI: 10.1055/s-0033-1338567.

[264] Yang, Z.; Xu, J. Convenient and Environment-Friendly Synthesis of Sulfonyl Chlorides from *S*-Alkylisothiourea Salts via *N*-Chlorosuccinimide Chlorosulfonation. *Synthesis* **2013**, *45*, 1675-1682. DOI: 10.1055/s-0033-1338743.

[265] Monnee, M. C. F.; Marijne, M. F.; Brouwer, A. J.; Liskamp, R. M. J. A practical solid phase synthesis of oligopeptidosulfonamide foldamers. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7991-7995. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)01387-3.

[266] Kirihara, M.; Naito, S.; Nishimura, Y.; Ishizuka, Y.; Iwai, T.; Takeuchi, H.; Ogata, T.; Hanai, H.; Kinoshita, Y.; Kishida, M.; Yamazaki, K.; Noguchi, T.; Yamashoji, S. Oxidation of disulfides with electrophilic halogenating reagents: concise methods for preparation of thiosulfonates and sulfonyl halides. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2464-2471. DOI: 10.1016/j.tet.2014.02.013.

[267] Kataoka, T.; Iwama, T.; Setta, T.; Takagi, A. Preparation of Sulfonamides from Sodium Sulfonates: $Ph_3P \cdot Br_2$ and $Ph_3P \cdot Cl_2$ as a Mild Halogenating Reagent for Sulfonyl Bromides and Sulfonyl Chlorides. *Synthesis* **1998**, 4, 423-426. DOI: 10.1055/s-1998-4488.

[268] (a) Blotny, G. A new, mild preparation of sulfonyl chlorides. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44,* 1499-1501. DOI: 10.1016/S0040-4039(02)02853-8. (b) Okada, T.; Matsumuro, H.; Iwai, T.; Kitagawa, S.; Yamazaki, K.; Akiyama, T.; Asawa, T.; Sugiyama, Y.; Kimura, Y.; Kirihara, M. An Efficient Method for the Preparation of Sulfonyl Chlorides: Reaction of Disulfides or Thiols with Sodium Hypochlorite Pentahydrate ($NaOCl{\cdot}5H_2O$) Crystals. *Chem. Lett.* **2015**, *44,* 185-187. DOI: 10.1246/cl.140899.

[269] Bahrami, K. TAPC-Promoted Synthesis of Sulfonyl Chlorides from Sulfonic Acids. *Synlett* **2011**, *18*, 2671-2674. DOI: 10.1055/s-0031-1289547.

[270] Chantarasriwong, O.; Jang, D. O.; Chavasiri, W. A practical and efficient method for the preparation of sulfonamides utilizing Cl_3CCN/PPh_3. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7489-7492. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.08.036.

[271] (a) Pandya, R.; Murashima, T.; Tedeschi, L.; Barrett, A. G. M. Facile one-pot synthesis of aromatic and heteroaromatic sulfonamides. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8274-8276. DOI: 10.1021/jo034643j. (b) Woolven, H.; Gonzalez-Rodriguez, C.; Marco, I.; Thompson, A. L.; Willis, M. C. DABCO-*Bis*(sulfur dioxide), DABSO, as a Convenient Source of Sulfur Dioxide for Organic Synthesis: Utility in Sulfonamide and Sulfamide Preparation. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4876-4878. DOI: 10.1021/ol201957n.

[272] Vedso, P.; Olesen, P. H.; Hoeg-Jensen, T. Synthesis of Sulfonyl Chlorides of Phenylboronic Acids. *Synlett* **2004**, *5*, 892-894. DOI: 10.1055/s-2004-817758.

[273] Meerwein, H.; Dittmar, G.; Göllner, R.; Hafner, K.; Mensch, F.; Steinfort, O. Untersuchungen über aromatische Diazoverbindungen, II. Verfahren zur Herstellung Aromatischer Sulfonsäurechloride, Eine Neue Modifikation der Sandmeyerschen Reaktion. *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 841-852. DOI: 10.1002/cber.19570900602.

[274] Malet-Sanz, L.; Madrzak, J.; Leya, S. V.; Baxendale, I. R. Preparation of arylsulfonyl chlorides by chlorosulfonylation of *in situ* generated diazonium salts using a continuous flow reactor. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5324-5332. DOI: 10.1039/c0ob00450b.

[275] Májek, M.; Neumeier, M.; Wangelin, A. J. V. Aromatic Chlorosulfonylation by Photoredox Catalysis. *ChemSusChem.* **2017**, *10*, 151-155. DOI: 10.1002/cssc.201601293.

[276] Cornelio, B.; Laronze-Cochard, M.; Ceruso, M.; Ferraroni, M.; Rance, G. A.; Carta, F.; Khlobystov, A. N; Fontana, A.; Supuran, C. T.; Sapi, J. 4-Arylbenzenesulfonamides as Human Carbonic Anhydrase Inhibitors (hCAIs): Synthesis by Pd Nanocatalyst-Mediated Suzuki-Miyaura Reaction, Enzyme Inhibition, and X-ray Crystallographic Studies. *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 721-732. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.5b01771.

[277] Zhang, W.; Xie, J.; Rao, B.; Luo, M. Iron-Catalyzed *N*-Arylsulfonamide Formation through Directly Using Nitroarenes as Nitrogen Sources. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3504-3511. DOI: 10.1021/acs.joc.5b00130.

[278] Flegeau, E. F.; Harrison, J. M.; Willis, M. C. One-Pot Sulfonamide Synthesis Exploiting the Palladium-Catalyzed Sulfination of Aryl Iodides. *Synlett.* **2016**, *27*, 101-105. DOI: 10.1055/s-0035-1560578.

[279] Reddy, G. M.; Reddy, P. R.; Padmavathi, V.; Padmaja, A. Synthesis and Antioxidant Activity of a New Class of Mono- and Bis-Heterocycles. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **2013**, *346*, 154-162. DOI: 10.1002/ardp.201200353.

[280] Butschies, M.; Neidhardt, M. M.; Mansueto, M.; Laschat, S.; Tussetschläger, S. Synthesis of guanidinium–sulfonimide ion pairs: towards novel ionic liquid crystals. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1093-1101. doi:10.3762/bjoc.9.121.

[281] Zhang, Y.; Lim, C. A.; Cai, W.; Rohan, R.; Xu, G.; Sun, Y.; Cheng, H. Design and synthesis of a single ion conducting block copolymer electrolyte with multifunctionality for lithium ion batteries. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43857-43864. DOI: 10.1039/C4RA08709G

[282] Sakaguchi, H.; Fujii, F.; Sakai, S.; Kobayashi, Y.; Kita, Y. Method of preparing sulfonimide or its salt. US5723664A, **1998**.

[283] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers by Copolymerization of Monoepoxy-Substituted Lithium Sulfonylimide and Diepoxy-Substituted Poly(ethylene glycol), and Their Properties. *J. Polym. Sci.Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1874-1880. DOI: 10.1002/pola.24614.

[284] Matsumoto, K.; Endo, T. Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers. *Reactive & Functional Polymers*. **2013**, *73*, 278-282. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.018.

[285] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers bu Copolymerization of Monoepoxy-Substituted Lithium Sulfonylimide and Diepoxy-Substitued Poly(ethylene glycol), and Their Properties. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1874-1880. DOI: 10.1002/pola.24614.

[286] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers with Lithium Counter Cations from a Difunctional Epoxide Containing Poly(ethylene glycol) and an Epoxide Monomer Carrying a Lithium Sulfonate Salt Moiety. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3113-3118. DOI: 10.1002/pola.24092.

[287] Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083. DOI: 10.1021/cr980032t.

[288] Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortaçsu, Ö. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *43*, 150-180. DOI: 10.1016/j.supflu.2007.05.013.

[289] Beran, M.; Příhoda, J. A New Method of the Preparation of Imido-bis(sulfuric acid) Dihalogenide, (F, Cl), and the Potassium Salt of Imido-bis(sulfuric acid) Difluoride. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 55-59. DOI: 10.1002/zaac.200400325.

[290] Berkessel, A.; Christ, P.; Leconte, N.; Neudörfl, J-M.; Schäfer, M. Synthesis and Structural Characterization of a New Class of Strong Chiral Bronsted Acids: 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(sulfuryl)imides (JINGLEs). *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5165-5170. DOI: 10.1002/ejoc.201000810.

[291] (a) Pham, P. D.; Vitz, J.; Chamignon, C.; Martel, A.; Legoupy, S. Stille Cross-Coupling Reactions with Tin Reagents Supported on Ionic Liquids. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3249-3257. DOI: 10.1002/ejoc.200900177. (b) Vitz, J.; Mac, D. H.; Legoupy, S. Ionic liquid supported tin reagents for Stille cross coupling reactions. *Green Chem.* **2007**, *9*, 431-433. DOI: 10.1039/B616218E.

[292] (a) Harjani, J. R.; Farrell, J.; Garcia, M. T.; Singer, R. D.; Scammells, P. J. Further investigation of the biodegradability of imidazolium ionic liquids. *Green Chem.* **2009**, *11*, 821-829. DOI: 10.1039/B900787C. (b) Hahn, F. E.; Heidrich, B.; Pape, T.; Hepp, A.; Martin, M.; Sola, E.; Oro, L. A. Mononuclear and dinuclear bromo bridged iridium(I) complexes with N-allyl substituted imidazolin-2-ylidene ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4840-4846. DOI: 10.1016/j.ca.2006.07.010.

[293] Prechtl, M. H. G.; Scholten, J. D.; Dupont, J. Tuning the selectivity of ruthenium nanoscale catalysts with functionalised ionic liquids: Hydrogenation of nitriles. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *313*, 74-78. DOI: 10.1016/j.molcata.2009.08.004.

[294] Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Klein, C.; Ang, W. H.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Dyson, P. J. A Supercooled Imidazolium Iodide Ionic Liquid as a Low-Viscosity Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10407-10409. DOI: 10.1021/ic061232n.

[295] Owen, C. P.; Dhanani, S.; Patel, C. H.; Shahid, I.; Ahmed, S. Synthesis and biochemical evaluation of a range of potent benzyl imidazole-based compounds as potential inhibitors of the enzyme complex 17α-hydroxylase/17,20-lyase ($P450_{17\alpha}$). *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 4011-4015. DOI: 10.1016/j.bmcl.2006.05.070.

[296] Kurosawa, W.; Kobayashi, H.; Kan, T.; Fukuyama, T. Total synthesis of (−)-ephedradine A: an efficient construction of optically active dihydrobenzofuran-ring via C–H insertion reaction. *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 9615-9628. DOI: 10.1016/j.tet.2004.06.144.

[297] (a) Sen, S.; Nair, N. N.; Yamada, T.; Kitagawa, H.; Bharadwaj, P. K. High Proton Conductivity by a Metal–Organic Framework Incorporating Zn_8O Clusters with Aligned Imidazolium Groups Decorating the Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19432-19437. DOI: 10.1021/ja3076378. (b) Ezugwu, C. I.; Mousavi, B.; Asraf, M. A.; Luo, Z.; Verpoort, F. Post-synthetic modified MOF for Sonogashira cross-coupling and Knoevenagel condensation reactions. *J. Catal.* **2016**, *344*, 445-454. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.10.015.

[298] Sen, S.; Neogi, S.; Aijaz, A.; Xu, Q.; Bharadwaj, P. K. Construction of Non-Interpenetrated Charged Metal–Organic Frameworks with Doubly Pillared Layers: Pore Modification and Selective Gas Adsorption. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7591-7598. DOI: 10.1021/ic500900n.

[299] Martín-Santos, C.; Jarava-Barrera, C.; del Pozo, S. ; Parra, A.; Díaz-Tendero, S.; Mas-Ballesté, R.; Cabrera, S.; Alemán, J. Highly Enantioselective Construction of Tricyclic Derivatives by the Desymmetrization of Cyclohexadienones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8184-8189. DOI: 10.1002/anie.201402853.

Partie II

Design de polyélectrolytes à partir de nouveaux monomères liquides ioniques imidazolium

Chapitre I

Etat de l'art

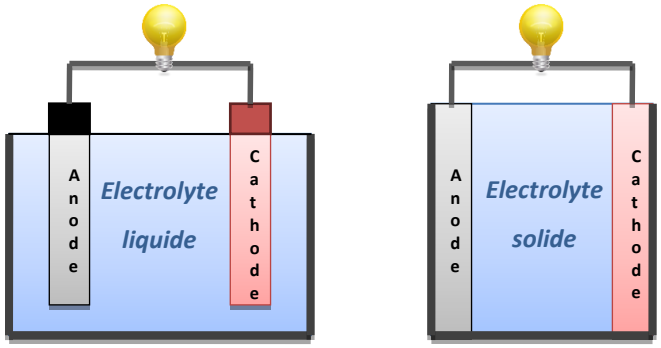
Partie II : Design de polyélectrolytes à partir de nouveaux monomères liquides ioniques imidazolium

Chapitre I : Etat de l'art

1. Introduction

La première partie de ce mémoire a été consacrée exclusivement à la synthèse d'une série originale d'hétérocycles imidazolium porteurs d'un ou plusieurs cycles aromatiques et fonctionnalisés en fin de séquence par des fonctions époxydes. Suite à ces travaux, la deuxième partie du projet s'est attachée à exploiter le potentiel de ces nouveaux monomères liquides ioniques afin de développer, mettre en œuvre et caractériser de nouveaux électrolytes solides.[1] Ces travaux ont été menés en collaboration avec l'équipe du Pr. Duchet-Rumeau et encadrés par le Dr. Livi au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de l'INSA de Lyon.

Historiquement, les polyélectrolytes ont été proposés comme une alternative aux électrolytes liquides qui engendrent des problèmes de sécurité. En effet, les électrolytes conventionnellement utilisés sont des électrolytes organiques liquides constitués d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques tels que les carbonates d'éthylène (EC), de propylène (PC), de diméthyle (DMC) ou encore les éthers.[2] L'électrolyte constitué de $LiPF_6$ (1M) dans un mélange 1/1 (V/V) EC/DMC est le plus communément utilisé avec une conductivité ionique de l'ordre de 9.8 $mS.cm^{-1}$ à 21 °C.[3] L'inconvénient majeur de ces électrolytes est lié à l'utilisation de ces solvants volatils et inflammables pouvant poser des problèmes de sécurité lors d'éventuelles fuites de l'électrolyte.[4] De ce fait, les électrolytes conducteurs ioniques solides ou quasi-solides sont généralement préférés aux matières fluidiques qui nécessitent un bon confinement à l'intérieur de la matrice polymère (**Figure 1**).[5]



Batterie conventionnelle **Batterie à l'état solide**

Figure 1 : Représentation de batteries à base d'électrolyte liquide et à base d'électrolyte solide

[1] (a) Matsumoto, K.; Talukdar, B.; Endo, T. Preparation of networked polymer electrolytes by copolymerization of a methacrylate with an imidazolium salt structure and an ethyleneglycol dimethacrylate in the presence of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Polym. Bull.* **2011**, *66*, 779-784. DOI : 10.1007/s00289-010-0311-0. (b) Osada, I.; De Vries, H.; Scrosati, B.; Passerini, S. Ionic-liquid-based polymer electrolytes for battery applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 500-513. DOI: 10.1002/anie.201504971.

[2] Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271-4301. DOI : 10.1021/cr020731c.

[3] Djian, D.; Alloin,F.; Martinet, S.; Lignier, H.; Sanchez, J. Y. Lithium-ion batteries with high charge rate capacity: Influence of the porous separator. *J. Power Sources* **2007**, *172*, 416-421. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.07.018.

[4] Scrosati, B.; Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419-2430. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.

[5] Saito, Y.; Okano, M.; Sakai, T.; Kamada, T. Lithium Polymer Gel Electrolytes Designed to Control Ionic Mobility. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6064-6068. DOI: 10.1021/jp412611a.

Un électrolyte idéal doit satisfaire plusieurs critères incluant une ininflammabilité, une bonne conductivité ionique de l'ordre du $mS.cm^{-1}$ à 25 °C ainsi qu'une stabilité chimique et thermique supérieure à 70 °C en fonction du domaine d'application visé. Les électrolytes polymères à l'état solide possèdent de nombreux avantages tels que de bonnes performances mécaniques et une mise en œuvre relativement simple. En revanche, leur conductivité reste insuffisante pour une application courante. Très récemment, les liquides ioniques (LIs) qui présentent une température de fusion inférieure à 100 °C ont été décrits comme une nouvelle alternative aux solvants organiques pour répondre à la problématique de sécurité. La stabilité thermique et électrochimique de ces sels associée à une bonne conductivité ionique en font des candidats idéaux pour la mise en œuvre de nouveaux électrolytes performants et ininflammables. Les LIs, constitués exclusivement d'ions, sont naturellement de bons conducteurs ioniques. Les conductivités ioniques des LIs à température ambiante sont généralement comprises entre 0,1 et 20 $mS.cm^{-1}$ et vont varier en fonction de leur structure chimique.[6,7]

Actuellement, la recherche académique et industrielle est donc orientée vers le développement d'électrolytes polymères à base de poly(liquides ionique)s (PILs). Tout comme les liquides ioniques, les PILs offrent un large choix de combinaison cation-anion et ils donnent également la possibilité de modifier à façon le squelette du polymère et du bras « espaceur ». En fonction de la structure du polymère ionique, polyanion ou polycation, la conductivité ionique sera associée à la mobilité du contre-anion ou du contre-cation. La plupart des polycations avec des petits anions possèdent de plus hautes conductivités que ceux aux anions plus volumineux en raison d'une charge négative plus mobile dans le réseau polymère.[6b] La position, la structure et la longueur du substituant sur un cation imidazolium ainsi que la nature de l'anion associé vont également influencer la conductivité ionique.[8] Cependant, les conductivités ioniques des PILs sont communément inférieures à 10^{-3} $mS.cm^{-1}$.[6a]

Par ailleurs, les réseaux tridimensionnels, en particuliers les réseaux époxy-amine, sont connus comme étant de bons candidats pour incorporer une grande quantité d'électrolyte. Ainsi, des électrolytes gélifiés basés sur des réseaux époxy-amine et des LIs ont été utilisés comme électrolyte ou membrane électrolytique pour des systèmes de stockage d'énergie.[9] Les batteries lithium-ion sont notamment des systèmes de stockage de l'énergie électrique particulièrement prometteurs car elles possèdent une meilleure densité/puissance énergétique que les technologies nickel-cadmium (Ni-Cd) et nickel-hydrure métallique (Ni-MeH) utilisées jusqu'à présent dans les véhicules commerciaux.[10]

---

[6] (a) Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1629-1648. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007. (b) Qian, W.; Texter, J.; Yan, F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1124-1159. DOI: 10.1039/c6cs00620e.

[7] Hapiot, P.; Lagrost, C. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238-2264. DOI: 10.1021/cr0680686.

[8] (a) Yoshizawa, M.; Ohno, H. Molecular Brush Having Molten Salt Domain for Fast Ion Conduction. *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 889-890. DOI: 10.1246/cl.1999.889. (b) Hirao, M.; Ito, K.; Ohno, H. Preparation and polymerization of new organic molten salts; *N*-alkylimidazolium salt derivatives. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1291-1294. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00334-5.

[9] (a) Gonzalez, S.; Sauvant, M. V.; Vallet, J. Composition durcissable gélifiée chimiquement à base de résines époxy-amine et de liquide ionique. Brevet WO2010037918. 8 avril **2010**. (b) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **2009,** *8*, 621-629. DOI: 10.1038/nmat2448. (c) SOTTA, D., Liquides Ioniques Gélifiés pour les Batteries Lithium-ion, Thèse de Doctorat, Université de Picardie Jules Verne, **2011**.

[10] Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359-367. DOI: 10.1038/35104644.

Ainsi, notre recherche s'est orientée vers le design de nouveaux polyelectrolytes à base de différents monomères liquides ioniques porteurs de fonctions époxydes et d'amines utilisées comme agent durcisseur. Dans cette seconde partie, un état de l'art sur les prépolymères époxy, leurs propriétés et applications seront préalablement discutés. Ensuite, une recherche bibliographique sur les différentes voies de préparation de polyélectrolytes composés de liquides ioniques sera exposée dans l'ordre suivant : i) les électrolytes gélifiés contenant des liquides ioniques ; ii) les poly(liquides ioniques) et iii) l'utilisation de monomères liquides ioniques porteurs de fonctions époxydes.

2. Les polymères époxy

Les réseaux époxy sont des polymères thermodurcissables qui furent découverts en 1936 par le Dr. Pierre Castan, un ingénieur suisse de la société Trey Frères (Zurich) spécialisée dans la médecine dentaire. Celui-ci cherchait un matériau bien adapté aux prothèses dentaires et il a découvert que l'adjonction d'anhydrides d'acides à des composés époxydes déclenchait une réaction de polyaddition donnant naissance à des plastiques de haute qualité.[11] Un brevet est finalement déposé en 1939 avant d'être revendu au groupe Ciba qui va ensuite développer de nouvelles formules, dont la fameuse « Araldite », commercialisée dès 1946. Cette célèbre marque sera par la suite connue à l'échelle mondiale. A la même époque, vers 1939, le Dr. Sylvan Greenlee faisait lui aussi des recherches sur la réaction de polymérisation de l'épichlorhydrine avec du bisphénol A à l'aide de précurseurs aminés. Il a alors synthétisé des réseaux époxy avec des masses moléculaires plus élevées. Ces familles de matrices époxy ont dans un premier temps été commercialisées en tant que matières de moulage et revêtements.

Aujourd'hui, les prépolymères époxy sont des matières premières qui constituent la base de la plupart des formulations de polymères époxy, autrement dits « polyépoxyde ». Le terme « prépolymère époxy » est utilisé pour désigner le substrat époxyde de départ tandis que le terme « réseau époxy » fait référence aux matériaux résultant de la polymérisation du prépolymère. Les réseaux époxy constituent actuellement la deuxième famille de copolymères thermodurcissables la plus utilisée après les polyesters avec un marché mondial d'environ 1,5 millions de tonnes par an. Ils offrent une combinaison unique de propriétés incomparables avec celles des autres matrices thermodurcissables, ce qui favorise leur emploi dans de nombreuses applications.

En fonction du domaine visé, les réseaux époxy sont formulés de façon à générer des propriétés physiques et mécaniques spécifiques.[12] La formulation de ces matrices époxy est principalement basée sur deux réactifs, un prépolymère époxy et un durcisseur à déterminer selon le matériau envisagé.[13] Le réseau tridimensionnel qui se développe dans la matrice durant la réticulation va influencer l'un des paramètres importants concernant l'utilisation du polymère qui est la température de transition vitreuse (Tg) variable et modulable en fonction de l'application. Cette structure sera caractérisée par sa densité de réticulation, la rigidité du squelette polymère et les interactions intermoléculaires.

[11] Castan, P. Process for the manufacture of thermosetting synthetic resins by the polymerization of alkylene oxide derivatives. US Patent 2, 444, 333, **1948**.
[12] Mohan, P. A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2013***, 52,* 107-125. DOI: 10.1080/03602559.2012.727057.
[13] Dewprashad, B.; Eisenbraun, E. J. Fundamentals of Epoxy Formulation *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 290-294. DOI: 10.1021/ed071p290.

2.1. Les prépolymères époxy

Les prépolymères époxy les plus couramment utilisés sont les différentes formes du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA ou BADGE) dont la synthèse est présentée sur le **Schéma 1**. Celui-ci est synthétisé par la réaction entre le bisphénol A (BPA) et l'épichlorhydrine en présence de soude. Il y a alors formation de chlorure de sodium et départ d'eau. La soude va favoriser l'ouverture du cycle époxyde de l'épichlorhydrine par le BPA en activant les deux hydroxyles par déprotonation et il va faciliter la deshydrohalogénation pour permettre le passage de l'halohydrine à l'époxyde.[14]

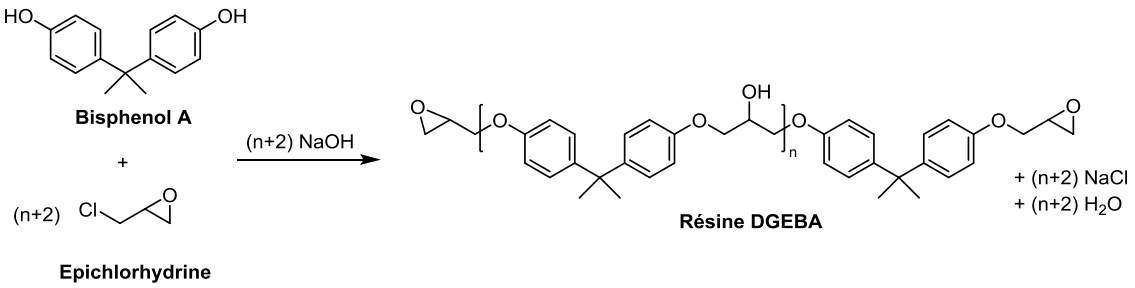


Schéma 1 : Synthèse du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA)

Sa structure va dépendre de la stœchiométrie des réactifs. Les prépolymères les plus communs sont commercialisés sous la forme d'un mélange de molécules de DGEBA (n = 0) et de molécules de masse molaire plus élevée correspondant à la structure chimique générale ci-dessus où le nombre d'unité de répétition noté n est compris entre 0.03 et 10. A température ambiante, ces prépolymères sont des solides cristallins pour des valeurs de n proches de zéro, des liquides lorsque n est supérieur à 0.5 et des solides amorphes avec des températures de transitions vitreuses de l'ordre de 40-90 °C pour des valeurs de n supérieures.[15]

Toutefois, il existe deux grandes catégories de prépolymères époxy : glycidyles et non-glycidyles. Parmi ceux dits glycidyles, sont classés les prépolymères époxy glycidyl-éther, glycidyl-ester et glycidyl-amine. Ils sont généralement obtenus par réaction de condensation de composé dihydroxylé ou diamine avec l'épichlorhydrine (**Schéma 2**).

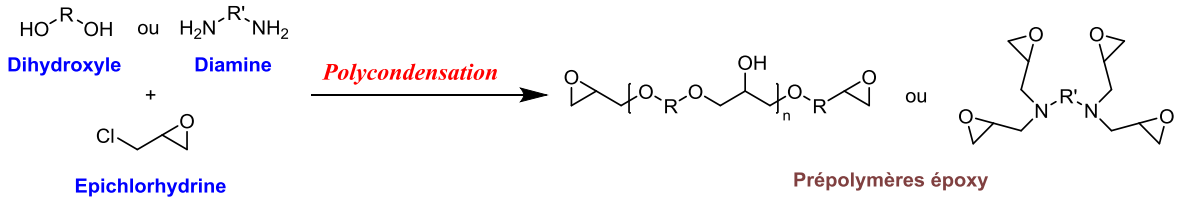


Schéma 2 : Préparation de prépolymères époxy

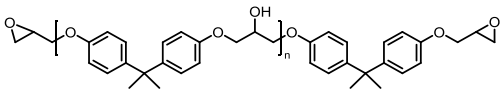
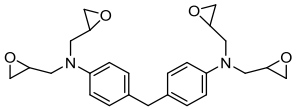
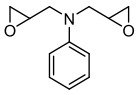
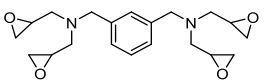
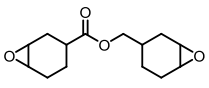
Bien que les prépolymères époxy à base de bisphénol A, notamment la DGEBA (**Tableau 1a**), occupent la quasi-totalité du marché, l'utilisation d'amines aromatiques est privilégiée pour les applications à haute température. Le prépolymère époxy le plus important dans cette classe est la *N,N,N',N'*-tétraglycidyl-4,4'-méthylène dianiline (TGMDA), un tétra époxyde rigide (**Tableau 1b**). Ce prépolymère époxy est largement utilisé dans les matériaux composites de l'aéronautique,

[14] Pham, H. Q.; Marks, M. J. Epoxy Resins. **2012** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. DOI: 10.1002/14356007.a09_547.pub2.
[15] Pascault, J.-P.; Williams, R. J. J. Epoxy Polymers: New Materials and Innovations. Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2010**. DOI : 10.1002/9783527628704.

l'aérospatial et l'automobile en raison de ses performances à hautes températures.[16] Il présente d'excellentes propriétés mécaniques et une température de transition vitreuse de 110 °C,[17] inférieure à celles des produits réticulés qui sont typiquement supérieures à 250 °C.[18] D'autres amines glycidyles commerciales sont également disponibles comme la diglycidyl aniline (DGA) (**Tableau 1c**) ou la tétraglycidyl *méta*-xylène diamine (TGMXDA) (**Tableau 1d**) avec une faible viscosité à température ambiante, permettant leur utilisation dans des applications nécessitant un flux important de matrice polymère comme par exemple l'enroulement filamentaire.

Concernant les prépolymères époxy non-glycidyles aliphatiques ou cycloaliphatiques, ils sont obtenus par oxydation d'une double liaison oléfinique. Par exemple, l'ester CAE (**Tableau 1e**), porteur de deux parties 3,4-époxycyclohexyle, est un prépolymère époxy cycloaliphatique synthétisé à partir du diène correspondant avec un acide peracétique. Les prépolymères époxy cycloaliphatiques se différencient des autres époxydes par la présence de groupements époxydes internes à la structure cyclique. Récemment, ils sont devenus importants pour la préparation d'adhésifs ou de revêtements durcis par rayonnement ultraviolet. Ces prépolymères époxy sont caractérisés par une très faible viscosité et de hautes performances thermomécaniques. Néanmoins, elles réagissent très lentement avec certaines amines à température ambiante contrairement aux prépolymères de bisphénol A.

Par ailleurs, des prépolymères époxy contenant des groupements vinyles comme le méthacrylate de glycidyle (GMA) et le *para*-glycidyloxystyrène (GOS) (**Tableau 1f**) peuvent être utilisés pour la synthèse d'oligomères fonctionnels.

Prépolymères époxy	Abréviations	Noms	Structures
(a)	DGEBA (ou BADGE)	Diglycidyl éther de bisphénol A	
(b)	TGMDA	*N,N,N',N'*-tétraglycidyl-4,4'-méthylène dianiline	
(c)	DGA	*N,N'*-diglycidylaniline	
(d)	TGMXDA	*N,N,N',N'*-tétraglycidyl-*m*-xylène diamine	
(e)	CAE	3,4-époxycyclohexyl méthanoate de 3',4'-époxycyclohexylméthyle	

[16] Shree Meenakshi, K.; Pradeep Jaya Sudhan, E. Development of novel TGDDM epoxy nanocomposites for aerospace and high performance applications – Study of their thermal and electrical behaviour. *Arabian J. Chem.* **2016**, *9*, 79-85. DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.05.020.

[17] Hagnauer, G. L.; Pearce, P. J. Effects of Impurities on Hydrolytic Stability and Curing Behavior. Epoxy Resin Chemistry II. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC. **1983**, *221*, 193-209. DOI: 10.1021/bk-1983-0221.ch010.

[18] Poussin, D.; Daviaud, R.; Vignollet, M. Matériau composite comportant une matrice de réseaux polymériques interpénétrés. FR2577169A1, **1986**.

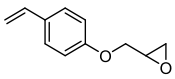
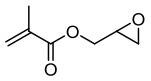
(f)	GOS	*p*-glycidyl oxystyrène	
	GMA	Méthacrylate de glycidyle	

Tableau 1 : Principaux prépolymères époxy

Ainsi, des polymères époxy linéaires ou réticulés peuvent être obtenus à partir de ces prépolymères par action d'un durcisseur (co-monomère) ou d'un amorceur modifiant par la même occasion les propriétés finales du matériau polymère.

2.2. Les durcisseurs

Les prépolymères époxy peuvent réticuler avec un grand nombre d'espèces chimiques appelées agents « durcisseurs » pour former un thermodur, c'est-à-dire un réseau tridimensionnel infusible et insoluble (**Schéma 3**).

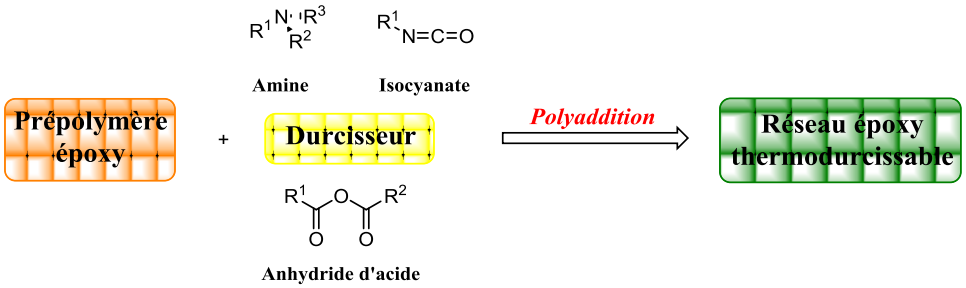


Schéma 3 : Préparation d'un réseau époxy

Plus de 70 % des réseaux époxy actuellement commercialisables sont formulées à partir d'un précurseur époxy synthétisé à partir de bisphénol A (BPA) et d'épichlorhydrine en présence d'un agent de réticulation issu de l'industrie pétrochimique. Les durcisseurs les plus communément utilisés sont des amines, des dérivés d'amines et des anhydrides. Ces agents de réticulation peuvent permettre la réticulation du prépolymère époxy à température ambiante ou à température plus élevées dépendant de la nature chimique du durcisseur utilisé dans des proportions stœchiométriques. Dans le cadre de cette étude bibliographique, seuls les principaux durcisseurs amines, polyamides et quelques analogues seront discutés en accord avec nos objectifs principaux.

2.2.1. Les durcisseurs amines

Les co-monomères de type amines (cyclo)aliphatiques et aromatiques sont communément utilisés comme agents durcisseurs de prépolymères époxydes.[13,19] Cependant, comme le présentera cette partie, il est possible de diviser les durcisseurs en plusieurs catégories. En effet, certains co-monomères présentent des particularités qui conduisent à des réseaux époxy avec des propriétés clairement différentes.

[19] Jin, F.-L.; Li, X.; Park, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *29*, 1-11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.

2.2.1.1. Les amines (cyclo)aliphatiques

Les amines aliphatiques linéaires ou cycliques sont les plus couramment rencontrées dans la littérature. Les plus connues d'entre elles sont la diéthylènetriamine (DETA), la triéthylènetétramine (TETA), la tétraéthylènepentamine (TEPA) et la *N*-aminoéthyl-pipérazine (*N*-AEP) (**Tableau 2**).

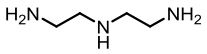
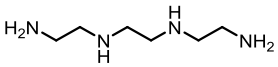
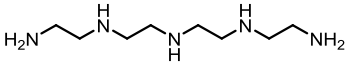
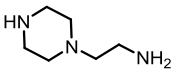
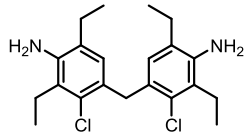
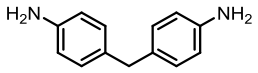
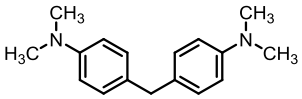
Durcisseurs	Abréviations	Noms	Structures
Amines aliphatiques	DETA	Diéthylènetriamine	
	TETA	Triéthylène tétramine	
	TEPA	Tétraéthylènepentamine	
Amine cycloaliphatique	*N*-AEP	*N*-aminoéthyl-pipérazine	

Tableau 2 : Principaux durcisseurs amines (cyclo)aliphatiques

Les amines aliphatiques génèrent une grande quantité de chaleur lors de la réaction de polymérisation. Bien qu'elles soient plus réactives (nucléophiles) et permettent une réticulation à température ambiante, la durée de vie « pot life » correspondant à la durée pendant laquelle le mélange est utilisable à partir du moment où les deux composants (prépolymère époxy et agent durcisseur) sont mélangés, est relativement courte. Lorsque la cuisson du prépolymère époxy est réalisée à haute température, les propriétés des agents durcisseurs à température ambiante sont améliorées. En raison de leur forte exothermie, une post-cuisson à haute température est souvent nécessaire afin d'augmenter la Tg qui est souvent inférieure à 130 °C.[20]

2.2.1.2. Les amines aromatiques

Les amines aromatiques sont des durcisseurs moins réactifs que les amines aliphatiques du fait de leur plus faible nucléophilie et de leur encombrement stérique (**Tableau 3**). Cependant, elles vont permettre de conduire à des réseaux avec des températures de transition vitreuse à plus haute température.

Durcisseurs	Abréviations	Noms	Structures
Amines aromatiques	MCDEA	4,4'-méthylène-bis(3-chloro-2,6-diéthylaniline	
	MDA	4,4'-méthylène dianiline	
	MDMA	4,4'-méthylène bis(*N,N*-diméthylaniline)	

[20] Garcia, F. G.; Soares, B. G.; Pita, V. J. R. R.; Sánchez, R.; Rieumont, J. Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 2047-2055. DOI: 10.1002/app.24895.

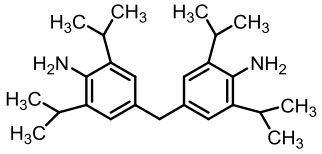
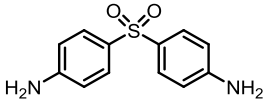
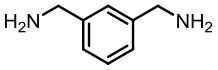
	MDPA	4,4'-méthylène bis(2,6-diisopropylaniline)	
	DDS	4,4'-diaminodiphényl sulfone	
	m-XDA	*m*-xylylène diamine	

Tableau 3 : Principaux durcisseurs amines aromatiques

Elles sont utilisées dans la préparation de matériaux composites et nécessitent des températures de cuisson plus élevées permettant d'atteindre des températures de transition vitreuse plus hautes ainsi qu'une meilleure résistance chimique par rapport aux réseaux réticulés par des amines aliphatiques. La mise en œuvre de ces réseaux époxy est habituellement réalisée en deux paliers de température incluant la cuisson et la post-cuisson.[21] Par exemple, un système Epoxy/LI/MCDEA a été préparé par une polymérisation à 150 °C pendant 1 h et 180 °C pendant 2 h, suivie d'une post-cuisson de 2 h à 200 °C.[22] En règle générale, ces réseaux époxy présentent de bonnes propriétés mécaniques mais elles sont fragiles d'où l'ajout de thermoplastiques ou d'élastomères pour améliorer leur ténacité. De plus, les amines aromatiques conduisent à de bonnes propriétés électriques et à une excellente résistance chimique, particulièrement vis-à-vis des alcalins. Ainsi, ce sont des durcisseurs extrêmement résistants aux solvants. L'une des premières amines aromatiques utilisées dans l'industrie était la 4,4'-méthylène dianiline (MDA) qui présentait de bonnes propriétés en tant que durcisseur (**Tableau 3**). Cependant, elle a été suspectée cancérogène, ce qui a limité son utilisation. Des versions moins toxiques, substituées par des groupements alkyles comme la 4,4'-méthylène bis(*N,N*-diméthylaniline) (MDMA) et la 4,4'-méthylène bis(2,6-diisopropylaniline) (MDPA), sont disponibles commercialement. Le remplacement du groupement méthylène de la MDA par une sulfone a donné la 4,4'-diaminodiphényl sulfone (DDS) qui est notamment utilisée dans l'industrie aéronautique. Un réseau époxy à haute performance présentant une Tg supérieure à 200 °C basé sur un monomère époxyde tétrafonctionnel (TGMDA) durci avec une amine aromatique (DDS) a d'ailleurs été étudié par Moy et Karasz.[23] L'utilisation de la DDS permet l'obtention d'un réseau possédant une Tg élevée (supérieure à 200 °C) et d'excellentes performances mécaniques en comparaison de réseaux à base de MDA ou MPDA. De plus, la DDS possède également comme avantage d'être plus latente à température ambiante.

[21] Oleinik E.F. Epoxy-aromatic amine networks in the glassy state structure and properties. In: Dušek K. (eds) Epoxy Resins and Composites IV. Advances in Polymer Science, Springer, Berlin, Heidelberg **1986**, *80*, 49-99. DOI: 10.1007/3-540-16423-5_12.

[22] Soares, B. G.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gerard J.-F. Synthesis and Characterization of Epoxy/MCDEA Networks Modified with Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 826-834. DOI: 10.1002/mame.201000388.

[23] Moy, P.; Karasz, F. E. The Interactions of Water with Epoxy Resins. ACS Symposium Series 127 (Water in Polymers, Chapter 30, 505-513), S. P. Rowland, Ed. , American Chemical Society: Washington, DC, **1980**. DOI: 10.1021/bk-1980-0127.ch030.

2.2.1.3. Les polyétheramines « Jeffamine »

D'autres durcisseurs intéressants, les polyétheramines, connues aussi sous le nom commercial « Jeffamine », sont disponibles sous forme de liquides mono, di ou trifonctionnels avec une faible viscosité et pression de vapeur. Les polyétheramines de type « Jeffamine » constituent une famille de produits que l'entreprise Huntsman présente sous différentes séries (**Tableau 4**).

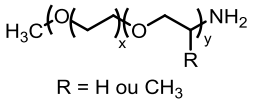
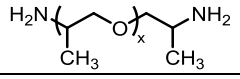
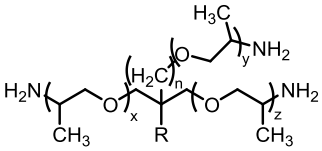
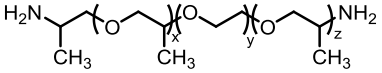
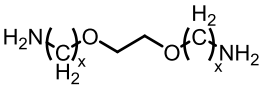
Durcisseurs	Séries	Structures
Polyétheramines « Jeffamine »	Séries M (monoamines)	 R = H ou CH_3
	Séries D (diamines)	
	Séries T (triamines)	 R = C_2H_5 ou H
	Séries ED (diamines polyéthers)	
	Séries EDR (diamines plus réactives)	

Tableau 4 : Structures des différentes séries de polyétheramines « Jeffamine »

Ces durcisseurs possèdent une durée de vie en pot relativement longue du fait de la présence d'amines primaires sur des carbones secondaires et de groupements méthyles en général adjacents aux azotes. De plus, elles engendrent un faible retrait, une grande dureté ou flexibilité des produits réticulés mais avec des Tg plus basses.

2.2.1.4. Des amines modifiées : les cétimines

La modification des agents durcisseurs amines permet d'augmenter la durée de vie en pot, d'augmenter ou diminuer la vitesse de durcissement et d'améliorer la compatibilité avec le prépolymère époxy. Elle va également permettre de rendre liquide les durcisseurs et de réduire leur réactivité avec le dioxyde de carbone présent dans l'air.

Les cétimines ayant un grand intérêt en tant qu'agent durcisseur, sont formées par réaction entre une polyamine aliphatique telle que la DETA, TETA (**Tableau 2**) ou aromatique comme la *m*-XDA (**tableau 3**) avec une cétone comme la méthyléthylcétone (MEC) ou la méthylisobutylcétone (MIBC) (**Schéma 4**).[24]

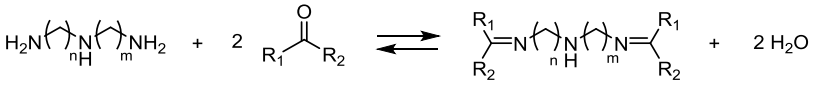


Schéma 4 : Synthèse d'un durcisseur cétimine

[24] Okuhira, H.; Kii, T.; Ochi, M.; Takeyama, H. Characterization of epoxy resin hardening with ketimine latent hardeners. *J. Adhesion Sci. Technol.* **2004**, *18*, 205-211. DOI: 10.1163/156856104772759412.

Ces durcisseurs mélangés avec un prépolymère époxy possèdent une cinétique de réticulation plus lente. Cependant, ils font partie des meilleurs durcisseurs latents. C'est-à-dire qu'ils peuvent être conservés à température ambiante, mais rapidement ils durcissent par la présence d'humidité.[25] Leur application est généralement limitée à des films fins du fait qu'elles régénèrent des cétones au cours du temps.[26]

2.2.2. Les durcisseurs polyamides

Les polyamides, contenant des amines primaires et secondaires, sont largement utilisés en tant qu'agent durcisseur pour les réseaux époxy. Ils sont formés par réaction de condensation entre un acide dimère et une polyamine en chauffant le mélange à différents paliers de températures comprises entre 120 et 250 °C jusqu'à une réaction complète (**Schéma 5**).[27]

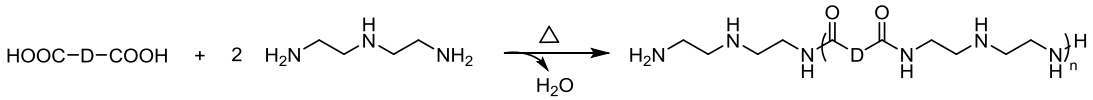


Schéma 5 : Synthèse d'un polyamide

Les amines résiduelles sur le squelette du polyamide réagissent avec des prépolymères de type bisphénol A pour former un réseau réticulé à température ambiante ou en dessous de celle-ci. Ces réactions de polymérisation sont moins exothermiques mais la cinétique de réticulation est plus lente en raison d'une réactivité moins importante. Cependant, les polyamides sont des thermoplastiques qui permettent d'obtenir des réseaux thermodurcissables avec de bonnes performances mécaniques combinant une résistance aux chocs ainsi que de bonnes propriétés de flexion et de compression.[28] Ils sont généralement moins réactifs que la plupart des polyamines mais ceux-ci peuvent être modifiés de manière à augmenter leur réactivité à température ambiante, diminuer la viscosité et améliorer la compatibilité avec les prépolymères époxy. Néanmoins, ils ont tendance à être de couleur noire, ce qui limite souvent leur application à des revêtements, adhésifs et matériaux d'étanchéité.

2.2.3. Le dicyandiamide

Le dicyandiamide ((DICY) ou cyanoguanidine) dont la structure est représentée en **Figure 2**, est un important durcisseur latent. Celui-ci forme des cristaux ayant un haut point de fusion allant de 207 °C à 210 °C.

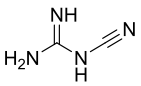


Figure 2 : Structure du dicyandiamide (DICY)

Le DICY peut être dissous dans la matrice polymère à l'aide d'un solvant. Cependant, il est normalement utilisé sous la forme d'une fine poudre dispersée dans le prépolymère époxy.

[25] Bordoloi, B. K.; Khatri, C. A.; Zavatsky, J. Matériau adhésif ou d'étanchéité à durcissement latent activé par l'humidité. EP2049166B1, **2010**.
[26] Suzuki, K.; Matsu-Ura, N.; Horii, H.; Sugita, Y.; Sanda, F.; Endo, T. Diethyl Ketone-Based Imine as Efficient Latent Hardener for Epoxy Resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 1744-1749. DOI: 10.1002/app.10101.
[27] Ripplinger, E. B.; Turakhia, R. H. Polyamide hardeners for epoxy resins. US20150252012A1, **2015**.
[28] Hara, O.; Tree Bond Co., LDT, Three Bond Technical News Issued December 20, **1990**.

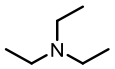
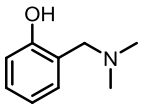
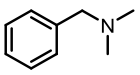
Généralement, un prépolymère époxy contenant cet agent durcisseur en quantité stœchiométrique entraîne la réticulation du réseau à haute température de 160 °C à 180 °C en 20 à 60 minutes.[29] Ces systèmes sont ainsi couramment employés dans les peintures et adhésifs puisqu'ils ont une bonne adhérence. Bien que le DICY présente une bonne latence, sa température de réticulation est tellement élevée et son temps de cuisson est assez long pour qu'un accélérateur soit généralement nécessaire.[30] Des composés basiques incluant des amines tertiaires, des imidazoles et des amines aromatiques sont communément additionnés au mélange pour faciliter cette réticulation.

Comme nous l'avons vu dans cette partie, différents agents de réticulation peuvent être utilisés afin de préparer des réseaux époxy. Néanmoins, la polymérisation du prépolymère époxy peut être accélérée par l'ajout de catalyseurs ou d'amorceurs comme nous l'avons noté pour le DICY.

2.3. Les catalyseurs ou amorceurs

2.3.1. Les amines tertiaires

Les amines tertiaires (**Tableau 5**) peuvent intervenir comme amorceur dans une polymérisation anionique à partir de prépolymères époxy. Dans ce cas de figure, l'homopolymérisation des monomères époxydes aboutit à une température de transition vitreuse plus haute, une meilleure résistance chimique, et un produit plus fragile qu'un matériau réticulé avec un durcisseur amine. Les mécanismes de polymérisation anionique amorcés par une amine tertiaire ont été très largement étudiés.[31]

Abréviations	Noms	Structures
PYR	Pyridine	
TEA	Triéthylamine	
DMP-10	2-(diméthylaminométhyl)phénol	
BDMA	Benzyldiméthylamine	

[29] Hong, S.-G.; Kuo, C.-W. The curing behavior of the epoxy/dicyandiamide (DICY)/2- methylimidazole system with intercalated clays. *e-Polymers* **2008**, 8, *134*. DOI: 10.1515/epoly.2008.8.1.1544.

[30] Hamerton, I. Recent Developments in Epoxy Resins. iSmithers Rapra Publishing. **1996**, *8*, 28. ISSN: 0889-3144.

[31] (a) Vàsquez, A.; Bentaleb, D.; Williams, R. J, J. Curing of diepoxides with ternary amines: Influence of temperature and initiator concentration on polymerization rate and glass transition temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43*, 967-976. DOI: 10.1002/app.1991.070430514. (b) Vàsquez, A.; Deza, R.; Williams, R. J, J. Molecular-mass distributions resulting from the homopolymerization of monoepoxides initiated by tertiary amines. *Polym. Bull.* **1992**, *28*, 459-465. DOI: 10.1007/BF00297340. (c) Matejka, L.; Podzimek, S.; Dušek, K. Differences in structure growth in amine curing of diglycidyl ether of bisphenol a and N,N-diglycidylaniline epoxy resins: Bifunctional models. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 473-480. DOI: 10.1002/pola.1995.080330314. (d) Matejka, L.; Dušek, K. Curing of diglycidylamine-based epoxides with amines: kinetic model and simultion of structure development. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 461-472. (e) Galante, M. J.; Vàsquez, A.; Williams, R. J. J. Macro- and microgelation in the homopolymerization of diepoxides initiated by tertiary amines. *Polym. Bull.* **1991**, *27*, 9-15. DOI: 10.1007/BF00296318.

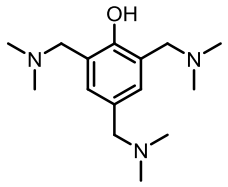
DMP-30	2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)phénol	

Tableau 5 : Exemples d'amines tertiaires utilisées comme amorceur de polymérisation anionique

Les amines tertiaires, par exemple la pyridine, la triéthylamine et le 2-(diméthylaminométhyl)phénol (DMP-10), peuvent être utilisées comme seul amorceur en combinaison avec d'autres systèmes réticulants (durcisseurs) tels que les polyamines, polyamides ou anhydrides. La quantité introduite dans les mélanges est variable puisqu'elle dépend du type d'agent durcisseur utilisé.

2.3.2. Les imidazoles

Tout comme les amines tertiaires telles que la benzyldiméthylamine (BDMA) et la 2,4,6-tris-(diméthylaminométhyl)phénol (DMP-30), les imidazoles sont des agents de réticulation pour polymérisation anionique de prépolymères époxy. De nombreux dérivés sont disponibles comme par exemple, un ester d'imidazole, un composé époxy-imidazole (DGEBA + 2 imidazoles), un complexe métallique d'un sel d'imidazole ou un sel d'imidazolium carboxylate, et peuvent être utilisés comme durcisseurs.[32] De plus, ils peuvent être employés en tant qu'accélérateur ou co-agent durcisseur avec les anhydrides d'acides, dicyandiamides, aromatiques polyhydroxylés et amines aromatiques.[33] Dans ce cas, les mélanges révèlent de meilleures propriétés que ceux avec les amines tertiaires incluant une durée de vie en pot plus longue, un durcissement plus rapide et une résistance à la chaleur plus élevée du matériau réticulé.

Concernant les imidazoles substitués, ils constituent une classe unique de durcisseurs qui trouvent des applications dans l'électronique, les adhésifs, l'automobile et les composites aérospatiaux. Ils sont généralement employés en tant qu'accélérateurs pour les réactions entre époxydes et agents réticulants mais ils peuvent aussi être hautement efficaces lorsqu'ils sont utilisés comme seuls durcisseurs. Ils sont des bases de Lewis particulièrement efficaces dans l'amorçage de l'homopolymérisation du prépolymère époxy même à très faible dose.[34] Celle-ci est établie par un mécanisme qui implique une première attaque nucléophile par l'amine secondaire de l'imidazole formant un zwitterion, qui est réarrangé en adduit 1:1 (époxyde:imidazole) par un transfert de proton interne. Une seconde attaque nucléophile de l'imidazole entraîne ensuite l'ouverture d'un second époxyde pour donner l'adduit 2:1 facilitant ainsi la polymérisation anionique du prépolymère époxyde.[35] Les durcisseurs imidazoles sont rendus latents par encombrement stérique ou insolubilité dans le prépolymère époxy à température ambiante.[36] Les systèmes époxy-imidazole sont généralement caractérisés par une température de transition vitreuse relativement élevée ainsi

[32] Dowbenko, R.; Anderson, C. C.; Chang, W.-H. Imidazole Complexes as Hardeners for Epoxy Adhesives. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1971**, *10*, 344-351. DOI: 10.1021/i360039a017.
[33] Heise, M. S.; Martin, G. C. Curing mechanism and thermal properties of epoxy-imidazole systems. *Macromolecules* **1989**, *22*, 99-104. DOI: 10.1021/ma00191a020**.**
[34] Ham, Y. R.; Kim, S. H.; Shin, Y. J.; Lee, D. H.; Yang, M.; Min, J. H.; Shin, J. S. A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin. *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 556-559. DOI: 10.1016/j.jiec.2010.03.022.
[35] Lei, D.; Ma, W.; Wang, L.; Zhang, D. Preparation of 2-ethyl-4-methylimidazole derivatives as latent curing agents and their application in curing epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42553. DOI: 10.1002/APP.42563.
[36] Arimitsu, K.; Fuse, S.; Kudo, K.; Furutani, M. Imidazole derivatives as latent curing agents for epoxy thermosetting resins. *Mater. Lett.* **2015**, *161*, 408-410. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.08.141.

qu'une polymérisation rapide. Par exemple, des prépolymères époxy ont récemment été polymérisés à partir de durcisseurs imidazole conduisant à deux systèmes complètement réticulés en moins de 15 min à 120 °C avec 4 % et 6 % en masse d'1-(2-cyanoéthyl)-2-éthyl-4-méthylimidazole présentant des Tgs supérieures à 130 °C.[37]

2.3.3. Les complexes d'amine-trifluorure de bore

Les acides de Lewis tels que BF_3, $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $FeCl_3$ et $AlCl_3$ sont connus pour être des catalyseurs de la polymérisation cationique. Ils ne sont pas uniquement utilisé pour les prépolymères de type DGEBA. Ce sont aussi des catalyseurs de polymérisation pour les prépolymères linéaires et cycliques. Les acides de Lewis réagissent instantanément avec les prépolymères époxy à température ambiante puisque leur vie en pot est inférieure à 30 secondes. Par conséquent, ils sont habituellement utilisés sous forme de complexes avec des amines comme l'acide de Lewis amine-trifluorure de bore $BF_3 \leftarrow NH_2$-R.

Les complexes ont différentes propriétés en fonction du type d'amine (point de fusion, réactivité). Le complexe amine-BF_3 est un catalyseur qui est ajouté généralement dans une proportion de 1 à 5 mol %.[38] Les systèmes réticulés possèdent une haute température de déformation à la chaleur comprise entre 150 et 170 °C. En raison de la latence et de la résistance à la chaleur des réseaux époxy, les complexes sont utilisés dans les isolants électriques, matériaux stratifiés et plastiques renforcés en fibre de carbone. Les complexes de trifluorure de bore sont aussi utilisés pour générer des coulées de matrices polymères et des revêtements avec une température de transition vitreuse supérieure à 200 °C.

2.4. Les mécanismes de polymérisation

Dans la littérature, plusieurs mécanismes de polymérisation ont été démontrés : i) la polymérisation par étape ; ii) la polymérisation en chaîne et iii) la combinaison des deux mécanismes de polymérisation.[15]

La polymérisation par étapes consiste en une succession de réactions élémentaires entre des sites réactifs. D'une manière indépendante, une étape entraine la disparition de deux sites réactifs et permet la création d'une nouvelle liaison covalente entre une paire de groupes fonctionnels. La fonctionnalité du monomère, c'est-à-dire le nombre de sites réactifs et le ratio molaire entre les sites co-réactifs sont les principaux paramètres qui contrôlent la structure du polymère. Les réactifs doivent être bifonctionnels pour obtenir des polymères linéaires puisque la croissance du polymère est interrompue avec des réactifs monofonctionnels. Des polymères réticulés sont obtenus à condition qu'au moins un des monomères utilisés présente une fonctionnalité supérieure à 2. La masse molaire du produit va augmenter progressivement et la polydispersité va tendre vers 2 pour un polymère linéaire. En revanche, l'évolution de la masse molaire devient infinie à une conversion critique (gélation) pour les polymères réticulés.

En revanche, la polymérisation en chaîne est caractérisée par différentes étapes qui sont l'amorçage, la propagation, le transfert de chaîne et la terminaison. Dans le cas des époxydes, l'étape d'amorçage produit un ion (anion ou cation) qui est le centre actif de la polymérisation. Cet ion peut

[37] Wang, Y.; Liu, W.; Qiu, Y.; Wei, Y. A One-Component, Fast-Cure, and Economical Epoxy Resin System Suitable for Liquid Molding of Automotive Composite Parts. *Materials* **2018**, *11*, 685. DOI: 10.3390/ma11050685.
[38] Harris, J. J.; Temin, S. C. Proposed Mechanism for the Curing of Epoxy Resins with Amine-Lewis Acid Complexes or Salts. *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, *10*, 523-534. DOI: 10.1002/app.1966.070100402.

être obtenu par une réaction chimique ou une source d'irradiation adéquate. Après génération des centres actifs, des chaînes primaires sont formées par l'addition consécutive de monomères au cours de l'étape de propagation. Etant donné que les centres actifs sont toujours présents aux extrémités des chaînes primaires, la réaction de propagation continue jusqu'à ce qu'elle soit interrompue par une étape de transfert de chaîne ou de terminaison. La structure du polymère est une nouvelle fois contrôlée par la fonctionnalité des monomères, le ratio molaire entre l'amorceur et les monomères, la concentration des espèces induites dans les étapes de transfert de chaîne, et la température (cycle thermique) qui affecte les taux relatifs des différentes étapes.

2.4.1. La polymérisation par étapes

Dans certaines conditions, les groupes époxydes peuvent réagir avec des amines, phénols, mercaptans, isocyanates ou acides. Cependant, les amines sont les plus communément utilisées en tant que durcisseurs de prépolymères époxy. Par conséquent, nous discuterons de la polymérisation par étapes d'un système époxy-amine. De nombreux auteurs ont étudié les mécanismes et la cinétique de réaction des prépolymères époxydes en présence de co-monomères diamines.[39] La polymérisation engendrée est une polyaddition exothermique et irréversible. Les différentes réactions de réticulation sont caractérisées par la transformation d'un liquide visqueux de faible masse molaire en un solide amorphe viscoélastique de masse molaire quasi-infinie. Le matériau résultant est alors un réseau tridimensionnel. Les mécanismes de cette polymérisation sont complexes puisqu'ils offrent plusieurs possibilités. Toutefois, trois réactions sont généralement considérées (**Schéma 6**).

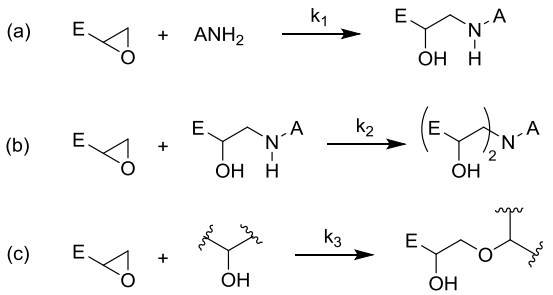


Schéma 6 : Types de réactions de la polymérisation par étapes

Lors de la première réaction, le doublet de l'amine primaire vient attaquer le carbone le moins encombré de l'époxyde (**Schéma 6a**) pour conduire à une amine et un alcool secondaire. Ensuite, l'amine secondaire formée réagit avec un autre groupement époxyde pour conduire à une amine tertiaire et deux alcools secondaires (**Schéma 6b**). Ces deux réactions sont en compétition et

[39] (a) Sabra, A.; Lam, T. M.; Pascault, J. P.; Grenier-Loustalot, M. F.; Grenier, P. Characterization and behaviour of epoxy-based diaminodiphenylsulphone networks. *Polymer* **1987**, *28*, 1030-1036. DOI: 10.1016/0032-3861(87)90181-9. (b) Sung, C. S. P.; Pyun, E.; Sun, H. L. Characterization of epoxy cure by UV-visible and fluorescence spectroscopy: azo chromophoric labeling approach. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2922-2932. DOI: 10.1021/ma00166a008. (c) Riccardi, C. C.; Adabbo, H. E.; Williams, R. J. J. Curing Reaction of Epoxy Resins with Diamines. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 2481-2492. DOI: 10.1002/app.1984.070290805. (d) Charlesworth, J. An Analysis of the Substitution Effects Involved in Diepoxide-Diamine Copolymerization Reactions. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 621-628. DOI: 10.1002/pol.1980.170180221. (e) Dušek, K.; Ilavský, M.; Luňak, S. Curing of epoxy resins. I. Statistics of curing of diepoxides with diamines. *J. Polym. Sci.: Symp.* **1975**, *53*, 29-44. DOI: 10.1002/polc.5070530107. (f) Luňák, S.; Dušek, K. Curing of epoxy resins. II. Curing of bisphenol a diglycidyl ether with diamines. *J. Polym. Sci.: Symp.* **1975**, *53*, 45-55. DOI: 10.1002/polc.5070530108. (g) Horie, K.; Hiura, H.; Sawada, M.; Mita, I.; Kambe, H. Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines. *J. Polym. Sci.: Part 1-A* **1970**, *8*, 1357-1372. DOI: 10.1002/pol.1970.150080605.

suivent le même mécanisme.[40] Elles peuvent être accélérées par la présence de donneurs de protons tels que les groupements hydroxyles provenant du prépolymère, du durcisseur ou d'éventuelles impuretés, par exemple de l'eau, présentes dans le mélange réactionnel. La réaction époxy-amine est dite auto-catalytique car une augmentation de la vitesse de la réaction est observée au début de la réticulation du fait de la formation d'un groupement hydroxyle. La dernière réaction consiste à l'éthérification entre un époxyde et un groupement hydroxyle initialement présent dans le prépolymère époxyde ou généré au cours des deux réactions précédentes (**Schéma 6c**). Celle-ci correspond donc à l'homopolymérisation des époxydes et elle ne se produit que sous certaines conditions. En l'absence de catalyseur, les réactions d'éthérification sont souvent minoritaires donc négligeables. Cependant, la réaction d'éthérification peut se produire à haute température avec un excès de groupements époxydes ou l'utilisation d'amines aromatiques moins réactives.[41] Elle modifie alors le ratio stœchiométrique initial basé sur les époxydes en fonction des atomes d'hydrogène d'amine. Cette réaction peut être catalysée par les amines tertiaires,[42] qui résultent de la réaction des amines secondaires, ou qui sont déjà présentes dans la structure initiale des réactifs comme dans le cas de la *N,N,N',N'*-tétraglycidyl-4,4'-méthylène dianiline (TGMDA). Dans le cas des amines aromatiques, les amines tertiaires formées ne peuvent pas catalyser l'homopolymérisation des groupes époxy pour des températures inférieures à 150°C.[43] L'éthérification peut être en compétition avec la réaction d'addition du durcisseur amine lorsque celui-ci présente une faible nucléophilie comme dans le cas du 4,4'-méthylène bis(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA).[44] Quand la concentration en époxydes est égale (système stœchiométrique) ou inférieure à la concentration en fonctions NH (amine 1e et amine 2e), la réaction d'éthérification est défavorisée en accord avec un époxyde en défaut qui réagira prioritairement avec l'azote.[45]

La réactivité de l'amine augmente selon son caractère nucléophile. Par conséquent, les amines aliphatiques sont plus réactives que les amines aromatiques. Les amines aliphatiques sont notamment utilisées pour des systèmes nécessitant des températures de mise en œuvre plus faibles, par exemple pour des applications de type revêtements ou adhésifs, tandis que les amines aromatiques sont plus utilisées pour des applications composites.

Ainsi, le phénomène de réticulation peut être accéléré sous l'action d'un amorceur ou par copolymérisation avec différents types d'agents de réticulation induisant une homopolymérisation.

2.4.2. L'homopolymérisation en chaîne

Les groupes époxydes peuvent réagir aussi bien avec des espèces nucléophiles et électrophiles. Ainsi, des acides et des bases de Lewis sont capables d'amorcer la réaction de polymérisation en chaîne des monomères époxydes. Les amorceurs couramment utilisés sont sensiblement identiques à la polymérisation par étapes (amines tertiaires, imidazoles, sels d'ammonium ou complexe de trifluorure de bore) auxquels s'ajoutent des sels aromatiques

[40] Wang, X.; Gillham, J. K. Competitive primary amine/epoxy and secondary amine/epoxy reactions: Effect on the isothermal time-to-vitrify. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43*, 2267-2277. DOI: 10.1002/app.1991.070431216.
[41] Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J. A kinetic scheme for an amine-epoxy reaction with simultaneous etherification. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 3445-3456. DOI: 10.1002/app.1986.070320208.
[42] Mezzenga, R.; Boogh, L.; Manson, J. A. E.; Pettersson, B. Effects of the branching architecture on the reactivity of epoxy-amine groups. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4373-4379. DOI: 10.1021/ma991906w.
[43] Rozenberg B.A. Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines. In: Dušek K. (eds) Epoxy Resins and Composites II. Advances in Polymer Science, vol 75. Springer, Berlin, Heidelberg, **1986**. DOI: 10.1007/BFb0017916.
[44] Ramos, J. A.; Pagani, N.; Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Goyanes, S. N.; Mondragon, I. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems. *Polymer* **2005**, *46*, 3323-3328. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.02.069.
[45] Barrère, C.; Dal Maso, F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **1997**, *52*, 317-335. DOI: 10.2516/ogst:1997043.

complexes d'acides de Lewis (iodonium diaryle, triarylsulfonium ou benzène diazonium). La propagation a lieu à partir d'un alcoolate pour une polymérisation anionique (**Schéma 7a**) ou d'un oxonium dans le cas d'une polymérisation cationique (**Schéma 7b**).

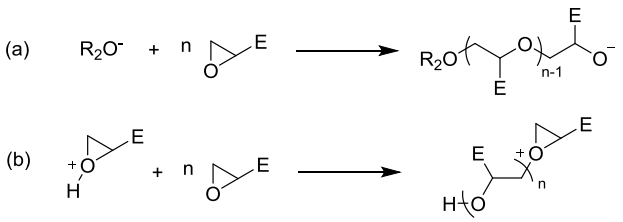


Schéma 7 : Réactions de propagation d'homopolymérisation en chaîne

Le transfert de chaînes et les étapes de terminaison arrêtent la propagation de la chaîne assez rapidement menant à des valeurs relativement basses du degré moyen de polymérisation des chaînes primaires (généralement inférieure à 10). La polymérisation en chaîne de monomères portant plusieurs époxydes (≥ 2) dans leur structure mène à des réseaux.

2.4.3. Copolymérisation en chaîne

Alors que la réaction époxy-acide suit un mécanisme par étapes, la réaction des époxydes avec des anhydrides cycliques initiée par des bases de Lewis a lieu par copolymérisation en chaîne. L'initiation implique la réaction d'une base de Lewis avec un groupe époxyde donnant un zwitterion qui contient un atome d'azote quaternaire (quand la base utilisée est une amine tertiaire) et un anion alcoolate (**Schéma 8a**). L'alcoolate réagit très rapidement avec un groupe anhydride, amenant à des espèces contenant un anion carboxylate comme centre actif (**Schéma 8b**).

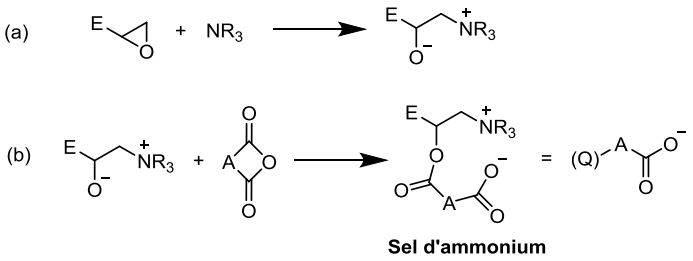


Schéma 8 : Réaction d'initiation de la copolymérisation en chaîne

Le sel d'ammonium obtenu est considéré comme amorceur de la copolymérisation en chaîne. La propagation se fait par la réaction de l'anion carboxylate avec un époxyde régénérant un ion alcoolate (**Schéma 9a**). Celui-ci va rapidement réagir avec un groupe anhydride pour reconduire à un anion carboxylate (**Schéma 9b**) ($k_{p2} > k_{p1}$). Il en résulte une alternance de copolymérisation en chaîne de l'époxyde et de l'anhydride.

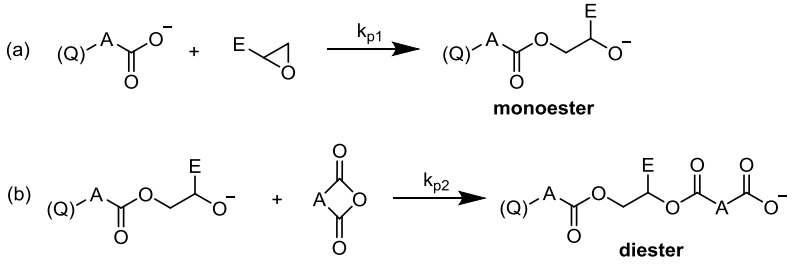


Schéma 9 : Réaction de propagation avec un acide (a) et un anhydride (b)

2.4.4. Polymérisation double

Dans quelques formulations, les réactions époxy-amine et époxy-phénol sont accélérées par l'addition d'un acide de Lewis (typiquement un complexe BF_3-amine) ou une base de Lewis (parfois une amine tertiaire ou un imidazole) en tant que catalyseurs. Le procédé de réticulation devient complexe en raison de la combinaison des mécanismes de polymérisation par étapes et en chaîne, et la compétition entre les deux séquences dépend de la température de cuisson. La stœchiométrie propre à la réaction de polymérisation par étapes n'est généralement pas respectée puisqu'un large excès de groupements époxydes est initialement introduit dans la formulation.

A partir de l'ensemble des durcisseurs qui existent, il est possible de préparer différents types de réseaux ayant des températures de transition vitreuse différentes en fonction de l'application visée et nécessitant ou non des températures de mise en œuvre élevées.

3. Propriétés générales et applications des polymères époxy

Disponibles dans une large variété de formes physiques allant du liquide de faible viscosité aux solides à point de fusion élevé, les réseaux époxy sont utilisables pour une vaste gamme de processus et d'applications.[19] Les époxydes réticulés présentent des propriétés remarquables qui permettent leur utilisation comme adhésifs, revêtements et composites. Ils possèdent des propriétés mécaniques élevées, une bonne performance adhésive, une excellente stabilité, une bonne résistance chimique et physique ainsi qu'une excellente résistance à la chaleur. En fonction de leurs nombreuses propriétés, les réseaux époxy peuvent être utilisés dans un grand nombre de domaines d'applications tels que l'électrique et l'électronique, l'aéronautique, l'automobile, les composites, ainsi que pour la fabrication de nombreux objets et revêtements de notre vie quotidienne.[46]

3.1. Propriétés des réseaux époxy

Leur utilisation dans une variété d'application est en grande partie due à plusieurs raisons. Tout d'abord, aucune émission de produits volatils n'est détectée lors de la réaction de polymérisation. Ensuite, une flexibilité dans le choix de monomères et co-monomères permet d'obtenir divers polymères allant de systèmes avec de faibles Tgs à des matériaux aux Tgs élevées. De plus, il est possible d'utiliser et de combiner différents procédés de polymérisation. Une très forte adhésion est possible sur des surfaces variables en raison de groupements polaires présents dans la structure et il est possible d'introduire différents modifiants pour générer des propriétés optiques (dispersions de gouttelettes de cristaux liquides dans la matrice époxy)[47] ou pour augmenter la dureté.

Le DGEBA est d'ailleurs le prépolymère époxy le plus répandu puisque sa structure présente de nombreux avantages, résumés sur la **Figure 3,** qui confèrent de nombreuses propriétés au matériau polymère.[45,48]

[46] Viretto, A.; Galy, J. Development of Biobased Epoxy Matrices for the Preparation of Green Composite Materials for Civil Engineering Applications *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, 1700521. DOI: 10.1002/mame.201700521.
[47] Bouteiller, L.; Le Barny, P. Polymer-dispersed liquid crystals: Preparation, operation and application. *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 157-174. DOI: 10.1080/02678299608032820.
[48] Kiselev, A. D.; Yaroshchuk, O. V.; Dolgov, L. Ordering of droplets and light scattering in polymer dispersed liquid crystal films. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 7183-7197. DOI: 10.1088/0953-8984/16/41/002.

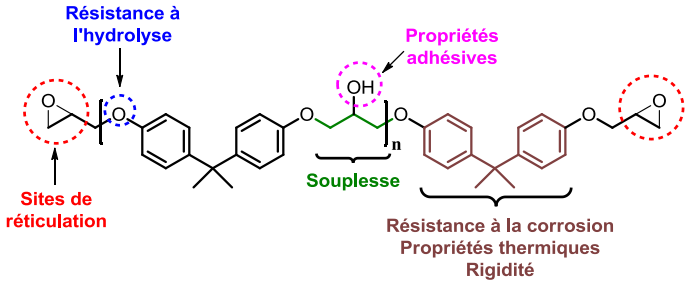


Figure 3 : Avantages de la structure du DGEBA

Parmi les prépolymères époxy, celui-ci est largement employé dans l'industrie. Cependant, il est obtenu à partir du bisphénol A (BPA : HOPh-**C(CH$_3$)$_2$**-PhOH), un monomère phénolique ayant un impact négatif sur la santé et l'environnement puisque celui-ci est classé cancérogène, mutagène et reprotoxique (CMR).[49] Par conséquent, le développement de composés alternatifs au BPA est devenu une priorité aujourd'hui.[50] De nombreuses variantes du DGEBA sont également utilisées avec par exemple, un prépolymère produit à partir du 3,3',5,5'-tétrabromobisphénol-A (PBBA). Celui-ci est principalement utilisé dans les applications électriques puisqu'elle confère un caractère ignifuge au produit fini. Un autre type de prépolymère époxy phénolique, le diglycidyl éther de bisphénol F (HOPh-**CH$_2$**-PhOH), est principalement utilisé en raison d'une viscosité plus faible que celle du DGEBA. Ce prépolymère plus facile à mettre en œuvre conduit à une diminution de la température de transition vitreuse. Cependant, des versions à masse molaire plus élevée de celui-ci ne sont pas disponibles contrairement aux prépolymères de bisphénol A.

3.2. Applications des réseaux époxy

Les réseaux époxy sont utilisés dans une très vaste gamme d'applications dont les marchés ne cessent de croître avec une croissance allant de 4 à 7 % par an (**Figure 4**).

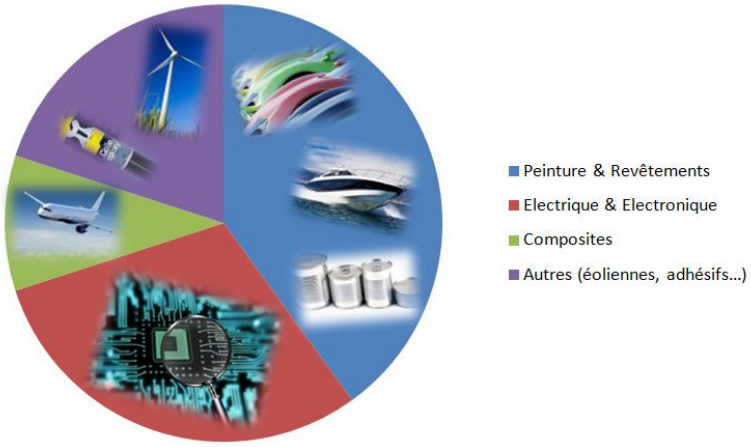


Figure 4 : Principaux marchés des polymères époxy

[49] Eladak, S.; Grisin, T.; Moison, D.; Guerquin, M.-J.; N'Tumba-Byn, T.; Pozzi-Gaudin, S.; Benachi, A.; Livera, G.; Rouiller-Fabre, V.; Habert, R. A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. *Fertility and Sterility* **2015**, *103*, 11-21. DOI: 10.1016/j.fertnstert.2014.11.005.

[50] (a) Rosenmai, A. K.; Dybdahl, M.; Pedersen, M.; van Vugt-Lussenburg,B. M. A.; Wedebye,E. B.; Taxvig,C.; Vinggaard, A. M. Are Structural Analogues to Bisphenol A Safe Alternatives? *Toxicological Sciences* **2014**, *139*, 35-47. DOI: 10.1093/toxsci/kfu030. (b) Maiorana, A.; Stephen Spinella, S.; Gross, R. A. Bio-Based Alternative to the Diglycidyl Ether of Bisphenol A with Controlled Materials Properties. *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 1021-1031. DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00014.

3.2.1. Peinture et revêtements

Le marché occupant plus de 40 % de l'utilisation totale des réseaux époxy est celui de la peinture et des revêtements. Ces outils de protection possèdent une excellente dureté et une haute résistance à la chaleur. Une importante demande en revêtements automobiles occupe principalement ce marché. Presque 28 000 tonnes de matrices époxy basées sur le bisphénol A sont utilisées chaque année pour couvrir des voitures fabriquées en Europe. Le revêtement à base de réseau époxy a été introduit dans la production de véhicule il y a 30 ans, offrant des avantages pour la prévention de la rouille et de la corrosion sur la carrosserie des véhicules et sur les principales parties métalliques. Ce procédé est connu comme étant la Déposition Électro Cathodique Flottante (CED) qui nécessite l'application d'un revêtement mince à base d'époxyde anticorrosif principalement sur les parties métalliques. Cette technique s'est répandue dans les années 1980 et est utilisée aujourd'hui pour 90 % des voitures produites. Ainsi, le rôle des réseaux époxy est de fournir une meilleure adhérence au métal et une résistance aux agents corrosifs. En outre, l'époxyde permet l'application d'une fine couche uniforme directement sur le métal, même dans de très petits espaces et des cavités. Toutefois, d'autres applications en tant que peinture et revêtements sont également présentes dans la construction, la marine,[51] les conserves métalliques et contenants en tant que protection contre la corrosion.[52]

3.2.2. Electrique et électronique

L'électrique et l'électronique représentent environ 30 % du marché total des réseaux époxy. En tant que bons isolants électriques, les polymères époxy sont notamment utilisés pour les cartes de circuits imprimés.[53] De plus, les réseaux époxy peuvent servir dans de nombreux appareillages en raison de leurs performances mécaniques qui restent satisfaisantes malgré des élévations de température ou en présence d'humidité.[54] Leur faible absorption d'eau et leur résistance exceptionnelle aux divers agents chimiques leur apportent une stabilité dimensionnelle permettant leur emploi dans ce secteur. Elles permettent une isolation uniforme et préservent la performance des composants électriques. Elles peuvent être utilisées dans des générateurs, des transformateurs de types secs et des appareillages de commutation en tant que protection de ces dispositifs vis-à-vis de l'environnement. Des applications typiques sont les fils et les câbles, les isolants à haute tension ainsi que la protection contre les interférences électromagnétiques entrantes (EMI), etc.

3.2.3. Composites

L'utilisation des prépolymères époxy dans les composites représente environ 10 % du marché total. Les polymères époxy appartiennent aux systèmes de réseaux les plus généralement utilisés dans l'industrie des composites.[55] Ils sont fréquemment utilisés avec la fibre de carbone continue dans l'aérospatiale,[56] la marine et d'autres applications très performantes. De plus, leur pouvoir

[51] Epoxy Resin Committee - July 2015, EPOXY RESINS IN MARINE COATINGS ASSESSMENT OF POTENTIAL BPA EMISSIONS. www.epoxy-europe.eu

[52] Hao, Y.; Liu, F.; Han, E-H. Protection of epoxy coatings containing polyaniline modified ultra-short glass fibers. *Progress in Organic Coatings*. **2013**, *76*, 571-580. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.11.012.

[53] Johari, G. P. Electrical properties of epoxy resins. In: Ellis B. (eds) *Chemistry and Technology of Epoxy Resins.* Springer, Dordrecht, **1993**, 175-205. DOI: 10.1007/978-94-011-2932-9_6.

[54] El-Tantawy, F.; Kamada, K.; Ohnabe, H. In situ network structure, electrical and thermal properties of conductive epoxy resin–carbon black composites for electrical heater applications. *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 112-126. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00401-9.

[55] Yan, L. Plain concrete cylinders and beams externally strengthened with natural flax fabric reinforced epoxy composites. *Mater. Struct.* **2016**, *49*, 2083-2095. DOI: 10.1617/s11527-015-0635-1.

[56] Cinquin, J. Les composites en aérospatiale. Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites, AM5645v1, **2002**.

adhésif sur un grand nombre de surfaces explique aussi leur utilité dans les stratifiés, les composites et les nombreux collages. Le domaine des composites constitue le marché le plus croissant avec une augmentation de 7 % du taux de croissance global annuel (CAGR) à l'échelle mondiale et même de 7 % aux Etats-Unis grâce à l'aviation. L'A350 XWB fut d'ailleurs le premier airbus constitué avec plus de 50 % de composites (**Figure 5**).

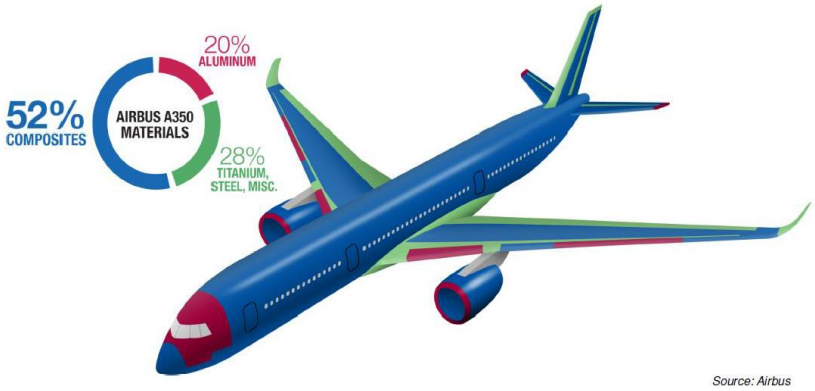


Figure 5 : Composition matérielle de l'airbus A350.

Toutefois, le Boeing 787 datant de 2011 présentait déjà 50 % de matériaux composites et 20 % d'aluminium. En revanche, les avions précédents était composé de seulement environ 15 % en masse de matériaux composites pour l'A340 (mis en service en 1993) et d'environ 23 % pour l'A380 (mis en service en 2007).

Ainsi, les prépolymères époxy sont des matériaux thermodurcissables possédant de nombreuses propriétés. Selon leur formulation, ceux-ci présentent une excellente stabilité thermique et chimique ainsi que de bonnes propriétés mécaniques et adhésives.[57] Ces caractéristiques uniques permettent alors leur emploi dans un grand nombre d'applications. Par ailleurs, les réseaux époxy/amine sont aussi connus comme étant de bons polymères hôtes pour électrolytes et en particulier pour les liquides ioniques.[58]

4. Les polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des polymères comportant de nombreux sites ioniques. Une fois dissout dans un solvant polaire comme l'eau, le polymère se dissocie, et apparaissent alors des charges sur son squelette et des contre-ions en solution. La charge est dépendante des groupements chimiques présents et parfois du pH de la solution. Les polyélectrolytes sont classés en fonction de la nature des charges portées par le polymère (Voir **Partie I-Chapitre III-2.1.**). Ceux possédant des charges positives sont appelés polycations, par exemple une polyéthylèneimine ou une polyvinylamine, tandis que ceux comportant des charges négatives sont nommés polyanions tels qu'un poly(acide acrylique), les pectines et les alginates (**Tableau 6**). Lorsqu'ils possèdent des charges positives et négatives comme les polybétaïnes, ce sont des polyampholytes.[59]

[57] Petrie, E. M. Epoxy Adhesives Formulations, ed. McGraw-Hill, **2006**.
[58] Matsumoto, K.; Endo, T. Confinement of Ionic Liquid by Networked Polymers Based on Multifunctional Epoxy Resins. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6981-6986. DOI: 10.1021/ma801293j.
[59] Deen, G. R.; Wei, T. T.; Fatt, L. K. New stimuli-responsive polyampholyte: Effect of chemical structure and composition on solution properties and swelling mechanism. *Polymer* **2016**, *104*, 91-103. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.09.094.

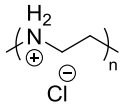
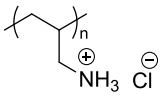
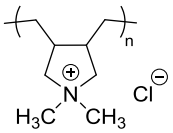
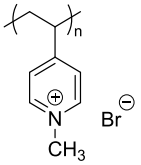
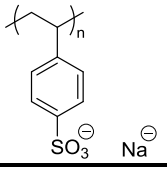
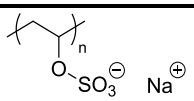
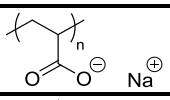
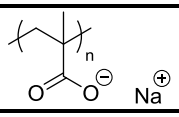
Polyélectrolytes	Abbréviations	Noms chimiques	Structures
Polycations	LPEI	Poly(éthylène imine) linéaire	
	PAH	Poly(allylamine hydrochlorure)	
	PDDA	Poly(diméthyl diallylammonium) chlorure	
	PVMP	Poly(4-vinyl-1-méthyl-pyrridinium) bromure	
Polyanions	PPS	Poly(styrène sulfonate)	
	PVS	Poly(vinyl sulfonate)	
	PAA	Poly(acide acrylique)	
	PMA	Poly(acide méthacrylique)	

Tableau 6 : Structure de polyélectrolytes communément utilisés

Historiquement, les polyélectrolytes sont des électrolytes polymères solides composés d'une matrice polymère et d'un sel ou des électrolytes polymères gélifiés constitués de façon identique mais avec ajout d'un solvant organique. Un électrolyte polymère solide est un polymère conducteur ionique tandis qu'un électrolyte gélifié est un électrolyte liquide contenu dans un polymère hôte. Le polymère électrolyte le plus commun est le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) qui a été découvert en 1973 comme étant conducteur lorsqu'il est complexé avec un ion métallique alcalin.[60] Il est encore aujourd'hui principalement étudié en tant qu'électrolyte pour les batteries.[61] Les électrolytes polymères solides possèdent de nombreux avantages incluant une stabilité dimensionnelle. Cependant, leur conductivité ionique très faible, de l'ordre de 10^{-11} mS.cm^{-1}, est une limitation qu'il est possible d'améliorer par l'ajout de sel de lithium.[62] En effet, Armand et al. ont notamment proposé son emploi comme électrolytes tout solides dans des batteries au lithium.[63] Ces nouveaux

[60] Fasciani, C.; Panero, S.; Hassoun, J.; Scrosati, B. Novel configuration of poly(vinylidenedifluoride)-based gel polymer electrolyte for application in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2015**, *294*, 180-186. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.068.
[61] Xue, Z.; Heb, D.; Xie, X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19218-19253. DOI: 10.1039/C5TA03471J.
[62] Yang, L.-Y.; Wei, D.-X.; Xu, M.; Yao,Y.-F.; Chen, Q. Transferring Lithium Ions in Nanochannels: A PEO/Li$^+$ Solid Polymer Electrolyte Design. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3631-3635. DOI: 10.1002/anie.201307423.
[63] Armand, M. Polymer solid electrolytes - an overview. Solid State Ionics **1983**, *9-10*, 745-754. DOI: 10.1016/0167-2738(83)90083-8.

électrolytes polymères ont d'ailleurs rendu possible l'utilisation du lithium métallique à l'électrode négative, sans formation de dendrites. Des systèmes à densités d'énergie élevées ont alors été envisagés. Cependant la conductivité ionique des électrolytes « secs » à base de POE reste trop faible à température ambiante avec des valeurs comprises entre 10^{-2} et 10^{-1} $mS.cm^{-1}$ en raison de la cristallinité du POE et de ses complexes, ceux-ci ne formant une phase amorphe conductrice qu'à partir de 50 °C.

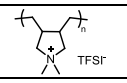
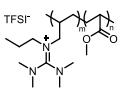
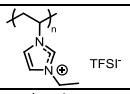
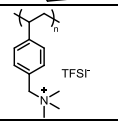
Dans le cas des polyélectrolytes solides, la conductivité ionique du matériau est donc associée au déplacement des cations lithium et du sel anionique dans la matrice. Concernant les polyélectrolytes gélifiés, leur conductivité ionique est bien souvent supérieure puisque le solvant organique facilite le déplacement des ions. Un intérêt grandissant est actuellement porté sur ces systèmes puisqu'ils possèdent une faible volatilité et une stabilité thermique élevée. Ils sont généralement utilisés comme gels électrolytes dans les batteries lithium composés de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), un solvant à base de carbonate et un sel de lithium.[60]

5. Les électrolytes polymères gélifiés

Les électrolytes dits « gélifiés » sont confinés dans un polymère hôte en fonction duquel ils sont classés en tant que polymères linéaires non ioniques, polymères liquides ioniques (PILs) ou polymères tridimensionnels. Le **Tableau 7** résume l'ensemble des études que nous n'aborderons que succinctement.[64] Ainsi, nous noterons que de nombreux travaux ont été réalisés à partir des électrolytes conventionnels mais récemment les liquides ioniques (LIs) sont devenus particulièrement intéressants en tant que solvant d'électrolytes.[65]

Polymère hôte		**Electrolyte**	**Composition**	**Conductivité ionique σ ($mS.cm^{-1}$)**	**Electrodes -/+**	**Réf.**
Polymère linéaire	PEO	$PYR_{13}TFSI$ LiTFSI	EO/Li = 20[a] PYR^{+}_{13}/Li^{+}= 1,73[a]	0,59 (40°C)	Li/V_2O_5	[66]
		$PYR_{14}TFSI$ LiTFSI	EO/Li = 10[a] PYR^{+}_{14}/Li^{+}= 0,96[a]	0,49 (40 °C)	Li/LFP LTO/LFP	[67] [68]
		$PP_{1.3}TFSI$ LiTFSI	EO/Li = 20[a] PYP^{+}_{13}/Li^{+}= 1,27[a]	0,87 (60 °C)	Li/LFP	[69]
		Et_3STFSI LiTFSI	EO/Li = 20[a] Et_3S^{+}/Li^{+}= 1,5[a]	2,95 (45 °C)	N/A	[70]
		BMITFSI LiTFSI	EO/Li = 20[a] 60 % BMITFSI[b]	0,57 (40 °C)	Li/LFP	[71]

[64] LECLERE, M., Synthèse de (poly)électrolytes pour accumulateur Li-ion à haute densité d'énergie, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2016**.
[65] Ye, Y.-S.; Rick, J.; Hwang, B.-J. Ionic liquid polymer electrolytes. *J. Mater. Chem. A.* **2013**, *1*, 2719-2743. DOI: 10.1039/C2TA00126H.
[66] Mecerreyes, D. Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology, ed. Springer, **2015**. DOI: 10.1007/978-3-662-44903-5.
[67] Kim, G-T.; Appetecchi, G. B.; Alessandrini, F.; Passerini, S. Solvent-free, $PYR_{1A}TFSI$ ionic liquid-based ternary polymer electrolyte systems I. Electrochemical characterization. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 861-869. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.
[68] Kim, G.-T.; Jeong, S. S.; Xue, M.-Z.; Balducci, A.; Winter, M.; Passerini, S.; Alessandrini, F.; Appetecchi, G. B. Development of ionic liquid-based lithium battery prototypes. *J. Power Sources* **2012**, *199*, 239-246. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.036.
[69] Yongxin, A.; Xinqun, C.; Pengjian, Z.; Lixia, L.; Geping, Y. Improved properties of polymer electrolyte by ionic liquid PP1.3TFSI for secondary lithium ion battery. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 383-389. DOI: 10.1007/s10008-011-1340-9.
[70] Fisher, A. S.; Khalid, M. B.; Widstrom, M.; Kofinas, P. Solid polymer electrolytes with sulfur based ionic liquid for lithium batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9767-9773. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.081.
[71] Choi, J.-W.; Cheruvally, G.; Kim, Y.-H.; Kim, J.-K.; Manuel, J.; Raghavan, P.; Ahn, J.-H.; Kim, K.-W.; Ahn, H.-J.; Choi, D. S.; Song, C. E. Poly(ethylene oxide)-based polymer electrolyte incorporating room-temperature ionic liquid for lithium batteries. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1235-1241. DOI: 10.1016/j.ssi.2007.06.006.

	PVDF-HFP	$PYR_{1201}TFSI$ LiTFSI	0,41 mol/kg LiTFSI dans LI 29 % PVDF-HFP[b] 3 % SiO_2[b]	0,25 (20 °C)	Li/LFP	[72]
		$PYR_{24}TFSI$ LiTFSI	0,2 mol/kg LiTFSI dans LI 30 % PVDF-HFP[b]	0,37 (20 °C)	N/A	[73]
		EMITFSI LiTFSI	PVDF- HFP/LiTFSI = 1[c] EMI^+/Li^+ = 1[c]	2,11 (30 °C)	LTO/LFP	[74]
		B4MePyTFSI LiTFSI	1M LiTFSI dans LI 33,3 % LI[b]	~ 0,201 (TA)	Li/LFP	[75]
	PEC	$PYR_{14}TFSI$ LiTFSI	PEC/PYR_{14}^+/Li^+ : 1/1/0,2[a] 5 % SiF[b]	~ 0,01 (80 °C)	Li/LFP	[76]
	PMMA	$PYR_{14}TFSI$ LiTFSI	86 % $PYR_{14}TFSI$[b] 9 % LiTFSI[b]	~ 1 (20 °C)	N/A	[77]
	PVDF-HFP / PHEMO	EMITFSI LiTFSI	PHEMO/PVDF-HFP = 1,96[c] EMI^+/Li^+ = 3[c]	1,37 (20 °C)	Li/LFP	[78]
Polymère liquide ionique		$PYR_{14}TFSI$ LiTFSI	12,4 % LiTFSI 60 % $Pyr_{14}TFSI$	~ 0,16 (20 °C)	Li/LFP	[79]
		Ig3TFSI LiTFSI SiO_2	11,8 % LiTFSI 23,5 % Ig3TFSI 0,06 % SiO_2	~ 0,12 (80 °C)	Li/LFP	[80]
		$IM(2o2)_{11}TFSI$ LiTFSI	20 % LiTFSI 60 % $IM(2o2)_{11}TFSI$	~ 0,18 (60 °C)	Li/LFP	[81]
		DEMETFSI LiTFSI	12 % LiTFSI 33 % DMETFSI	~ 0,76 (60 °C)	Li/LFP	[82]
PUA réticulé	IPDI PEG	$PYR_{14}TFSI$ LiTFSI	O/Li = 15/1[a] 40 % $PYR_{14}TFSI$[b]	0,1 (25 °C)	N/A	[83]

[72] Ferrari, S.; Quartarone, E.; Mustarelli, P.; Magistris, A.; Fagnoni, M.; Protti, S.; Gerbaldi, C.; Spinella, A. Lithium ion conducting PVdF-HFP composite gel electrolytes based on N-methoxyethyl- N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide ionic liquid. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 559-566. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.015.

[73] Sirisopanaporn, C.; Fernicola, A.; Scrosati, B. New ionic liquid-based membranes for lithium battery application. *J. Power Sources* **2009**, *186*, 490-495. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.036.

[74] Yang, P.; Cui, W.; Li, L.; Liu, L.; An, M. Characterization and properties of ternary P(VdF-HFP)-LiTFSI-EMITFSI ionic liquid polymer electrolytes. *Solid State Sciences* **2012**, *14*, 598-606. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.02.005.

[75] Yang, P.; Liu, L.; Li, L.; Hou, J.; Xu, Y.; Ren, X.; An, M.; Li, N. Gel polymer electrolyte based on polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene and ionic liquid for lithium ion battery. *Electrochim. Acta* **2014**, *115*, 454-460. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.202.

[76] Kimura, K.; Matsumoto, H.; Hassoun, J.; Panero, S.; Scrosati, B.; Tominaga, Y. A QuaternaryPoly(ethylene carbonate)-Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-Ionic Liquid-Silica Fiber Composite Polymer Electrolyte for Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *175*, 134-140. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.117.

[77] Bhandary, R.; Schönhoff, M. Polymer effect on lithium ion dynamics in gel polymer electrolytes: Cationic versus acrylate polymer. *Electrochim. Acta* **2015**, *174*, 753-761. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.145.

[78] Feng, T.; Wu, F.; Wu, C.; Wang, X.; Feng, G.; Yang, H. A free-standing, self-assembly ternary membrane with high conductivity for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics* **2012**, *221*, 28-34. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.06.013.

[79] Appetecchi, G. B.; Kim, G.-T.; Montanino, M.; Carewska, M.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D.; De Meatza, I. Ternary polymer electrolytes containing pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids for lithium batteries. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3668-3675. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.146.

[80] Li, M.; Yang, L.; Fang, S.; Dong, S.; Hirano, S.-I.; Tachibana, K. Polymer electrolytes containing guanidinium-based polymeric ionic liquids for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 8662-8668. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.059.

[81] Yin, K.; Zhang, Z.; Yang, L.; Hirano, S-I. An imidazolium-based polymerized ionic liquid via novel synthetic strategy as polymer electrolytes for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **2014**, *258*, 150-154. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.057.

[82] Li, M.; Wang, L.; Yang, B.; Du, T.; Zhang, Y. Facile preparation of polymer electrolytes based on the polymerized ionic liquid poly((4-vinylbenzyl)trimethylammonium bis(trifluoromethanesulfonylimide)) for lithium secondary batteries. *Electrochim. Acta* **2014**, *123*, 296-302. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.179.

[83] Rymarczyk, J.; Carewska, M.; Appetecchi, G. B.; Zane, D.; Alessandrini, F.; Passerini, S. A novel ternary polymer electrolyte for LMP batteries based on thermal cross-linked poly(urethane acrylate) in presence of a lithium salt and an ionic liquid. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2153-2161. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.04.026.

	P(EG-PG) 2HEA					
POE réticulé	Initiateur UV	$PYR_{14}TFSI$ LiTFSI	$OE/PYR_{14}^+/Li^+$: 10/2/1[a]	~ 0,4 (30 °C)	N/A	[84]
	Initiateur UV	$PYR_{14}TFSI$ LiTFSI	$OE/PYR_{14}^+/Li^+$: 10/2/1[a]	1 (40 °C)	Li/LFP	[85]
POE branché réticulé	Triazine APTES Jeffamine	$PYR_{13}TFSI$ LiTFSI	OE/Li : 20/1[a] 150 % électrolyte[b]	0,72 (25 °C)	N/A	[86]
Epoxy/ amine	DGEBA PEA	BMITFSI LiTFSI	40 % BMIMTFSI[b] 8 % LiTFSI[b]	0,0049 (20 °C)	N/A	[87]
	BDDE PEA	BMITFSI LiTFSI	40 % BMIMTFSI[b] 8 % LiTFSI[b]	0,043 (20 °C)	N/A	[87]
Acrylate réticulé	Initiateur UV Bis(AEA4)	MPPipTFSI LiTFSI	0,4 M LiTFSI 80 % électrolyte[b]	0,64 (25 °C)	Li/LTO Li/LFP	[88] [89]
	Initiateur T PEGM PEGDM	MPPYTFSI LiTFSI	0,7 M LiTFSI (dans le LI) 80 % électrolyte[b]	3,2 (50 °C)	Li/LFP	[90]
	Initiateur T MMA EGDMA	$PIP_{13}TFSI$ LiTFSI	33,3 % $PIP_{13}TFSI$[b] 33,3% LiTFSI[b]	0,34 (20 °C)	Li/LFP	[91]
Phosphazene réticulé	Initiateur T PA6	$PYR_{14}TFSI$ LiTFSI	1 M LiTFSI (dans le LI) 6 % PA6[b] 10 % VC[b]	~ 1 (20 °C)	$Li/LiCoO_2$	[92]

[a] rapport molaire, [b] pourcentage massique, [c] rapport massique

Tableau 7 : Exemple de polymères électrolytes gélifiés[64]

En effet, les électrolytes gélifiés préparés à partir de polymère hôtes linéaires non ioniques présentent des conductivités comprises entre 0.1 et 1 $mS.cm^{-1}$ à température ambiante. Le polymère hôte le plus communément utilisé est le POE avec lequel les électrolytes gélifiés obtenus présentent des conductivités ioniques de l'ordre de 0.5 $mS.cm^{-1}$ à température ambiante.[93,67] Le poly(fluorure de vinylidène co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP) est également un autre polymère hôte qui a été

[84] Rupp, B.; Schmuck, M.; Balducci, A.; Winter, M.; Kern, W. Polymer electrolyte for lithium batteries based on photochemically crosslinked poly(ethylene oxide) and ionic liquid. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2986-2990. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.06.022.

[85] Kim, G. T.; Appetecchi, G. B.; Carewska, M.; Joost, M.; Balducci, A.; Winter, M.; Passerini, S. UV cross-linked, lithium-conducting ternary polymer electrolytes containing ionic liquids. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6130-6137. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.079.

[86] Tigelaar, D. M.; Meador, M. A. B.; Bennett, W. R. Composite Electrolytes for Lithium Batteries: Ionic Liquids in APTES Cross-Linked Polymers. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4159-4164. DOI: 10.1021/ma062804q.

[87] Sotta, D.; Bernard, J.; Sauvant-Moynot, V. Application of electrochemical impedance spectroscopy to the study of ionic transport in polymer-based electrolytes. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *69*, 207-214. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.04.011.

[88] Stepniak, I. Compatibility of poly(bisAEA4)-LiTFSIeMPPipTFSI ionic liquid gel polymer electrolyte with $Li_4Ti_5O_{12}$ lithium ion battery anode. *J. Power Sources* **2014**, *247*, 112-116. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.080.

[89] Stepniak, I.; Andrzejewska, E.; Dembna, A.; Galinski, M. Characterization and application of N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid–based gel polymer electrolyte prepared in situ by photopolymerization method in lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **2014**, *121*, 27-33. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.121.

[90] Liao, C.; Sun, X.-G.; Dai, S. Crosslinked gel polymer electrolytes based on polyethylene glycol methacrylate and ionic liquid for lithium ion battery applications. *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 889-894. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.027.

[91] Libo, L.; Jiesi, L.; Shuo, Y.; Shaowen, G.; Peixia, Y. Gel polymer electrolytes containing ionic liquids prepared by radical polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2014**, *459*, 136-141. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.06.004.

[92] Choi, J.-A.; Kang, Y.; Kim, D.-W. Lithium polymer cell assembled by in situ chemical cross-linking of ionic liquid electrolyte with phosphazene-based cross-linking agent. *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 359-364. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.083.

[93] Shin, J.-H.; Henderson, W. A.; Passerini, S. PEO-Based Polymer Electrolytes with Ionic Liquids and Their Use in Lithium Metal-Polymer Electrolyte Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A978-A983. DOI: 10.1149/1.1890701.

utilisé présentant de faibles interactions avec l'ion lithium permettant une mobilité de celui-ci au sein de l'électrolyte.[72,73,74,75] Toutefois, les gels électrolytes avec des polymères hôtes linéaires non ioniques peuvent présenter un phénomène de séparation de phases entre la matrice polymère et l'électrolyte et des risques de fusion à des températures plus élevées.

Afin de limiter ces problèmes, la polymérisation de monomères liquides ioniques (LI) conduisant à des poly(liquides ioniques) (PILs) a été envisagée. Des monomères cationiques imidazolium, pyrrolidinium et ammonium ont principalement été utilisés. Les PILs présentent généralement une meilleure affinité chimique avec l'électrolyte. Cependant, la conductivité ionique de ces gels est inférieure à celle obtenue pour les gels avec un polymère hôte linéaire non ionique. La température d'utilisation pour ces gels électrolytes est alors plus élevée avec des conductivités ioniques de l'ordre de 0,1 $mS.cm^{-1}$ à 60 °C. L'ajout d'une quantité importante de LI dans les PILs est nécessaire pour obtenir une conductivité ionique satisfaisante. Appetecchi et al. ont notamment augmenté la conductivité ionique du poly(diallylméthylammonium) à 0,1 $mS.cm^{-1}$ à température ambiante avec l'addition de 60 % en masse de LI.[79] En revanche, la stabilité thermomécanique des gels est variable selon l'ajout de LI et la mise en œuvre devient plus difficile.[68,83]

L'utilisation de polymères tridimensionnels (thermodurcissables) constitue une autre solution envisageable pour la préparation de gels électrolytes avec des conductivités ioniques améliorées et des propriétés mécaniques suffisantes malgré un ajout important de LI. Les conductivités ioniques des électrolytes gélifiés à partir d'un polymère réticulé sont de l'ordre du $mS.cm^{-1}$. Jusqu'à 80 % en masse d'électrolyte peuvent être contenus dans le polymère hôte sans avoir de réel impact sur les propriétés mécaniques. Stepniak et al. ont d'ailleurs développé un électrolyte gélifié à base de *N*-méthyl-*N*-propylpiperidinium (MPPip) TFSI présentant une bonne tenue mécanique malgré le confinement de 80 % en masse d'électrolyte.[89] De plus, des électrolytes polymères obtenus à partir de prépolymères époxy commerciaux et de LI imidazolium ont été développés par Shirshova et al..[94] Un confinement de 70 % d'électrolytes en masse a conduit à l'électrolyte gélifié possédant la conductivité ionique la plus élevée de l'ordre de 0.8 $mS.cm^{-1}$ couplée à de bonnes propriétés mécaniques avec un module de Young de 0.2 GPa. Ainsi, les électrolytes gélifiés représentent une voie prometteuse pour permettre le confinement d'une grande quantité d'électrolyte à base de liquide ionique tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

5.1. Méthodes de préparation d'électrolytes polymères à base de LIs

Dans la littérature, différentes voies de synthèse ont été développées et reportées : i) le dopage du polymère par des liquides ioniques ; ii) la polymérisation de monomères dans des LIs et iii) la synthèse de poly(liquides ioniques).

5.1.1. Dopage du polymère par des liquides ioniques

L'une des méthodes de préparation de tels électrolytes consiste à doper la matrice polymère par des liquides ioniques (**Figure 6**).

[94] Shirshova, N.; Bismarck, A.; Carreyette, S.; Fontana, Q. P. V.; Greenhalgh, E. S.; Jacobsson, P.; Johansson, P.; Marczewski, M. J.; Kalinka, G.; Kucernak, A. R. J.; Scheers, J.; Shaffer, M. S. P.; Steinke, J. H. G.; Wienrich, M. Structural supercapacitor electrolytes based on bicontinuous ionic liquid–epoxy resin systems. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 15300-15309. DOI: 10.1039/C3TA13163G.

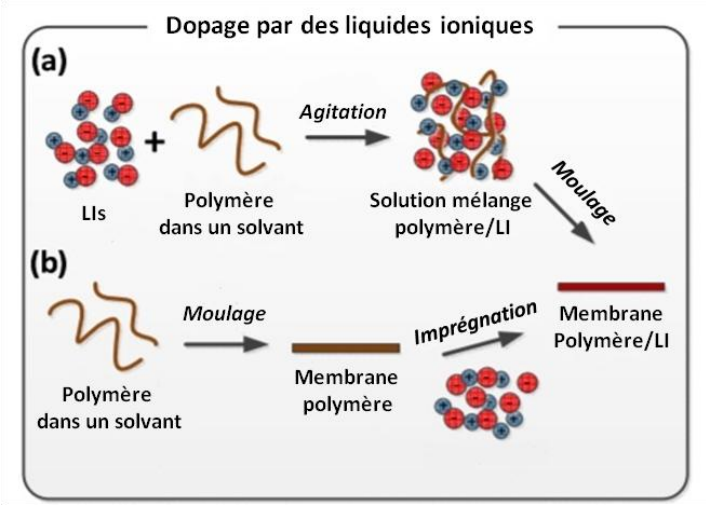


Figure 6 : Représentation schématique de la préparation d'électrolytes polymères à base de LI par mélange (a) et par imprégnation (b)[65]

Dans le premier cas (a), le polymère préalablement synthétisé est mélangé avec des LIs dans un solvant approprié permettant d'obtenir une solution homogène. Celle-ci est ensuite coulée dans une forme prédéterminée puis le mélange est séché afin d'éliminer le solvant et d'obtenir la membrane. En revanche, la voie par imprégnation (b) est différente et consiste à préparer une membrane polymère puis à la tremper dans une solution de LIs pour conduire à une membrane imprégnée de LIs.

5.1.2. Polymérisation/réticulation de monomères dans des LIs

Une autre méthode de préparation d'électrolytes polymères est la polymérisation ou réticulation de monomères avec des LIs (**Figure 7**).

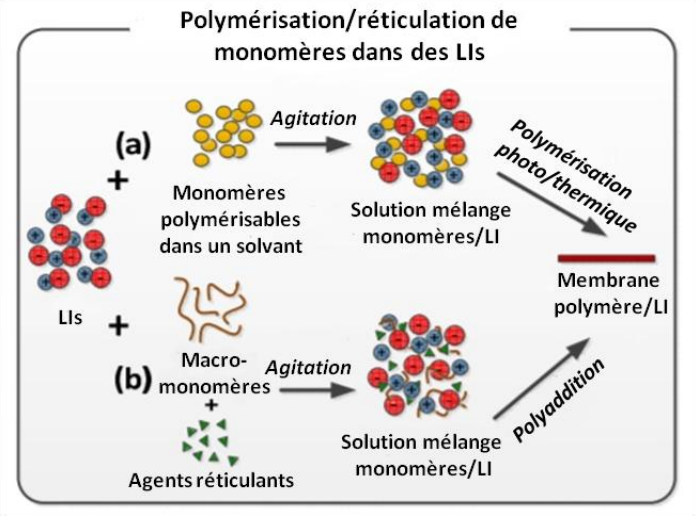


Figure 7 : Représentation schématique de polymérisation (a) ou réticulation (b) de monomères en milieux LIs[65]

La première voie (a) consiste à réaliser une polymérisation radicalaire *in situ* de monomères vinyliques dans des LIs tandis que la seconde voie (b) correspond à une réaction de polyaddition des monomères/macro-monomères dans des LIs. Dans ces deux cas, les LIs et l'ensemble des réactifs sont mélangés avant la polymérisation. En raison d'un grand nombre de monomères solubles dans

les LIs, l'utilisation de cette méthode permet d'obtenir directement des électrolytes polymères gélifiés.

La dernière technique de préparation d'électrolytes polymères ioniques qui sera détaillée dans la section suivante consiste à synthétiser des poly(liquides ioniques). Actuellement, les PILs représentent un grand intérêt dans le développement d'électrolytes polymères grâce à leur multiplicité. En lien avec ce projet, la prochaine partie sera donc entièrement dédiée aux poly(liquides ioniques).

6. Les poly(liquides ioniques)

Aujourd'hui, les poly(liquides ioniques) occupent une place de plus en plus importante dans la chimie des polymères.[95] Ils sont considérés comme étant des électrolytes polymères solides mais contrairement à eux, aucun sel supplémentaire n'est ajouté puisqu'il possède un contre-ion libre de se déplacer et responsable de la conductivité ionique. Les PILs sont des polyélectrolytes dont l'unité de répétition comporte un groupement électrolyte cationique ou anionique. Leur définition n'est pas clairement établie mais ces polymères sont considérés comme étant synthétisés à partir de monomères liquides ioniques contrairement aux polyélectrolytes qui sont issus de monomères de sels solides. Les PILs les plus couramment étudiés sont constitués d'un squelette cationique associé à un contre-anion. Inversement, les PILs à squelette polyanionique associés à un contre-cation sont beaucoup moins répandus du fait de leur synthèse plus compliquée (Voir **Partie I-Chapitre III-2.1 et 2.3.**). Ainsi, les PILs cationiques et anioniques deviennent naturellement des candidats idéaux puisque ces matériaux sont intrinsèquement conducteurs ioniques grâce à la mobilité du contre-ion libre à laquelle s'ajoutera une certaine flexibilité des segments de la chaîne polymère. Finalement, les PILs zwitterioniques représentent également une famille de PILs pour lesquels les cations et les anions sont tous les deux attachés de manière covalente à la chaîne principale. Néanmoins, la conductivité ionique de ces PILs est moindre du fait de la mobilité réduite des porteurs de charge, d'où leur utilisation pour d'autres applications (tensioactifs, membranes permsélectives).[96] Différents types de PILs peuvent être synthétisés et sont représentés sur la **Figure 8**.

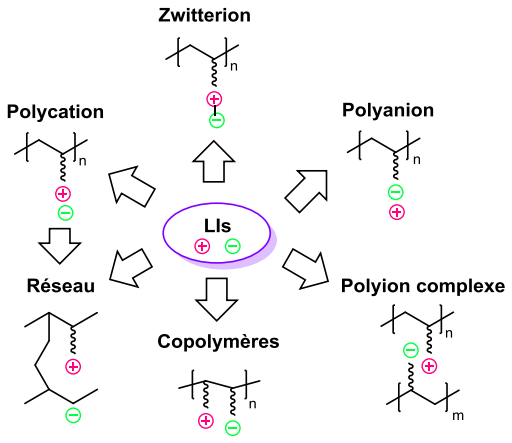


Figure 8 : Représentation des différentes variétés de poly(liquides ioniques)

[95] Nishimura, N.; Ohno, H. 15th anniversary of polymerised ionic liquids. *Polymer* **2014**, *55*, 3289-3297. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.02.042.

[96] (a) Jia, H.; Lian, P.; Liang, Y.; Zhu, Y.; Huang, P.; Wu, H.; Leng, X.; Zhou, H. Systematic Investigation of the Effects of Zwitterionic Surface-Active Ionic Liquids on the Interfacial Tension of a Water/Crude Oil System and Their Application To Enhance Crude Oil Recovery. *Energy Fuels* **2018**, *32*, 154-160. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02746. (b) Wang, J.; Wang, Z.; Wang, J.; Wang, S. Improving the water flux and bio-fouling resistance of reverse osmosis (RO) membrane through surface modification by zwitterionic polymer. *J. Memb. Sci.* **2015**, *493*, 188-199. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.06.036.

Les PILs combinent les propriétés spécifiques des LIs avec celles des matériaux polymères. Contrairement aux polyélectrolytes classiques qui sont solubles dans l'eau et dissociables en solution aqueuse permettant d'obtenir des polymères chargés, la plupart des PILs ne présentent pas de solubilité dans l'eau mais dans des solvants organiques polaires. Cette solubilité est en partie due au caractère hydrophobe du contre-ion. Les contre-anions typiques des PILs cationiques sont généralement hydrophobes tels que les anions tétrafluoroborate (BF_4^-), l'hexafluorophosphate (PF_6^-) ou le bis(trifluoromethane)sulfonimide (NTf_2^-) classés par hydrophobie croissante, et les contre-cations sont organiques avec une structure de type dialkylimidazolium, alkylpyridinium, tétraalkylammonium ou alkylpyrrolidinium (**Figure 9**). Les PILs anioniques peuvent typiquement présenter un groupement carboxylate, phosphonate ou sulfonate associé à un contre-cation imidazolium, ammonium, pyrrolidinium ou pyridinium. Pour rappel, les polyélectrolytes cationiques classiques possèdent généralement des contre-anions chlorure, bromure ou iodure tandis que les polyélectrolytes anioniques conventionnels présentent des contre-cations communs de type métallique lithium, sodium ou potassium.

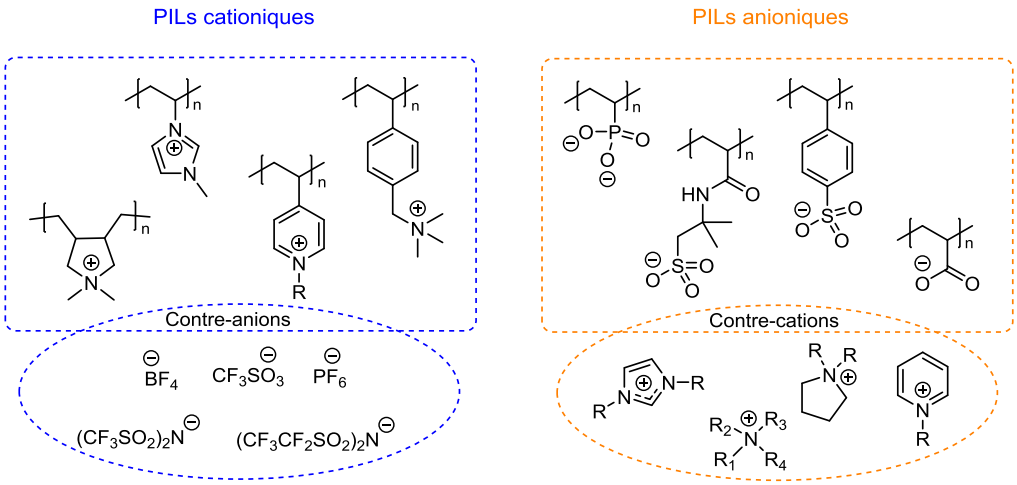


Figure 9 : Exemple de structures classiques de PILs[6a]

Comme pour les liquides ioniques, une infinité de PILs peuvent être synthétisés en raison d'un grand nombre de combinaisons cations/anions possibles mais également en fonction de l'architecture et du squelette du polymère.

6.1. Synthèse des poly(liquides ioniques)

Les poly(liquides ioniques) peuvent être synthétisés à partir de deux stratégies (**Figure 10**). L'une est la polymérisation directe de monomères liquides ioniques tandis que l'autre est la modification chimique de polymères existants.

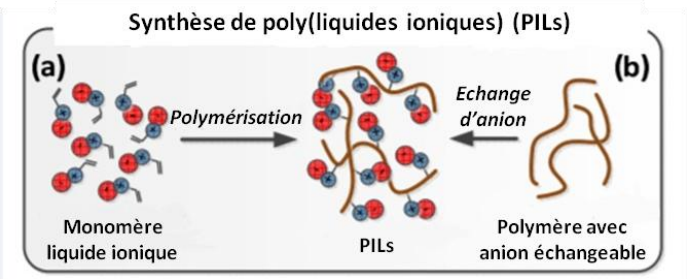


Figure 10 : Représentation schématique de la préparation de poly(liquides ioniques)[65]

Pour chacune de ces stratégies, plusieurs techniques de polymérisation[97] sont possibles allant de la polymérisation radicalaire conventionnelle libre (homopolymérisation ou copolymérisation) ou contrôlée (transfert de chaîne de fragmentation d'addition réversible (RAFT))[98], polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)[99] à la polymérisation par métathèse à ouverture de cycle (ROMP).[100] La polymérisation de monomères liquides ioniques est une méthode couramment rencontrée et étudiée par de nombreux groupes de recherche. Cette stratégie de polymérisation permet l'obtention de polyélectrolytes homologues possédant le même type de LI dans chaque unité de répétition. En revanche, les copolymérisations d'un LI monomère avec un co-monomère commun sont appliquées pour diversifier la distribution des espèces liquides ioniques le long de la chaîne polymère et modifier les propriétés physiques des PILs.

Cependant, la polymérisation des monomères LIs peut s'avérer complexe à mettre en œuvre. Généralement, leur conductivité ionique est inférieure à leurs équivalents moléculaires en raison de la diminution de la mobilité des porteurs de charges après polymérisation. De plus, la température de transition vitreuse (Tg) peut augmenter lors de la polymérisation des monomères liquides ioniques, en particulier pour les structures dont le groupe ionique se trouve proche du squelette polymère. Cette augmentation de Tg cause une chute significative de la conductivité aux basses températures.[6b] Ainsi, il est indispensable de développer des structures de PILs permettant d'obtenir de basses Tg afin de maintenir une conductivité ionique satisfaisante.

6.1.1. Les PILs cationiques

Les PILs cationiques peuvent être obtenus selon trois voies principales de synthèse. La méthode la plus courante est la polymérisation directe de LI monomères utilisant des monomères courants (styréniques, acrylates, méthacrylates, hétérocycles *N*-vinyliques) avec des groupements imidazolium par exemple. Ils peuvent également être préparés par une modification chimique post-polymérisation. Cette méthode consiste à obtenir un (co)polymère neutre, le modifier avec des espèces chargées en faisant appel à des réactions de *N*-alkylation ou de ligation avec des LIs fonctionnels avant de réaliser un échange de contre-ions par une réaction de métathèse ionique. La dernière voie de synthèse est utilisée pour la préparation d'ionènes et repose sur la copolymérisation par étapes d'un monomère difonctionnel neutre quaternisable et d'un monomère difonctionnel alkylant.

Les PILs cationiques sont relativement simples à synthétiser par une réaction de *N*-alkylation de monomères ou de polymères précurseurs neutres tels que les imidazoles, les amines ou encore les pyridines avec des réactifs halogénés commerciaux. En revanche, la nature des contre-anions (halogénures) apporte un caractère hydrophile aux PILs cationiques avec des stabilités thermiques et conductivités ioniques relativement limitées. C'est pourquoi, une réaction de métathèse ionique post-*N*-alkylation est généralement envisagée pour introduire divers contre-anions (voir **Introduction générale-1.** et **Partie I-Chapitre I-2.1.1.3**). Les PILs à base d'un squelette ammonium ou pyridinium

[97] Yuan, J.; Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. *Polymer* **2011**, *52*, 1469-1482. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.01.043.

[98] Vijayakrishna, K.; Jewrajka, S. K.; Ruiz, A.; Marcilla, R.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Gnanou, Y. Synthesis by RAFT and ionic responsiveness of double hydrophilic block copolymers based on ionic liquid monomer units. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6299-6308. DOI: 10.1021/ma800677h.

[99] Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. "Green" atom transfer radical polymerization: From process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270-2299. DOI: 10.1021/cr050947p.

[100] Vygodskii, Y. S.; Shaplov, A. S.; Lozinskaya, E. I.; Lyssenko, K. A.; Golovanov, D. G.; Malyshkina, I. A.; Gavrilova, N. D.; Buchmeiser, M. R. Conductive polymer electrolytes derived from poly(norbornene)s with pendant ionic imidazolium moieties. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 40-51. DOI: 10.1002/macp.200700378.

ont été les premiers étudiés mais les PILs contenant un cation imidazolium sont actuellement les plus répandus. Ils sont utilisés dans un grand nombre d'application notamment en raison de leur aptitude à fournir des matériaux non-cristallins avec des valeurs de transition vitreuse (*T*g) inférieure à la température ambiante et généralement plus faibles que leurs homologues à base ammonium ou pyridinium.

Salamone et al. ont été les premiers à polymériser plusieurs LIs à partir d'une base vinylimidazolium dans les années 1970. Plusieurs sels monomères vinylimidazolium ont ainsi été préparés par quaternarisation du 1-vinylimidazole ou du 2-méthyl-1-vinylimidazole et des iodures de *n*-alkyle ou du diméthylsulphate. [101] Tous les monomères vinyles cationiques ont été homopolymérisés en solution aqueuse par une initiation radicalaire libre.[102] Les polyions avec une chaîne latérale courte méthyle et *n*-propyle sont solubles dans l'eau contrairement à ceux avec une chaîne latérale intermédiaire *n*-hexyle et *n*-heptyle. Finalement, le comportement en solution des polyions résultants a montré que ceux possédant les chaînes latérales les plus longues (*n*-dodécyle et *n*-hexadécyle) peuvent former des polysavons[103] (polymère dont la viscosité est particulièrement faible). En effet, le caractère hydrophobe du polyion facilite la micellisation des chaînes du polymère.

A la fin des années 1990, Ohno et al. sont devenus les pionniers dans la polymérisation de nombreux types de monomères LIs pour la réalisation de matériaux conducteurs ioniques solides.[104] Des polymères vinyliques avec une unité imidazolium et une unité trifluorométhane sulfonamide ont été préparés.[105] Un PIL cationique a d'ailleurs été synthétisé à partir du 1-éthyl-3-vinylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($EtVyIm^+TFSI^-$) par polymérisation radicalaire amorcée par l'azobisisobutyronitrile (AIBN) (**Schéma 10**).

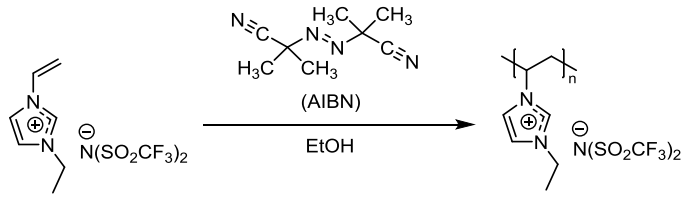


Schéma 10 : Synthèse du PIL cationique imidazolium développé par Ohno et al.

Le polymère obtenu est rigide mais il garde une température de transition vitreuse basse de -75,4 °C proche de celle de son monomère qui était de -76,5 °C. Par contre, celui-ci a révélé une diminution d'environ trois ordres de grandeur de la conductivité ionique après polymérisation avec une valeur d'environ 10^{-4} $mS.cm^{-1}$ à 30 °C. Néanmoins, l'ajout de sels de lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (LiTFSI) a permis d'augmenter celle-ci. Le LiTFSI ajouté en quantité équimolaire avec le PIL imidazolium a permis d'obtenir une conductivité ionique de $7{,}52.10^{-3}$

[101] Salamone, J. C.; Israel, S. C.; Taylor, P.; Snider, B. Synthesis and homopolymerization of vinylimidazolium salts. *Polymer* **1973**, *14*, 639-644. DOI: 10.1016/0032-3861(73)90039-6.
[102] Salamone, J. C.; Israel, S. C.; Taylor, P.; Snider, B. Polyvinylimidazolium salts of varying hydrophilic-hydrophobic character. *J. Polymer Sci.: Symposium* **1974**, *45*, 65-73. DOI: 10.1002/polc.5070450106.
[103] (a) Strauss, U. P.; Gershfeld, N. L. The Transition from Typical Polyelectrolyte to Polysoap. I. Viscosity and Solubilization Studies on Copolymers of 4-Vinyl-N-ethylpyridinium Bromide and 4-Vinyl-N-n-dodecylpyridinium Bromide. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 747-753. DOI: 10.1021/j150519a013. (b) Strauss, U. P.; Gershfeld, N. L.; Crook, E. H. The Transition from Typical Polyelectrolyte to Polysoap. II. Viscosity Studies of Poly-4-vinylpyridine Derivatives in Aqueous KBr Solutions. *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 577-584. DOI: 10.1021/j150539a016.
[104] Ohno, H. Design of ion conductive polymers based on ionic liquids. *Macromol. Symp.* **2007**, *249–250*, 551–556. DOI: 10.1002/masy.200750435.
[105] Ohno H, Ito K. Room-temperature molten salt polymers as a matrix for fast ion conduction. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 751-752. DOI: 10.1246/cl.1998.751.

mS.cm^{-1} à 30 °C et le polymère possède une Tg de -47 °C. Il est à noter également que des PILs zwitterioniques, constitués de cations imidazolium reliés de manière covalente à des groupements sulfonate ou sulfonamide, mélangés avec une quantité équimolaire de LiTFSI ont conduit à une conductivité ionique relativement élevée (de l'ordre de 10^{-2} mS.cm^{-1} à 50 °C).[106] De nouveaux copolymères à base de liquides ioniques ont également été préparés par polymérisation radicalaire à partir du 1-vinylimidazole neutralisé par l'acide vinylsulfonique (**Schéma 11a**) et le 3-sulfopropyl acrylate (**Schéma 11b**).[107]

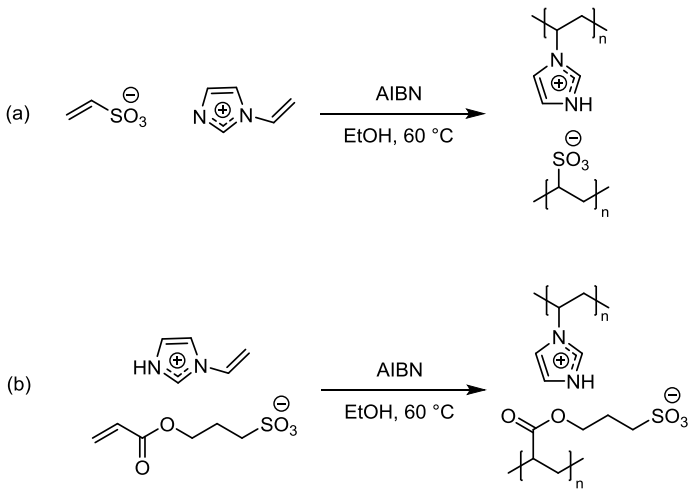
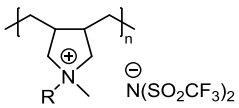


Schéma 11 : Synthèses du poly(vinylimidazolium-co-vinylsulfonate) (a) et du poly(vinylimidazolium-co-3-sulfopropyl acrylate) (b)

Ces copolymères ont montré une très basse conductivité ionique inférieure à 10^{-6} mS.cm^{-1} à 50 °C. Cependant, après ajout de LiTFSI, le poly(vinylimidazolium-co-vinylsulfonate) a révélé une meilleure conductivité ionique à 50 °C avec une valeur de 7,2.10^{-4} mS.cm^{-1}. De plus, les PILs avec des « espaceurs » flexibles permettent d'obtenir des conductivités ioniques environ 20 fois plus grandes que celles de polymères qui n'en possèdent pas. Par exemple, la conductivité ionique du poly(vinylimidazolium-co-3-sulfopropyl acrylate) possédant un « espaceur » flexible entre la charge anionique et la chaine principale du polymère est de 1,2.10^{-2} mS.cm^{-1} à 50 °C. Ils ont par ailleurs mis en évidence que la conductivité ionique est plus importante pour les PILs cationiques à base imidazolium par rapport à leurs analogues structuraux comportant un cation pyrrolidinium ou pipéridinium. Néanmoins, les PILs comportant un cation pipéridinium sont les plus stables électrochimiquement.[108]

Des nombreuses études autour du développement de nouveaux PILs ont été réalisées et décrites dans la littérature. Döbbelin et al. ont notamment développé une nouvelle famille de PILs pyrrolidinium portant des chaînes latérales de poly(éthylène glycol) (PEG) (**Figure 11**) qui ont permis d'obtenir de hautes conductivités ioniques.[109]

[106] Yoshizawa, M.; Hirao, M.; Ito-Akita, K.; Ohno, H. Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1057-1062. DOI: 10.1039/B101079O.
[107] Yoshizawa, M.; Ogihara, W.; Ohno, H. Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers. *Polym. Adv. Technol*. **2002**, *13*, 589-594. DOI: 10.1002/pat.261.
[108] Ogihara, W.; Washiro, S.; Nakajima, H.; Ohno, H. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2614-2619. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.07.043.
[109] Döbbelin, M.; Azcune, I.; Bedu, M.; Ruiz de Luzuriaga, A.; Genua, A.; Jovanovski, V.; Cabañero, G.; Odriozola I. Synthesis of pyrrolidinium based poly(ionic liquid) electrolytes with poly(ethylene glycol) side chains. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1583-1590. DOI: 10.1021/cm203790z.



R = $(CH_2)_3CH_3$, $(CH_2)_2OCH_3$, $((CH_2)_2O)_2CH_3$, $((CH_2)_2O)_3CH_3$

Figure 11 : Structure des PILs pyrrolidiniums avec des chaînes PEG devéloppés par Döbbelin et al.

Les PILs sont synthétisés à partir du monomère chlorhydrate de diallylméthylamine obtenu en grande quantité par réaction modifiée d'Eschweiler-Clarke. Ces PILs mélangés avec des LIs, ajoutés comme plastifiant de type pyrrolidinium avec des groupements PEG et du LiTFSI ont montré de très bonnes conductivités allant dans les meilleurs cas jusqu'à 2,4 $mS.cm^{-1}$ à 25 °C et 10,2 $mS.cm^{-1}$ à 100 °C. Ces conductivités ioniques dépassent celles des homologues pyrrolidinium avec des chaînes latérales alkyles. Par ailleurs, la conductivité ionique des PILs augmente avec des chaînes PEG plus longues. Ainsi, les bonnes propriétés physico-chimiques de ces matériaux font d'eux des candidats potentiels pour des applications électrochimiques telles que dans les batteries Li-ion et cellules solaires à pigments photosensibles.

Plus récemment, Drockenmuller et al. ont appliqué une réaction de cycloaddition azide-alcyne catalysée au cuivre afin de préparer des PILs dont la chaîne principale est basée sur le 1,2,3-triazolium.[110] Le poly(1,2,3-triazole) est préparé par polyaddition à partir d'une solution concentrée de monomère *α*-azide-*ω*-alcyne avec une réaction click. Le polymère linéaire obtenu est ensuite converti en iodure de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) en une seule étape par réaction de quaternarisation avec l'iodure de méthyle (**Schéma 12**).

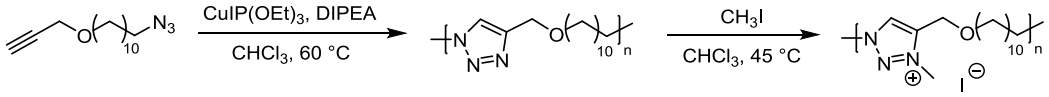


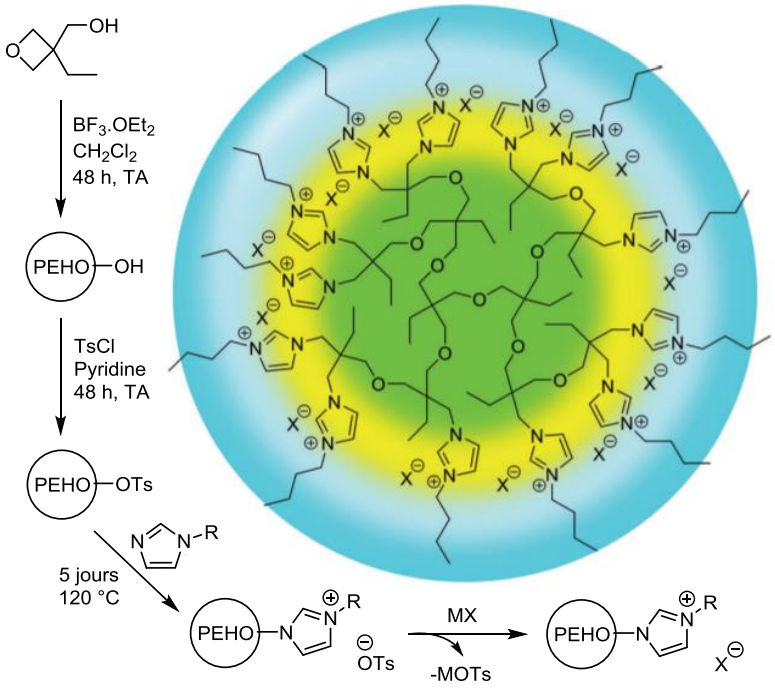
Schéma 12 : Préparation du poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium iodure) par Drockenmuller et al.

Malgré l'importance portée sur les PILs linéaires, certains scientifiques ont orienté leur recherche vers les PILs non linéaires tels que les polymères ramifiés ou hyperramifiés.[111] Mülhaupt et al. ont d'ailleurs décrit une nouvelle voie d'accès facile à des LIs polymères hyperramifiés possédant une structure de type poly(3-éthyl-3-hydroxyméthyloxétane) (PEHO) présentant un LI imidazolium polaire porteur d'une chaîne *n*-alkyle non polaire et associé à divers contre-anions (**Schéma 13**).[112]

[110] Dimitrov-Raytchev, P.; Beghdadi, S.; Serghei, A.; Drockenmuller, E. Main-chain 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquid)s issued from AB + AB click chemistry polyaddition. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 34-38. DOI: 10.1002/pola.26326.

[111] (a) Zhang, Y.; Zhao, L.; Patra, P. K.; Hu, D.; Ying, J. Y. Colloidal poly-imidazolium salts and derivatives. *Nano Today* **2009**, 4, 13-20. DOI: 10.1016/j.nantod.2008.10.015. (b) Amarasekara, A. S.; Callis, B.; Wiredu, B. Synthesis and characterization of branched polymeric ionic liquids with imidazolium chloride segments. *Polym. Bull.* **2012**, *68*, 901-908. DOI 10.1007/s00289-011-0578-9.

[112] Schüler, F.; Kerscher, B.; Beckert, F.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. Hyperbranched polymeric ionic liquids with onion-like topology as transporters and compartmentalized systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 455-458. DOI: 10.1002/anie.201205130.



(R = méthyle, *n*-butyle, *n*-dodécyle ou *n*-octadécyle ; X = OTs, OTf, BF_4, PF_6, NTf_2 ou DBS)

Schéma 13 : Synthèse et design des hyperLIs de Mülhaupt et al.

Les polyoxétanes hyperbranchés sont obtenus par polymérisation cationique à ouverture de cycle du 3-éthyl-3-hydroxyméthyloxétane. Les groupements hydroxy sont tosylés et utilisés pour alkyler les 1-(*n*-alkyl)imidazoles pour conduire aux hyperImOTs avec des cations imidazolium *N*-substitués et des contres-anions tosylates. Ces anions peuvent être échangés par métathèse anionique. Les différents hyperPILs sont caractérisés par une haute stabilité thermique jusqu'à 300 °C et peuvent être utilisé en tant qu'agents de transfert de phase.

Après avoir discuté des polycations, des structures PILs anioniques peuvent également être synthétisées.

6.1.2. Les PILs anioniques

Les PILs anioniques sont nettement moins étudiés, ce qui génère moins d'informations exploitables. En 2004, Ohno et al. ont étudié les relations structures-propriétés liant la température de transition vitreuse, la conductivité ionique et les structures chimiques du cation et du polyanion en utilisant divers acides (acide acrylique, acide vinylsulfonique, acide vinylphosphonique, acide 4-styrènesulfonique ou encore le 3-sulfopropyl méthacrylate) avec le 1-éthylimidazole.[113] Par la suite, ils ont démontré la nature thermosensible de deux de ces PILs anioniques mais avec un contre-cation phosphonium (**Schéma 14**), qui possèdent une transition de phase de type LCST (température critique inférieure de solubilité) dans l'eau.[114]

[113] Ohno, H.; Yoshizawa, M.; Ogihara, W. Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 255-261. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.091.

[114] (a) Kohno Y.; Ohno, H. Key Factors to Prepare Polyelectrolytes Showing Temperature-Sensitive Lower Critical Solution Temperature-type Phase Transitions in Water. *Aust. J. Chem.* **2011**, *65*, 91-94. DOI : 10.1071/CH11378. ; (b) Kohno, Y.; Deguchi, Y.; Ohno, H. Ionic liquid-derived charged polymers to show highly thermoresponsive LCST-type transition with water at desired temperatures. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11883-11885. DOI: 10.1039/C2CC36913C.

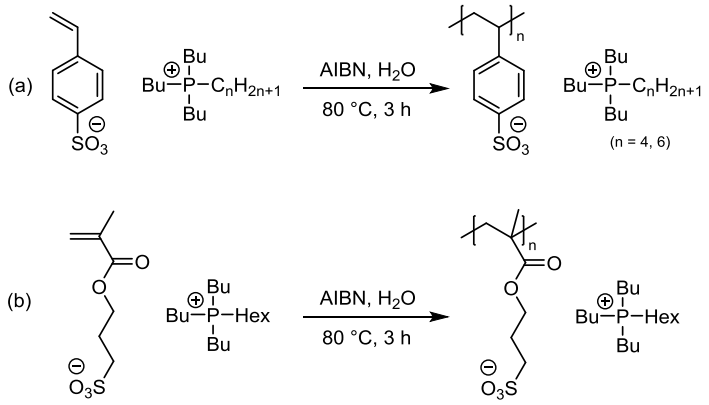


Schéma 14 : Synthèse des PILs anioniques thermosensibles poly(acide 4-styrènesulfonique) (a) ou poly(3-sulfopropyl méthacrylate) (b)

Parallèlement, Yuan et al. ont montré le comportement multi-sensible (solubilité dépendant de la température, de la concentration et de la force ionique) d'un PIL anionique, le poly(tétrabutylphosphonium 4-styrène sulfonate).[115]
Une récente revue résume les travaux concernant ce type de structures et les relations existant entre l'architecture de ces PILs anioniques et leur température critique de transition de phase ainsi que l'application de leur comportement thermostimulable pour les domaines de la séparation, de la détection et de la désalinisation.[116]

En 2009, Vidal et al. ont développé un PIL anionique portant un sulfonamide fluoré avec un contre-cation de type imidazolium.[117] Avant polymérisation, le monomère LI a présenté une bonne stabilité thermique ainsi qu'une haute conductivité ionique autour de 2,1 $mS.cm^{-1}$ à 20 °C. L'homopolymère correspondant a finalement montré une conductivité ionique de 0.65 $mS.cm^{-1}$ à 20 °C en relation avec celle de son monomère.

Enfin, Shaplov et al. ont synthétisé des PILs anioniques par polymérisation radicalaire à partir de trois nouveaux monomères ioniques avec différents anions et un cation mobile pyrrolidinium électrochimiquement stable (**Figure 12**).[118]

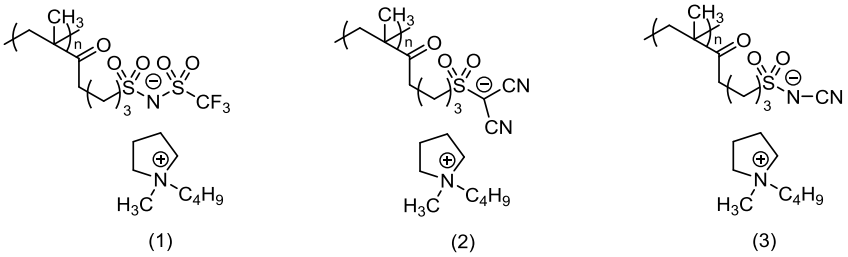


Figure 12 : Structure des trois nouveaux PILs anioniques développés par Shaplov et al.

[115] Men, Y.; Li, X-H.; Antonietti, M.; Yuan, J. Poly(tetrabutylphosphonium 4-styrenesulfonate): a poly(ionic liquid) stabilizer for graphene being multi-responsive. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 871-873. DOI: 10.1039/C2PY20011B.
[116] Kohno, Y.; Saita, S.; Men, Y.; Yuan, J.; Ohno, H. Thermoresponsive polyelectrolytes derived from ionic liquids. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2163-2178. DOI: 10.1039/C4PY01665C.
[117] Juger, J.; Meyer, F.; Vidal, F.; Chevrot, C.; Teyssié, D. Synthesis, polymerization and conducting properties of an ionic liquid-type anionic monomer. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 128-131. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.10.096.
[118] Shaplov, A. S.; Vlasov, P. S.; Armand, M.; Lozinskaya, E. I.; Ponkratov, D. O.; Malyshkina, I. A.; Vidal, F.; Okatova, O. V.; Pavlov, G. M.; Wandrey, C.; Godovikov, I. A.; Vygodskii, Y. S. Design and synthesis of new anionic "polymeric ionic liquids" with high charge delocalization. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2609-2618. DOI: 10.1039/C1PY00282A.

La conductivité ionique de ces différents PILs va dépendre de la taille des anions. Dans ce cas, le polymère (3) de la **Figure 12** possédant l'anion de plus petite taille ($-SO_2-N^-CN$) présente la plus faible Tg (11 °C) et la meilleure conductivité ionique ($1{,}6.10^{-4}$ mS.cm^{-1} à 25 °C). Afin d'améliorer la conductivité, les trois mêmes monomères ioniques ont été copolymérisés avec du poly(éthylène glycol) diméthacrylate et du poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (σ_{DC} = 1,5 à $2.7.10^{-6}$ S. cm^{-1} à 25 °C). Finalement, une étude des propriétés physiques d'une série de PILs anioniques a été réalisée pour en ressortir des paramètres clé.[119] Ainsi, il a été noté que les valeurs de conductivité ionique des PILs vont dépendre de l'association de l'anion et du cation, de la longueur de l'« espaceur », de la température de transition vitreuse mais aussi de la masse molaire.

A partir de l'ensemble de ces données et par analogie avec les liquides ioniques, les poly(liquides ioniques) cationiques ou anioniques sont employés pour diverses applications.

6.2. Propriétés et applications des poly(liquides ioniques)

Les PILs sont retrouvés dans divers domaines que sont principalement l'énergie et l'environnement, la chimie analytique, la science des matériaux, la biotechnologie et la catalyse. Leurs propriétés singulières, combinant à la fois les propriétés des liquides ioniques avec celles des polymères, permettent leur utilisation dans un grand nombre d'applications (**Figure 13**) en tant que supports chromatographiques, polymères complexant l'ADN, membranes permsélectives pour la séparation des gaz, conducteurs ioniques solides pour le stockage de l'énergie, catalyseurs, etc.

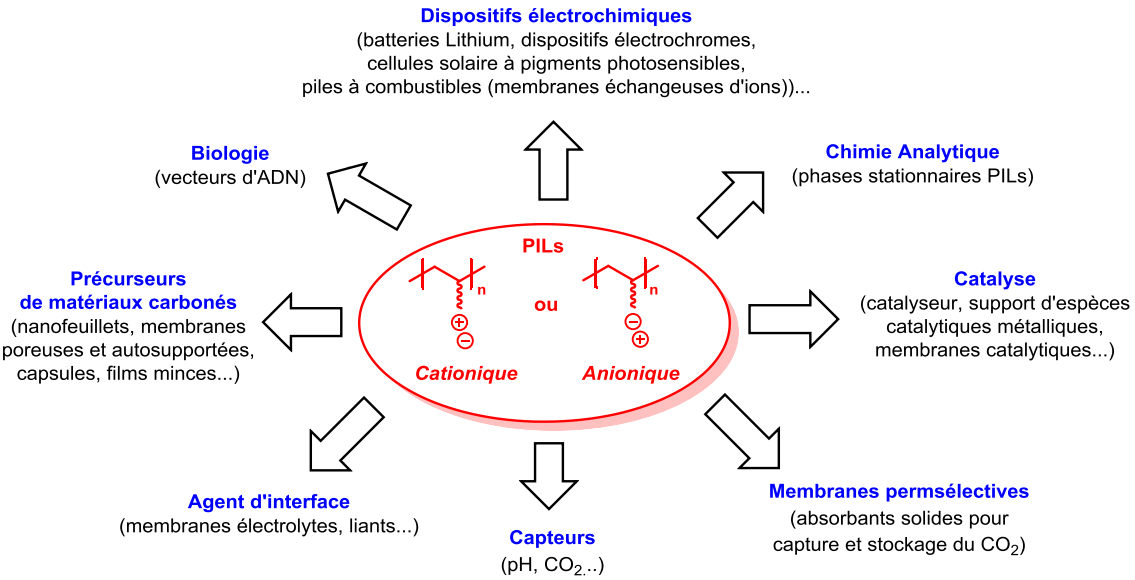


Figure 13 : Principales applications des poly(liquides ioniques)

6.2.1. Domaine énergétique

Les PILs sont largement présents dans différents dispositifs électrochimiques et présentent un fort potentiel en tant que polymère électrolyte. Yoshizawa et Ohno ont été les premiers à développer un poly(liquide ionique) à base d'acryloyle permettant d'obtenir des films minces optiquement transparents et conducteurs d'ion.[8a] Plusieurs groupes ont par la suite développé des

[119] Shaplov, A. S.; Ponkratov, D. O.; Vlasov, P. S.; Lozinskaya, E. I.; Komarova, L. I.; Malyshkina, I. A.; Vidal, F.; Nguyen, G. T. M.; Armand, M.; Wandrey, C.; Vygodskii, Y. S. Synthesis and Properties of Polymeric Analogs of Ionic Liquids. *Polym. Sci. Ser. B* **2013**, *55*, 122-138. DOI: 10.1134/S1560090413030044.

membranes électrolytes à base de poly(liquides ioniques)[120] permettant d'agir comme un électrolyte en transportant les ions de la cathode à l'anode. Ces membranes constituent un composant clé des piles à combustibles alcalines. Yan et al. ont d'ailleurs rapporté une procédure de fabrication simple de ces membranes en utilisant des monomères imidazolium. Cette procédure synthétique évite l'utilisation de chlorométhoxyméthane généralement utilisé pour la préparation de ce type de membrane.[121]

Des applications de PILs sont également décrites pour les cellules solaires à pigments photosensibles à l'état quasi-solide. Une série de poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium) a été synthétisée en tant qu'électrolytes quasi-solides.[122] Il a été montré que les électrolytes formés à partir d'un poly(liquide ionique) bis-imidazolium présentent une excellente stabilité thermique et conductivité par comparaison au mono-imidazolium.[123] Les PILs peuvent aussi être retrouvés dans les batteries lithium-ion. Li et al. ont ainsi préparé des polymères électrolytes basés sur un PILs guanidinium.[80] Différents PILs avec des cations guanidinium et différents contre-anions (PF_6^-, $N(CF_3SO_2)_2^-$ et $TFSI^-$) ont été synthétisés par copolymérisation d'un LI guanidinium avec un méthyl acrylate suivi d'un échange d'anion. A partir de ces PILs, des électrolytes polymères-gels ont été préparés en incorporant un liquide ionique guanidinium, un sel de lithium (LiTFSI) et des nanoparticules de SiO_2.[124] L'utilisation des PILs pour la préparation de matériaux fonctionnels a largement été décrite par Green et al.[125] Ceux-ci ont aussi été étudiés en tant que dispositifs électrochimiques comme tensioactifs ou matériaux à anions actifs.[6a, 126] Récemment, Texter a publié la réactivité de l'anion de PILs poly(vinylimidazolium) poly(VC_nImX).[127] Ses propriétés ont donné accès à une large gamme de matériaux fonctionnels intelligents comme des membranes poreuses, revêtements et agents de transfert de phase.

6.2.2. Domaine biologique

Dans le domaine de la biologie, les PILs ont montré un fort potentiel en tant que vecteurs d'ADN. Ceux-ci permettent de concevoir de nouveaux vecteurs de gènes avec une grande efficacité ouvrant ainsi la voie au développement de matériaux à base de PILs utilisés dans des applications biomédicales. Par exemple, Chen et al. ont synthétisé le poly(3-butyl-1-vinylimidazolium L-proline).

---

[120] (a) Deavin, O. I.; Murphy, S.; Ong, A. L.; Poynton, S. D.; Zeng, R.; Herman, H.; Varcoe, J. R. Anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells: comparison of pendent benzyltrimethylammonium- and benzylmethylimidazolium-head-groups. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8584-8597. DOI: 10.1039/C2EE22466F. (b) Luo, Y.; Guo, J.; Wang, C.; Chu, D. An acrylate-polymer-based electrolyte membrane for alkaline fuel cell applications. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1557-1560. DOI: 10.1002/cssc.201100287. (c) Li, W.; Fang, J.; Lv, M.; Chen, C.; Chi, X.; Yang, Y.; Zhang, Y. Novel anion exchange membranes based on polymerizable imidazolium salt for alkaline fuel cell applications. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11340-11346. DOI: 10.1039/C1JM11093D.

[121] (a) Lin, B.; Qiu, L.; Lu, J.; Yan, F. Cross-linked alkaline ionic liquid-based polymer electrolytes for alkaline fuel cell applications. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6718-6725. DOI: 10.1021/cm102957g. (b) Qiu, B.; Lin, B.; Si, Z;. Qiu, L.; Chu, F.; Zhao, J.; Yan, F. Bis-imidazolium-based anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. *J. Power Sources* **2012**, *217*, 329-335. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.041. (c) Qiu, B.; Lin, B.; Qiu, L.; Yan, F. Alkaline imidazolium- and quaternary ammonium-functionalized anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1040-1045. DOI: 10.1039/c1jm14331j.

[122] (a) Azaceta, E.; Marcilla, R.; Sanchez-Diaz, A.; Palomares, E.; Mecerreyes, D. Synthesis and characterization of poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium) iodide polymers for quasi-solid electrolytes in dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 42-46. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.01.058. (b) Zhao, J.; Shen, X.; Yan, F.; Qiu, L.; Lee, S.; Sun, B. Solvent-free ionic liquid/poly(ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Mater.Chem.* **2011**, *21*, 7326-7330. DOI: 10.1039/C1JM10346F.

[123] Chen, X.; Zhao, J.; Zhang, J.; Qiu, L.; Xu, D.; Zhang, H.; Han, X.; Sun, B.; Fu, G.; Zhang, Y.; Yan, F. Bis-imidazolium based poly(ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18018-18024. DOI: 10.1039/C2JM33273F.

[124] Li, M.; Yang, L.; Fang, S.; Dong, S.; Hirano, S.-I.; Tachibana, K. Polymerized ionic liquids with guanidinium cations as host for gel polymer electrolytes in lithium metal batteries. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 259-264. DOI: 10.1002/pi.3181.

[125] Green, O.; Grubjesic, S.; Lee, S.; Firestone, M. A. The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials. *Polymer Reviews* **2009**, *49*, 339-360. DOI: DOI: 10.1080/15583720903291116.

[126] Lu, J.; Yan, F.; Texter, J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 431-448. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.001.

[127] Texter J. Anion responsive imidazolium-based polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1996−2014. DOI: 10.1002/marc.201200525.

Son interaction avec l'ADN a été suivie par électrophorèse sur gel d'agarose et a révélé une forte capacité de liaison avec celui-ci. L'ADN complexé serait alors efficacement protégé contre les dégradations enzymatiques. L'expression de gêne pourrait ainsi être réalisée sans l'aide d'agent supplémentaire.[128] Long et al. ont étudié l'influence de la densité de charge et des liaisons hydrogène de PILs copolymères imidazolium. L'affinité pour l'ADN de ces copolymères cationiques a un réel impact sur l'expression des gènes et l'incorporation de sites hydroxyles offre une alternative efficace et moins toxique pour obtenir des copolymères plus conventionnels hautement chargés.[129] Par la suite, cette même équipe a révélé la performance de PILs phosphonium pour l'expression de gênes par rapport à ceux comportant des cations ammonium.[130] Récemment, des applications de biocapteurs ont aussi été exploitées. Lopez-Ruiz et al. ont notamment développé un biocapteur ampérométrique de glucose basé sur l'immobilisation de l'oxydase de glucose dans des microparticules de poly(1-vinyl-3-éthyl-imidazolium tétraborate) ou poly(1-vinyl-3-éthyl-imidazolium TFSI).[131] Ce capteur biologique donne des résultats satisfaisants en milieu aqueux et non-aqueux pour la détermination du glucose d'échantillons de sérum humain. Plus tard, Chen et al. ont développé deux biocapteurs de glucose composites à base de PIL imidazolium bromure entourés de nanotubes de carbone[132] ou de nanotubes de carbone fonctionnalisés par un PIL imidazolium tétrafluoroborate supportant des nanoparticules de platine.[133]

6.2.3. Chimie Analytique

Des phases stationnaires hautement sélectives ont été élaborées à partir de PILs pour différentes techniques de chromatographie en phase gazeuse (CPG) et permettre la séparation de composés organiques variés.[134]

Hsieh et al. ont préparé des phases stationnaires à partir de poly(vinyloctylimidazolium) ($PVOIm^+$) avec différentes combinaisons de contre-ions (Br^-, PF_6^- et NTf_2^-).[135] Les différentes phases stationnaires ont été testées pour la séparation de xylènes. Des différences de stabilité thermique et de solubilité ont été observées selon la nature du contre-ion. L'anion NTf_2^- peut augmenter la stabilité thermique et l'efficacité des phases stationnaires PILs destinées à la CPG. Un PIL fonctionnalisé, le poly(1-(4-vinylbenzyl)-3-hexadécylimidazolium bis[(trifluorométhylsulfonyl]imide) (poly($VBHDIm^+ NTf_2^-$), a également été développé par Anderson et al. pour la microextraction sur phase solide couplé à la détection d'ionisation de flamme en CPG.[136] Ces phases stationnaires permettent la séparation de perturbateurs endocriniens (hydrocarbures polycycliques aromatiques,

[128] Zhang, Y.; Chen, X.; Lan, J.; You, J.; Chen, L. Synthesis and biological applications of imidazolium-based polymerized ionic liquid as a gene delivery vector. *Chem. Biol. Drug. Des.* **2009**, *74*, 282-288. DOI: 10.1111/j.1747-0285.2009.00858.x.

[129] Allen, M. H; Green, M. D.; Getaneh, H. K.; Miller, K. M.; Long, T. E. Tailoring charge density and hydrogen bonding of imidazolium copolymers for efficient gene delivery. *Biomacromolecules* **2011**, 12, 2243-2250. DOI: 10.1021/bm2003303.

[130] Hemp, S. T.; Allen, M. H.; Green, M. D.; Long, T. E. Phosphonium-containing polyelectrolytes for nonviral gene delivery. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 231-238. DOI: 10.1021/bm201503a.

[131] Lopez M. S.-P.; Mecerreyes, D.; Lopez-Cabarcos, E.; Lopez-Ruiz, B. Amperometric glucose biosensor based on polymerized ionic liquid microparticles. *Biosens. Bioelectron.* **2006**, *21*, 2320–2328. DOI: 10.1016/j.bios.2006.02.019.

[132] Xiao, C.; Chu, X.; Wu, B.; Pang, H.; Zhang, X.; Chen, J. Polymerized ionic liquid-wrapped carbon nanotubes: the promising composites for direct electrochemistry and biosensing of redox protein. *Talanta* **2010**, 80, 1719-1724. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.10.012.

[133] Chu, X.; Wu, B.; Xiao, C.; Zhang, X.; Chen, J. A new amperometric glucose biosensor based on platinum nanoparticles/polymerized ionic liquid-carbon nanotubes nanocomposites. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2848-2852. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.12.057.

[134] Zhao, Q.; Anderson, J. L. Highly selective GC stationary phases consisting of binary mixtures of polymeric ionic liquids. *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 79-87. DOI: 10.1002/jssc.200900591.

[135] Hsieh, Y.-N.; Ho, W.-Y.; Horng, R. S.; Huang, P.-C.; Hsu, C.-Y.; Huang, H.-H.; Kuei, C.-H. Study of Anion Effects on Separation Phenomenon for the Vinyloctylimidazolium Based Ionic Liquid Polymer Stationary Phases in GC. *Chromatographia* **2007**, *66*, 607-611. DOI: 10.1365/s10337-007-0334-3.

[136] López-Darias, J.; Pinoa, V.; Meng, Y.; Anderson, J. L; Afonsoa, A. M. Utilization of a benzyl functionalized polymeric ionic liquid for the sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons; parabens and alkylphenols in waters using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–flame ionization detection. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 7189-7197. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.09.016.

alkylphénols et parabènes) contenus dans des échantillons d'eau. Par ailleurs, Jiang et al. ont développé une méthode d'électrophorèse capillaire simple et économique pour l'analyse de quatre protéines modèles basiques (cytochrome c, lysozyme, ribonucléase A et chymotrypsinogène A) en employant un PIL, le poly (1-vinyl-3-butylimidazolium) bromure ($PVBIm^+ Br^-$).[137]

6.2.4. Capteurs

D'autres types de capteurs non destinés à la biologie sont également connus à base de PILs. Yuan et al. ont notamment développé un capteur sensible au pH à partir d'une membrane polyélectrolyte nanoporeuse formée par complexation électrostatique d'un PIL hydrophobe à base imidazolium et de poly(acide acrylique).[138] Un autre capteur destiné à la détection du CO_2 a été découvert par Jin et al. reposant sur des nanotubes de carbone recouverts d'un PIL imidazolium tétrafluoroborate.[139] Ce type de capteur a démontré des performances exceptionnelles puisque qu'il est capable d'atteindre des limites de détection inférieures à 0,5 ppm de CO_2, ainsi qu'une sélectivité accrue même en présence d'humidité, de gaz environnants ou de vapeurs de différents solvants.

6.2.5. Membranes perm-sélectives

Dans ce contexte, les PILs ont aussi permis l'élaboration d'une nouvelle famille d'absorbants solides pour la capture et le stockage du CO_2 sous forme de membranes perm-sélectives.[140] Ces membranes ont l'avantage de diminuer les coûts de fonctionnement et la taille des installations et donc d'avoir un impact environnemental moins important. La perméabilité et la sélectivité sont les deux conditions principales qui caractérisent une membrane performante pour la capture, le stockage et la conversion industrielle du CO_2.[141] Différents PILs à base d'imidazolium ont des capacités d'absorption du CO_2 nettement supérieures à leur monomère liquide ionique. Mecerreyes et al. ont récemment répertorié plusieurs études réalisées sur l'effet de la variation du cation, de l'anion, de la chaîne polymère, des substituants alkyles et de la masse molaire des PILs utilisés mais aussi de la porosité, de la densité de réticulation et de l'humidité sur les capacités d'absorption et de séparation du CO_2.[142] Les membranes de PILs à base imidazolium ou ammonium possédant des contre-anions $TFSI^-$, BF_4^-, PF_6^- ou acétate avec un squelette rigide polystyrène présentant une surface spécifique et une porosité élevées sont celles qui possèdent les meilleures capacités de séparation du CO_2.

6.2.6. Catalyse

Concernant le domaine de la catalyse, les PILs sont actuellement utilisés en tant que catalyseur ou co-catalyseur, support catalytique ou précurseur catalytique. Parmi les différentes réactions catalysées par les PILs, la fixation du dioxyde de carbone présente un énorme intérêt. La synthèse directe de carbonates cycliques à travers le couplage du CO_2 avec des époxydes a été

[137] Li, J.; Han, H.; Wang, Q.; Liu, X.; Jiang, S. Polymeric ionic liquid as a dynamic coating additive for separation of basic proteins by capillary electrophoresis**.** *Anal. Chim. Acta* **2010**, *674*, 243-248. DOI: 10.1016/j.aca.2010.06.044.

[138] Zhao, Q.; Yin, M.; Zhang, A. P.; Prescher, S.; Antonietti, M.; Yuan, J. Hierarchically Structured Nanoporous Poly(Ionic Liquid) Membranes: Facile Preparation and Application in Fiber-Optic pH Sensing. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5549-5552. DOI: 10.1021/ja402100r.

[139] Li, Y.; Li, G.; Wang, X.; Zhu, Z.; Ma, H.; Zhang, T.; Jin, J. Poly(ionic liquid)-wrapped single-walled carbon nanotubes for sub-ppb detection of CO_2. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8222-8224. DOI: 10.1039/c2cc33365a.

[140] Dai, Z.; Noble, R. D.; Gin, D. L.; Zhang, X.; Deng, L. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO_2 separation. *J. Membrane Sci.* **2016**, *497*, 1-20. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.08.060.

[141] M. L. Jue, R. P. Lively, Targeted gas separations through polymer membrane functionalization. *React. Funct. Polym.* **2015**, *86*, 88-110. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.002.

[142] Zulfiqar, S.; Sarwar, M. I.; Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids for CO_2 capture and separation: Potential, progress and challenges. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6435-6451. DOI: 10.1039/C5PY00842E.

exemplifiée par de nombreux chercheurs. Des nanoparticules réticulées de PILs à base d'imidazolium[143] ou de phosphonium[144] mais aussi des monolithes poreux à base de poly(*N*-vinylimidazolium)[145] ont été utilisés en tant que catalyseur hétérogènes pour la cycloaddition du CO_2 sur différents époxydes. Les PILs peuvent également être utilisés en tant que précurseur catalytique. Par exemple, des PILs à base de *N*-vinylimidazolium ont été développés par Taton et al. en tant que précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques pour la catalyse de réactions de condensation benzoïne, trans-estérification[146], cyanosylilation[147], carbonatation, métallation et addition de composés soufrés.[148] Enfin, les PILs peuvent aussi être utilisés comme supports d'espèces catalytiques métalliques. Kou et al. ont mis au point un agent stabilisant de nanoparticules de rhodium à partir d'un copolymère de *N*-vinylpyrrolidone et de *N*-vinylimidazolium pour la catalyse de l'hydrogénation du benzène.[149] Shang et al. ont développé des microsphères de PIL réticulé à base d'imidazolium synthétisées par polymérisation en miniémulsion dans lesquelles sont immobilisées des nanoparticules de platine pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol et de l'alcool benzylique.[150] Par ailleurs, Yuan et al. ont élaboré des complexes de PILs aux structures mésoporeuses obtenus à partir de PILs imidazolium et un poly(acide acrylique). Ces complexes peuvent être chargés avec des sels de cuivre et ainsi être utilisés en tant que support catalytique pour les réactions d'oxydation aérobique de composés hydrocarbonés activés dans des conditions douces.[151] Remigy et al. ont développé des membranes catalytiques à base de PILs imidazolium comportant des nanoparticules de palladium afin d'accélérer la réaction de Suzuki-Miyaura (couplage d'un iodure d'aryle et de l'acide phénylboronique catalysé par le palladium).[152]

Finalement, la plupart des PILs avec de hautes conductivités ioniques sont des liquides visqueux, et donc des stratégies ont été développées pour obtenir des électrolytes quasi-solides (ou des gels ioniques appelés « ion gels ») stables mécaniquement et faciles à mettre en œuvre. Ces méthodes, particulièrement attrayantes pour un grand nombre d'applications, reposent sur la combinaison de LIs incorporés dans des thermoplastiques ou réseaux polymères[1a, 153, 154, 155]. Dans le

[143] Xie, Y.; Zhang, Z.; Jiang, T.; He, J.; Han, B.; Wu, T.; Ding, K. CO_2 Cycloaddition Reactions Catalyzed by an Ionic Liquid Grafted onto a Highly Cross-Linked Polymer Matrix. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7255-7258 DOI: 10.1002/anie.200701467.

[144] Xiong, Y.; Wang, Y.; Wang, H.; Wang, R. A facile one-step synthesis to ionic liquid-based cross-linked polymeric nanoparticles and their application for CO2 fixation. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2306-2315. DOI: 10.1039/C1PY00201E.

[145] Kuzmicz, D.; Coupillaud, P.; Men, Y.; Vignolle, J.; Vendraminetto, G.; Ambrogi, M.; Taton, D.; Yuan, J. Functional mesoporous poly(ionic liquid)-based copolymer monoliths: From synthesis to catalysis and microporous carbon production. *Polymer* **2014**, *55*, 3423-3430. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.04.032.

[146] Pinaud, J.; Vignolle, J.; Gnanou, Y.; Taton, D. Poly(*N*-heterocyclic-carbene)s and their CO_2 Adducts as Recyclable Polymer-Supported Organocatalysts for Benzoin Condensation and Transesterification Reactions. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1900-1908. DOI: 10.1021/ma1024285.

[147] Coupillaud, P.; Pinaud, J.; Guidolin, N.; Vignolle, J.; Fèvre, M.; Veaudecrenne, E.; Mecerreyes, D.; Taton, D. Poly(ionic liquid)s Based on Imidazolium Hydrogen Carbonate Monomer Units as Recyclable Polymer Supported *N*-Heterocyclic Carbenes: Use in Organocatalysis. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4530-4540. DOI: 10.1002/pola.26869.

[148] Coupillaud, P.; Vignolle, J.; Mecerreyes, D.; Taton, D. Post-polymerization modification and organocatalysis using reactive statistical poly(ionic liquid)-based copolymers. *Polymer* **2014**, *55*, 3404-3414. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.02.043.

[149] Mu, X.-D.; Meng, J.-Q.; Li, Z.-C.; Kou, Y. Rhodium Nanoparticles Stabilized by Ionic Copolymers in Ionic Liquids: Long Lifetime Nanocluster Catalysts for Benzene Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9694-9695. DOI: 10.1021/ja051803v.

[150] Yang, J.; Qiu, L.; Liu, B.; Peng, Y.; Yan, F.; Shang, S. Synthesis of Polymeric Ionic Liquid Microsphere/Pt Nanoparticle Hybrids for Electrocatalytic Oxidation of Methanol and Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4531-4538. DOI: 10.1002/pola.24895.

[151] Zhao, Q.; Zhang, P.; Antonietti, M.; Yuan, J. Poly(ionic liquid) Complex with Spontaneous Micro-/Mesoporosity: Template-Free Synthesis and Application as Catalyst Support. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11852-11855. DOI: 10.1021/ja303552p.

[152] Gu, Y.; Favier, I.; Pradel, C.; Gin, D. L.; Lahitte, J.-F.; Noble, R. D.; Gomez, M.; Remigy, J.-C. High catalytic efficiency of palladium nanoparticles immobilized in a polymer membrane containing poly(ionic liquid) in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *J. Membrane Sci.* **2015**, *492*, 331-339. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.05.051.

[153] Gu, Y.; Zhang, S.; Martinetti, L.; Lee, K. H.; McIntosh, L. D.; Frisbie, C. D.; Lodge, T. P. High Toughness, High Conductivity Ion Gels by Sequential Triblock Copolymer Self-Assembly and Chemical Cross-Linking. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9652-9655. DOI: 10.1021/ja4051394.

[154] Saricilar, S.; Antiohos, D.; Shu, K.; Whitten, P. G.; Wagner, K.; Wang, C.; Wallace, G. G. High strain stretchable solid electrolytes. *Electrochem. Commun.* **2013**, *32*, 47-50. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.03.035.

cadre de cette thèse, uniquement des études réalisées sur des systèmes époxy à base de liquides ioniques seront présentés dans la suite de ce mémoire.

7. Systèmes époxy-LI

Dans la littérature, différents auteurs ont décrit l'utilisation de liquides ioniques (LIs) comme amorceurs ou agents durcisseurs de réseaux époxy mais également comme additifs dans les systèmes époxy/amine. Récemment, l'effet de plusieurs liquides ioniques imidazolium,[22] pyridinium et triphénylphosphonium[156] sur le comportement thermique et les propriétés thermo-mécaniques de réseaux époxy a été étudié (**Figure 14**). Il a ainsi été montré que les liquides ioniques imidazolium n'agissent pas seulement en tant que catalyseurs d'une réaction époxy-amine mais peuvent agir comme potentiels amorceurs ou durcisseurs. En effet, Livi et al. ont employé un LI imidazolium, l'iodure de 1,3-Bis-octadécyl imidazolium, comme additif dans les systèmes époxy polymérisés par une amine aromatique, la 4,4'-méthylènebis(3-chloro-2,6-diethylaniline) (MCDEA), ou une amine aliphatique, la Jeffamine D400. Dans ces travaux, ils ont mis en évidence la réactivité du LI imidazolium sur la cinétique de polymérisation du prépolymère époxy. En effet, la présence de différentes quantités de LI entraîne une diminution de la température du pic exothermique observée par DSC. De plus, ils ont montré également qu'une augmentation de la quantité de LI dans la matrice époxyde était responsable d'un effet plastifiant menant à une diminution significative de la température de transition vitreuse. Ainsi, le liquide ionique inséré comme additif a favorisé une séparation de phase dans le réseau conduisant à une nanostructuration et à des propriétés améliorées.[22,156] Les polymérisations réalisées avec des mélanges binaires DGEBA/LI ont permis de montrer la capacité des LIs imidazolium pour la réticulation de prépolymères époxy sans l'ajout d'agent durcisseur. Les mêmes auteurs ont également étudié l'effet de l'octadécyl-triphénylphosphonium iodure sur les propriétés principales des réseaux époxy polymérisés par la Jeffamine D400.[157] Une diminution du module E' sur les réseaux époxy a été observée mais sans aucun impact sur la température de transition vitreuse.

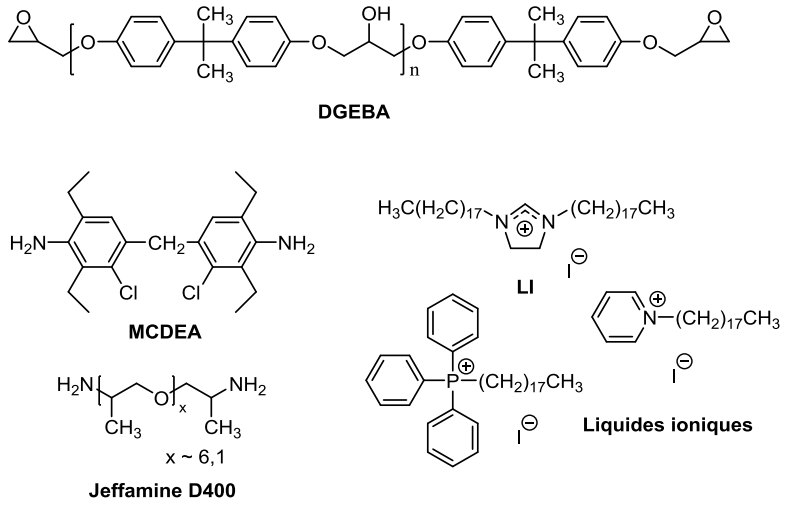


Figure 14 : Structures du DGEBA, des différentes amines et LI utilisés par Livi et al.

[155] Tang, B.; White, S. P.; Frisbie, C. D.; Lodge, T. P. Synergistic Increase in Ionic Conductivity and Modulus of Triblock Copolymer Ion Gels. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4942-4950. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00882.

[156] Soares, B. G.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gerard, J.-F. Preparation of epoxy/MCDEA networks modified with ionic liquids. *Polymer* **2012**, *53*, 60-66. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.11.043.

[157] Soares, B.G.; Silva, A. A.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. New Epoxy/Jeffamine networks modified with ionic liquids. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 39834. DOI: 10.1002/app.39834.

Plus récemment, Livi et al. ont mis en évidence que le liquide ionique agissait comme un amorceur de polymérisation anionique du prépolymère époxyde. En fonction du liquide ionique et plus particulièrement de la nature chimique et de la basicité de l'anion, des réseaux possédant des températures de transition vitreuse comprises entre 80 °C et 150 °C ont été obtenus avec un comportement très hydrophobe, une excellente stabilité thermique (> 400 °C) et de bonnes performances mécaniques.[158] Ces résultats prometteurs ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux pour l'énergie où une structuration des liquides ioniques dans la matrice polymère pourrait favoriser la diffusion des sels de lithium afin d'assurer des propriétés de conduction.

Rahmathullah et al. ont aussi montré qu'un LI, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium dicyanimide [emim]$N(CN)_2$, peut être utilisé en tant que durcisseur latent du prépolymère DGEBA (**Figure 15**).[159]

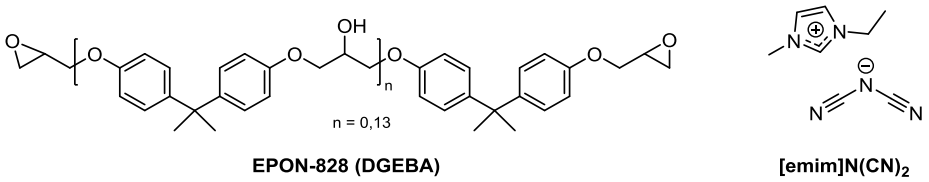


Figure 15 : Prépolymère époxy et LI utilisés par Rahmathullah et al.

Dans cette étude, les auteurs ont étudié l'influence de la concentration du LI sur les propriétés finales du matériau polymère résultant. Ainsi, ils ont mis en évidence qu'une teneur d'environ 3,3 % en masse de ce LI nécessite une température de cuisson de 165 °C pour obtenir une réaction complète en 20 min. A l'opposé, une cuisson de 1 h à 80 °C ne permet pas la conversion des groupements époxydes avec cette concentration de LI.

Kowalczyk et Spychaj ont également décrit l'utilisation de LI imidazolium comme durcisseurs latents pour les prépolymères époxy à l'aide du tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMITF).[160] L'interaction du précurseur époxy Epidian 6 (E6) avec le BMITF a été étudiée à température ambiante et à plus haute température (190 °C) avec des proportions différentes de LI (0.5 à 5 % en masse) (**Figure 16**).

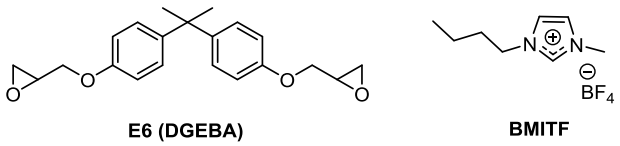


Figure 16 : Prépolymère époxy et LI utilisés par Kowalczyk et Spychaj

Les mélanges préparés avec une faible quantité de BMITF, c'est-à-dire de 0.5 et 1 % en masse (phr) ont conduit à des réseaux possédant des valeurs de Tg inférieures à 100 °C. Néanmoins, un système obtenu avec une quantité de 5 % en masse a révélé une Tg atteignant 150 °C. Le BMITF entraîne alors une polymérisation anionique du prépolymère époxyde dans différentes proportions.

[158] (a) Silva, A. A.; Livi, S.; Netto, D. B.; Soares, B.G.; Duchet, J., Gérard, J.-F. New epoxy systems based on ionic liquid. *Polymer* **2013**, *54*, 2123-2129. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.021. (b) Livi, S.; Silva, A. A.; Thimont, Y.; Nguyen, T. K. L.; Soares, B.G.; Gérard, J.-F.; Duchet-Rumeau, J. Nanostructured thermosets from ionic liquid building block-epoxy prepolymer mixtures. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 28099-28106. DOI: 10.1039/c4ra03643c.

[159] Rahmathullah, M. A. M.; Jeyarajasingam, Merritt, B.; VanLandingham, M.; McKnight, S. H.; Palmese, G. R. Room temperature ionic liquids as thermally latent initiators for polymerization of epoxy resins. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3219-3221. DOI: 10.1021/ma802669k.

[160] Kowalczyk, K.; Spychaj, T. Ionic liquids as convenient latent hardeners of epoxy resins. *Polimery* **2003**, *48*, 833-835. ISSN: 0032-2725.

Néanmoins, la réticulation est amorcée à 190 °C. Par ailleurs, les mélanges E6/BMITF contenant 1 et 5 % en masse de LI peuvent être conservés six mois à température ambiante sans changement de viscosité. Le liquide ionique BMITF peut donc être utilisé comme amorceur pour les revêtements époxy ou les adhésifs par exemple.

Ainsi, les différentes études portées sur les systèmes époxy/LI ont montré que le LI pouvait avoir un impact sur la polymérisation du réseau et les propriétés finales des matériaux. Par ailleurs, le développement d'électrolytes gélifiés à partir de la polymérisation de réseaux époxy-amine en présence de liquides ioniques a aussi été exploité.

8. Electrolytes gélifiés composés d'un réseau époxy-amine contenant des LIs

Les matrices époxy-amine ont été relativement peu étudiées dans la littérature comme réseaux pour électrolytes polymères (**Tableau 8**). Pourtant, le confinement d'un LI dans un réseau époxy-amine a montré certains avantages. La mise en œuvre est relativement aisée avec une polycondensation effectuée, à partir de précurseurs liquides, par un traitement thermique qui ne dégrade pas le LI. Divers précurseurs époxydes et amines sont disponibles, ce qui permet de faire varier la densité de réticulation des systèmes et par conséquent contrôler la quantité de LI pouvant être confinée, mais aussi moduler les interactions entre le liquide ionique et le réseau.

Prépolymère époxy	Liquide ionique	Amine	Plastifiant/ Sel de lithium	Conductivité σ (mS.cm^{-1})	Réf.
PEGDGE	-	PEA	$LiClO_4$	0,04 (25 °C)	[161]
PEGDE/DGEBA	-	Jeffamine D400	PC + LiClO4	0,5 (25 °C)	[162]
DGEBA	-	PEI	DMF + $LiCF_3SO_3$	0,02 (20 °C)	[163]
BADGE/TEPA	EMImTFSI	TEPA	-	1,0 (TA)	[58]
EGGE	GTMATFSI	PEGBA	-	0,015 (TA)	[164]
PEGGE	Lithium 3- glycidyloxypropane sulfonate (LiGPS)	PEGBA	PC + LiTFSI	9,2 (TA)	[165]
PEGGE	Lithium 3-glycidyloxypropane sulfonyl trifluorométhane sulfonylimide (LiGPSI)	PEGBA	PC + LiTFSI	8,2 (TA)	[166]

Tableau 8 : Exemples d'électrolytes polymères avec un réseau époxy/amine[9c]

[161] Andrieu, X.; Boeuve, J. P.; Vicédo, T. New conducting polymer networks. *J. Power Sources* **1993**, *44*, 445-451. DOI: 10.1016/0378-7753(93)80187-T.

[162] Liang, W.-J.; Chen, T.-Y.; Kuo, P.-L. Solide polymer electrolytes. VII. Preparation and ionic conductivity of gelled polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) diglycidyl ether cured with α,ω-diamino poly(propylene oxide). *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 1264-1270. DOI: 10.1002/app.13716.

[163] Unal, B.; Klein, R. J.; Yocca, K. R.; Hedden, R. C. Influence of DGEBA crosslinking on Li^+ ion conduction in poly(ethyleneimine) gels. *Polymer* **2007**, *48*, 6077-6085. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.08.003.

[164] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Ion Conductive Networked Polymers Based on an Ionic Liquid Epoxide Having a Quaternary Ammonium Salt Structure. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4580-4584. DOI: 10.1021/ma900508q.

[165] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers with Lithium Counter Cations from a Difunctional Epoxide Containing Poly(ethylene glycol) and an Epoxide Monomer Carrying a Lithium Sulfonate Salt Moiety. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3113-3118. DOI: 10.1002/pola.24092.

[166] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers by Copolymerization of Monoepoxy-Substituted Lithium Sulfonylimide and Diepoxy-Substituted Poly(ethylene glycol), and Their Properties. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. **2011**, *49*, 1874-1880. DOI: 10.1002/pola.24614.

En 2008, Matsumoto et Endo ont cherché à incorporer des LIs basés sur le cation imidazolium et l'anion [TFSI$^-$] dans des réseaux de fonctionnalités différentes, donnant lieu à des systèmes de densités de réticulation variables.[58] La miscibilité entre le LI et la matrice s'est révélée excellente, permettant alors de formuler des électrolytes gélifiés homogènes à partir de ces systèmes. Cette étude a permis de montrer la compatibilité entre un réseau époxy-amine et le LI. Cependant, le choix de précurseurs époxydes et amines à chaînes courtes et rigides conduit à des réseaux aux Tg relativement élevées (119 °C) et ne permettent pas une utilisation en tant qu'électrolytes. Matsumoto et Endo se sont orientés vers la mise en œuvre de réseaux polymères contenant des liquides ioniques à partir de divers prépolymères époxy réticulés avec la tétraéthylènepentamine (TEPA), en présence de différents liquides ioniques imidazolium (**Figure 17**).[58] Le confinement du liquide ionique, la conductivité ionique, les propriétés mécaniques ainsi que la morphologie de ces matériaux ont été étudiés. Ils ont démontré que ces propriétés sont dépendantes de la quantité de liquide ionique introduite et que le confinement optimal de 40 % est obtenu lors de l'utilisation d'un prépolymère époxy tétrafonctionnel. Néanmoins, le matériau polymère obtenu présente une faible conductivité ionique et une rigidité importante caractérisée par un module de Young élevé (650 MPa).

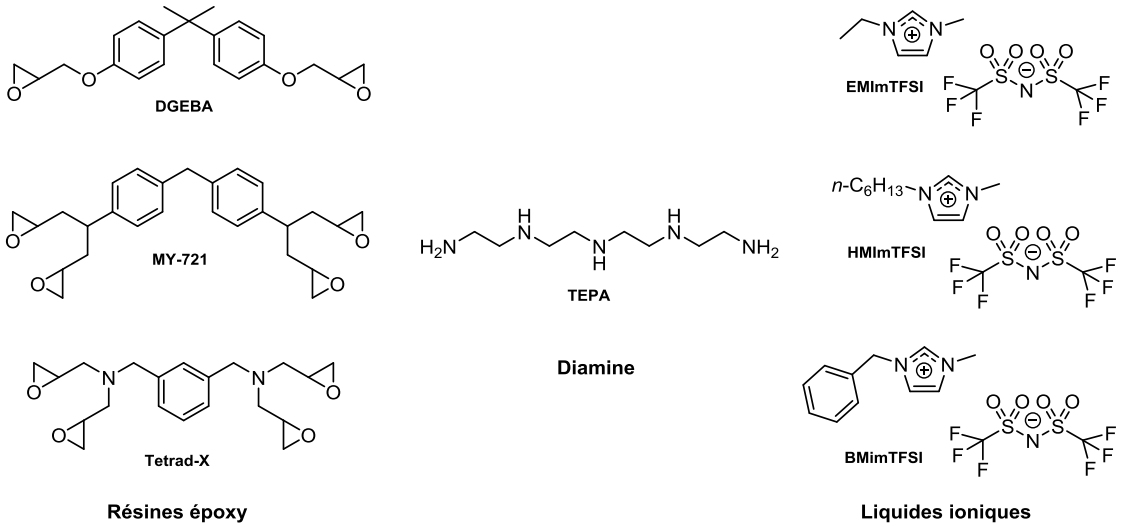


Figure 17 : Réactifs utilisés par Matsumoto et Endo

En revanche, une grande quantité de liquide ionique (supérieure à 40 % du poids total) ne permet pas son confinement dans le matériau et engendre une importante conductivité ionique avec un plus faible module de Young. De plus, une séparation de phase entre le liquide ionique et le réseau polymère époxy est observée. Par conséquent, l'ajout de LI joue un rôle clé sur les morphologies résultantes des réseaux polymères.

Parmi les systèmes gélifiés, ceux obtenus par polyaddition entre un époxyde et une amine en présence de liquides ioniques ont été peu testés électrochimiquement. Néanmoins, Sotta et al. ont mis au point une nouvelle classe de gels ternaires constitués d'une matrice époxy/amine, d'un liquide ionique et d'un sel de lithium (**Tableau 9**).[9c]

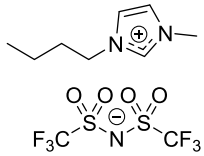
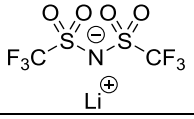
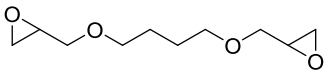
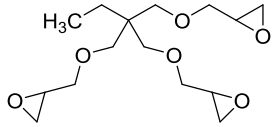
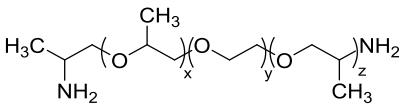
Nature des réactifs	Structures	Noms
Liquide ionique		1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)amidure (BMI TFSI)
Sel de lithium		Lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)amidure (LiTFSI)
Prépolymères époxy		Diglycidyl éther du 1,4-butanediol (DGEBD)
		Triglycidyl éther du triméthylolpropane (TGETMP)
Polyéther diamine		PEA 600 (y ~ 9, x + z ~ 3.6)
		PEA 900 (y ~ 12.5, x + z ~ 6.0)
		PEA 2000 (y ~ 39, x + z ~ 6.0)

Tableau 9 : Réactifs des gels ternaires préparés par Sotta et al.

Des systèmes gélifiés ont été obtenus par polymérisation *in situ* de la matrice époxy/amine, préalablement préparée avec une cuisson de 5 h à 90 °C, dans un mélange binaire BMI TFSI-LiTFSI. La polymérisation est complète après 10 h à 90 °C. Des gels avec une conductivité ionique élevée supérieure à 0.1 $mS.cm^{-1}$ ont pu être obtenus en augmentant la quantité de LI incorporée jusqu'à 70 % en masse.

Ainsi, l'ajout de LIs dans les réseaux époxy permet de conférer de nombreux avantages aux matériaux. Néanmoins, la quantité de LI introduite est bien souvent limitée et une séparation de phase entre ce LI et le réseau époxy/amine peut être observée au sein du matériau. Cependant, des PILs réticulés comportant une des parties ioniques attachée de manière covalente au réseau polymère[167,168,169] ont été explorés ayant pour objectif de réduire l'exclusion des LIs durant leur utilisation, préserver les propriétés mécaniques et augmenter l'absorption de LI. Par ailleurs, les réseaux époxy/amine sont des systèmes thermodurcissables largement utilisés puisqu'ils possèdent une tolérance au dioxygène et une teneur en résidus de faible masse molaire généralement négligeable. Ils présentent également comme avantage de pouvoir être mis en œuvre à des températures variables dépendantes de l'amine utilisée et ils conduisent le plus souvent à de bonnes propriétés mécaniques.[15] De plus, la grande capacité d'absorption des LIs avec ces réseaux a déjà été démontrée.[58,87,170]

[167] Washiro, S.; Yoshizawa, M.; Nakajima, H.; Ohno, H. Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids. *Polymer* **2004**, *45*, 1577-1582. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.01.003.

[168] Altava, B.; Compañ, V.; Andrio, A.; del Castillo, L. F.; Mollá, S.; Burguete, M. I.; García-Verdugo, E.; Luis, S.V. Conductive films based on composite polymers containing ionic liquids absorbed on crosslinked polymeric ionic-like liquids (SILLPs). *Polymer* **2015**, *72*, 69-81. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.07.009.

[169] Shaplov, A. S.; Ponkratov, D. O.; Vlasov, P. S; Lozinskaya, E. I; Gumileva, L. V.; Surcin, C.; Morcrette, M.; Armand, M.; Aubert, P.-H.; Vidal, F.; Vygodskii, Y. S. Ionic semi-interpenetrating networks as a new approach for highly conductive and stretchable polymer materials. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2188-2198. DOI: 10.1039/c4ta05833j.

[170] Nguyen, T. K. L.; Livi, S.; Pruvost, S.; Soares, B. G.; Duchet-Rumeau, J. Ionic Liquids as Reactive Additives for the Preparation and Modification of Epoxy Networks. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 3463–3471. DOI: 10.1002/pola.27420.

Ensuite, Leclère et al.[171] ont utilisé des LIs basés sur le trihexyl(tétradécyl)phosphonium associé avec les contre-anions bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinate (TMP) et dicyanamide (DCA) comme additifs réactifs au sein de réseaux epoxy-amine. Ceux-ci jouent un rôle sur la cinétique de polymérisation ainsi que sur les propriétés finales des matériaux. Une excellente stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques ont été obtenues. Plus de 70 % de LIs ont été introduits avec un ratio sub-stœchiométrique époxy/amine offrant de nouvelles perspectives pour le développement d'électrolytes gélifiés à haute performance. Un premier polymère électrolyte gélifié ternaire a d'ailleurs été réalisé avec 80 % en masse de LI qui a montré une conductivité ionique intéressante de l'ordre du millisiemens (1,4 $mS.cm^{-1}$) à 60 °C. Dernièrement, de nouveaux gels électrolytes ont été développés à partir d'un mélange contenant un liquide ionique trihexyl(tétradécyl)phosphonium bis(trifluoromethane)sulfonimide et un sel de lithium confinés dans un réseau époxy-amine. Ces systèmes présentent une excellente stabilité thermique supérieure à 300 °C et une conductivité ionique de 0.13 $mS{\cdot}cm^{-1}$ à 100 °C combinée à une stabilité électrochimique de 3.95 V.[172]

Par ailleurs, des monomères liquides ioniques porteurs de fonctions époxyde ont récemment été utilisés pour la préparation de nouveaux réseaux ionique époxy-amine.

9. Développement de polymères à partir de monomères époxydes liquides ioniques

Parmi les méthodes employées dans la littérature pour la réalisation de réseaux époxy, la polymérisation à partir de monomères époxydes ioniques est très peu décrite dans la littérature.
Cependant, un monomère liquide ionique porteur d'un époxyde a été synthétisé par l'équipe de Matsumoto et Endo à partir d'un ammonium simple, le glycidyl triméthylammonium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (GTMATFSI). Ce monoépoxyde ionique a été copolymérisé avec un diépoxyde plus classique comme le poly(éthylène glycol) diglycidyl éther (PEGGE) en présence d'une diamine primaire, la bis(3-aminopropyl)polyéthylene glycol (PEGBA), utilisée en tant qu'agent durcisseur (**Schéma 15**).[173]

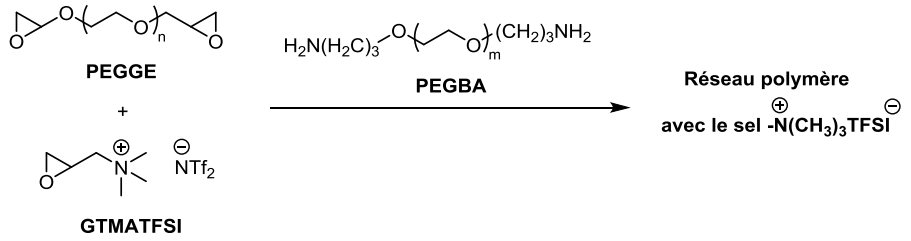


Schéma 15 : Synthèse du réseau polymère ionique de Matsumoto et Endo

Ce matériau comporte des cations ammonium fixés au réseau tandis que leurs contre-anions ($TFSI^-$) sont les uniques ions mobiles. Des films transparents et flexibles ont pu être obtenus présentant une grande stabilité thermique, une faible cristallinité, une température de transition vitreuse basse et une conductivité ionique modérée pour un ratio PEGGE/GTMATFSI égal à 1/0.5 mais relativement élevée (10^{-5} à 10^{-4} $S.m^{-1}$ à température ambiante) dans des quantités

[171] Leclère, M.; Livi, S.; Maréchal, M.; Picard, L.; Duchet-Rumeau, J. The properties of new epoxy networks swollen with ionic liquids. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 56193-56204. DOI: 10.1039/C6RA08824D.
[172] Leclère, M.; Bernard, L.; Livi, S.; Bardet, M.; Guillermo, A.; Picard, L.; Duchet-Rumeau, J. Gelled Electrolyte Containing Phosphonium Ionic Liquids for Lithium-Ion Batteries. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 435. DOI: 10.3390/nano8060435.

[173] Matsumoto, K.; Endo, T. Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers. *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 278-282. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.018.

stœchiométriques par rapport aux polymères électrolytes solides.[164] Afin de viser des applications de ces matériaux pour les batteries Lithium-ion, des matériaux polymères similaires ont également été préparés à partir d'un monoépoxyde possédant un sel sulfonate de lithium, le lithium 3-glycidyloxypropanesulfonate (LiGPS) (**Schéma 16**).

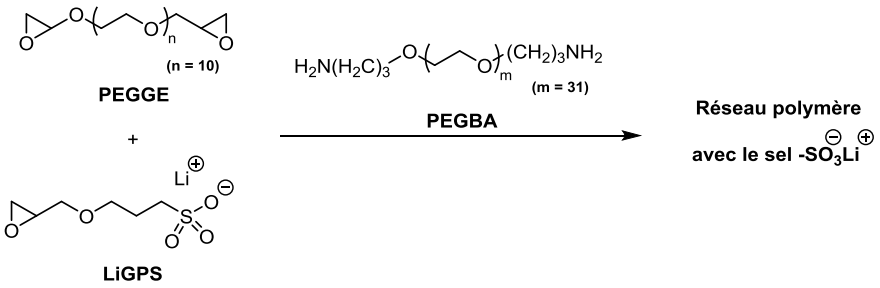


Schéma 16 : Réseau polymère avec un sel de lithium sulfonate de Matsumoto et Endo[173,174]

Des films souples et flexibles ont été préparés avec une excellente stabilité thermique et une bonne résistance mécanique. Cependant, malgré une quantité importante de LiGPS introduite, les conductivités ioniques obtenues se sont révélées plus faibles (10^{-6} à 10^{-5} S.m^{-1}) probablement en raison d'une faible dissociation ionique de la structure du sel de sulfonate de lithium.[165] Afin d'augmenter la conductivité ionique, un sel sulfonylimide particulièrement dissociatif a été introduit. Le LiGPSI alors utilisé en présence de PEGGE et PEGBA a permis l'obtention de matériaux polymères possédant une conductivité ionique beaucoup plus haute que celle des matériaux ayant des structures de sel sulfonate (**Schéma 17**).[174]

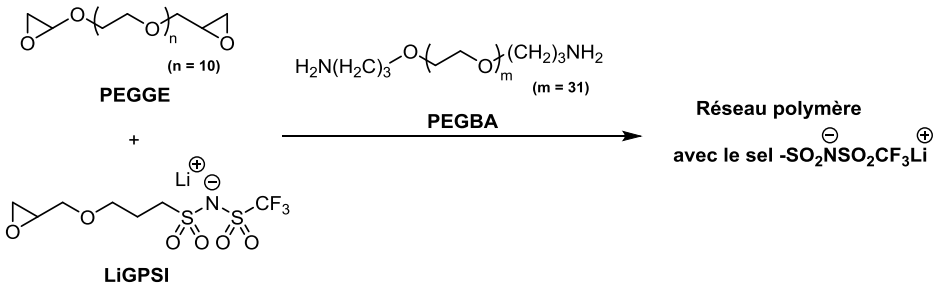


Schéma 17 : Réseau polymère avec un sel de lithium sulfonylimide de Matsumoto et Endo[173]

La conductivité ionique augmente avec la quantité de LiGPSI. Une valeur de 1,0.10^{-4} S.m^{-1} est atteinte avec un ratio de [PEGGE]/[LiGPSI] égale à 1/2.0, nettement supérieure à celle obtenue avec le LiGPS pour le même ratio qui est de 3,4.10^{-5} S.m^{-1} à température ambiante. Néanmoins, la conductivité ionique n'étant toujours pas suffisante pour des applications dans les batteries, des films flexibles ont été préparés en ajoutant un sel de lithium (LiTFSI) avec un liquide ionique, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (EMImFSI). Les films contenant le liquide ionique sans ajout de sel de lithium ont montré une haute conductivité ionique (1,16-2,09 S.m^{-1} à température ambiante). Avec l'ajout de 10 % en masse de LiTFSI, une conductivité de 0,29-0,43 S.m^{-1} a été observée à température ambiante. De plus, la conductivité ionique est restée suffisamment élevée même après ajout d'une grande quantité de sels de lithium (> 0,2 S.m^{-1}). Ces nouveaux matériaux ont également révélé une grande stabilité thermique ainsi qu'une non-inflammabilité. Ces

[174] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers by Copolymerizationof Monoepoxy-Substituted Lithium Sulfonylimide and Diepoxy-Substituted Poly(ethylene glycol), and Their Properties. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1874-1880. DOI: 10.1002/pola.24614.

polymères gels d'ions électrolytes constituent alors de potentiels candidats pour la préparation de membranes électrolytes de batteries lithium-ion.[175]

En 2014, l'équipe de Noble et Gin a développé de nouveaux réseaux poly(imidazolium) époxy-amine avec une polymérisation par étape à partir d'un monomère liquide ionique bis(époxyde) en présence d'une amine primaire, la tris(2-aminoéthyl)amine (TAEA), et d'un liquide ionique libre (**Schéma 18**).[176]

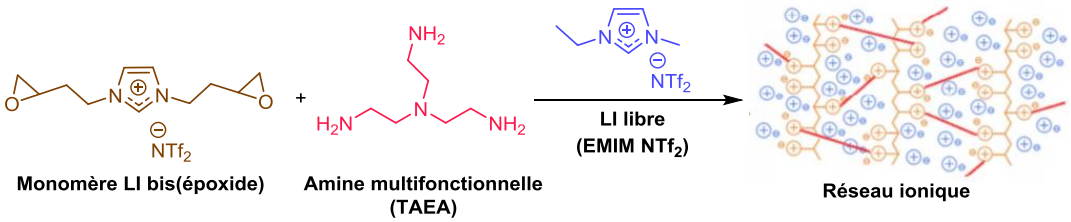


Schéma 18 : Préparation de réseaux polyimidazolium époxy/amine par Noble et Gin.

Des membranes ion-gels ont été obtenues et ont permis une bonne sélectivité du CO_2/N_2 et CO_2/CH_4. Cependant, une grande affinité avec le CO_2 a parfois entrainé une diffusion du CO_2 plus lente que celle du CH_4. Des réseaux similaires ont par la suite été réalisés à partir de trois nouveaux bis(époxyde)s imidazolium et pyrrolidinium et d'amines multifonctionnelles avec encore l'ajout d'un LI libre (**Figure 18**).[177]

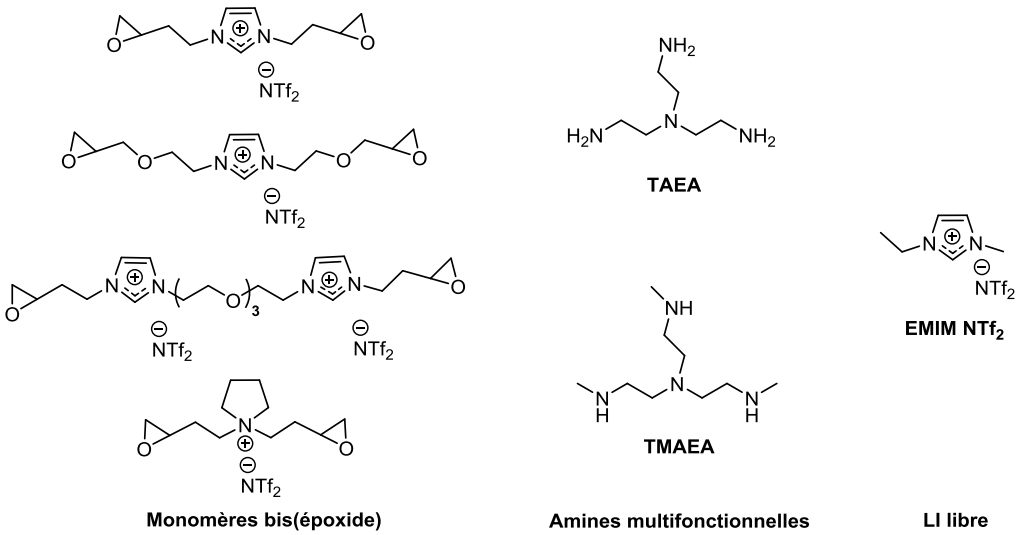


Figure 18 : Réactifs utilisés par McDanel et al.

La longueur et la nature chimique du bras espaceur entre le groupe imidazolium et les groupements époxydes ont été modifiées pour déterminer le comportement de ces membranes au niveau de la perméabilité gazeuse ainsi que de l'absorption du CO_2. Une sélectivité de diffusion du CO_2 a été favorablement déterminée pour celles préparées avec des amines secondaires comme

[175] Matsumoto, K.; Endo, T. Preparation and Properties of Ionic-Liquid-Containing Poly(ethylene glycol)-Based Networked Polymer Films Having Lithium Salt Structures. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3582-3587. DOI: 10.1002/pola.24795.
[176] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Carlisle, T. K.; Swanson, A. K.; Noble R. D.; Gin, D. L. Cross-linked ionic resins and gels from epoxide-functionalized imidazolium ionic liquid monomers. *Polymer.* **2014**, *55*, 3305-3313. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.04.039.
[177] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Barton, J. A.; Gin, D. L.; Noble R. D. Effect of Monomer Structure on Curing Behavior, CO2 Solubility, and Gas permeability of Ionic Liquid-Based Epoxy-Amine Resins and Ion-gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4396-4406. DOI: 10.1021/ie5035122.

agent durcisseur contrairement à celles obtenues avec des amines primaires. Cependant, la réticulation des monomères époxydes avec les amines secondaires est plus lente que celle réalisée avec les amines primaires. La sélectivité du CO_2 des réseaux époxy/amine ne semble pas dépendre du cation du liquide ionique qu'il soit pyrrolidinium ou imidazolium. De plus, la perméabilité et/ou la diffusion du CO_2 peuvent être améliorées en changeant le monomère bis(époxyde) ou l'amine multifonctionnelle.

Très récemment, Drockenmuller et al. ont développé des réseaux époxy/amine conducteur d'ion (**Schéma 19**) à partir d'un monomère liquide ionique 1,2,3-triazolium diépoxyde.[178]

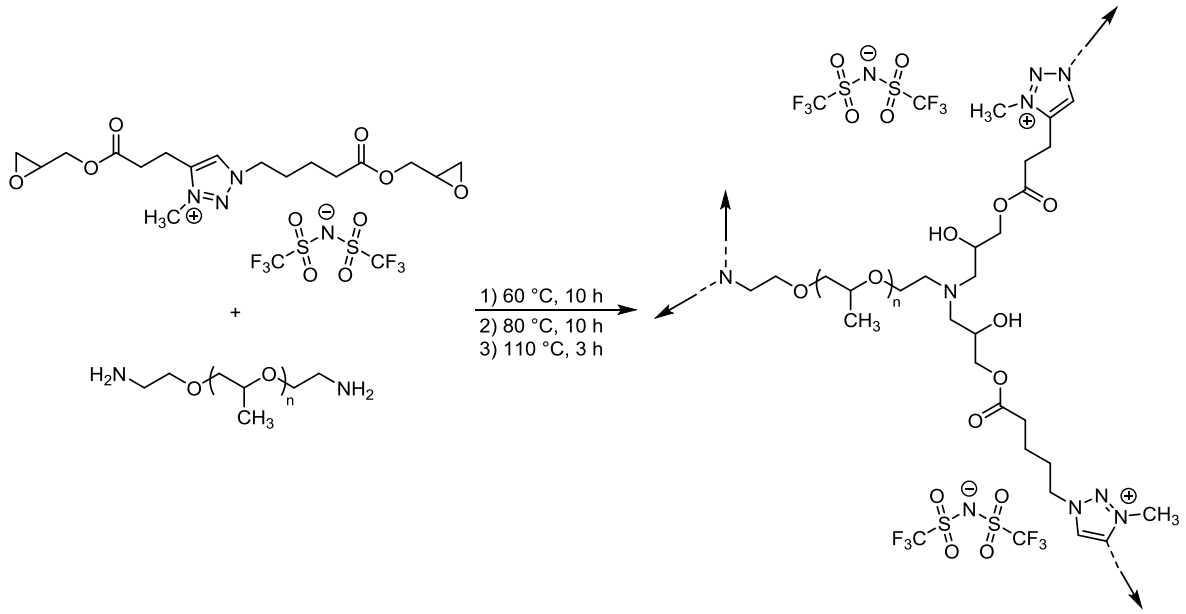


Schéma 19 : Préparation de réseau époxy-amine par Drockenmuller et al.

Un protocole de cuisson de 23 h avec trois paliers de température est nécessaire pour obtenir une conversion d'époxyde optimale. Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), les auteurs ont révélé des taux de conversion des groupements époxydes de l'ordre de 94 % suite à l'ajout d'une dernière cuisson à 110°C contre seulement 13 % et 16 % obtenus respectivement pour une seule cuisson à 60 °C et l'ajout d'une seconde cuisson à 80 °C. Les propriétés thermomécaniques de ce système sont relativement similaires à celles des réseaux époxy-amine à base de DGEBA avec une Tg de -52 °C par rapport à celle du DGEBA qui est de -44 °C. Néanmoins, les conductivités ioniques obtenues sont faibles (2.10^{-4} mS.cm^{-1} à 30 °C et $9{,}5.10^{-4}$ mS.cm^{-1} avec 10 % en masse de LiTFSI) par rapport aux valeurs des Tgs obtenues qui devraient permettre une meilleure conductivité ionique et le protocole de cuisson reste encore à optimiser (23 h). En conclusion, ces réseaux ioniques peuvent être potentiellement intéressants en tant qu'électrolytes polymères solides pour des batteries Li-ion.

[178] Nguyen, T. K. L.; Obadia, M. M.; Serghei, A.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Drockenmuller, E. 1,2,3-Triazolium-Based Epoxy-Amine Networks: Ion-Conducting Polymer Electrolytes. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1168-1174. DOI: 10.1002/marc.201600018.

10. Conclusion

Pour conclure, les polyélectrolytes conventionnellement utilisés dans les dispositifs électrochimiques sont constitués de solvants organiques inflammables qui peuvent engendrer des problèmes de sécurité. Cependant, les liquides ioniques sont récemment apparus comme une solution pour répondre à cette problématique en raison de leurs remarquables propriétés. Ainsi, la recherche de nouveaux matériaux est actuellement portée sur le développement d'électrolytes polymères à base de LIs. Leur mise en œuvre peut être envisagée par utilisation directe du LI dans un électrolyte liquide, par confinement du LI dans une matrice polymère mais aussi par polymérisation de monomères liquides ioniques. Ces dernières années, les poly(liquides ioniques) ont ouvert de nouvelles voies d'études grâce à d'intéressantes propriétés physico-chimiques permettant une utilisation potentielle en tant que nouveaux polyélectrolytes. Le développement de nouveaux cations et anions favorisent l'émergence de monomères liquides ioniques de plus en plus fonctionnalisés avec des propriétés toujours plus attrayantes.

Aujourd'hui, les réseaux époxy peuvent être préparés à partir d'une large gamme de prépolymères époxy et d'agents durcisseurs. Les réseaux époxy-amine sont très étudiés et sont connus comme étant de bons hôtes pour les électrolytes LIs. Ces électrolytes gélifiés ont montré des propriétés physico-chimiques intéressantes qui les rendent attractifs pour une application comme électrolytes de batteries Li-ion par exemple. De plus, la préparation de réseaux époxy-LI a montré que le LI pouvait avoir un impact sur la polymérisation et les propriétés finales des matériaux.

A partir de cette étude bibliographique qui présente des résultats prometteurs et de nombreuses applications possibles, l'utilisation de monomères ioniques imidazolium porteurs de fonction époxyde pour l'élaboration de réseaux époxy représente un véritable enjeu. Dans ce contexte, la mise en œuvre de matériaux polymères inédits a été envisagée à partir des nouveaux prépolymères époxy que nous avons synthétisés dans le cadre de cette thèse.

Partie II

Design de polyélectrolytes à partir de nouveaux monomères liquides ioniques imidazolium

Chapitre II

Mise en œuvre et caractérisation de matériaux polymères architecturés par des liquides ioniques

Chapitre II : Mise en œuvre et caractérisation de matériaux polymères architecturés par des liquides ioniques

1. Introduction

Récemment, l'émergence de nombreux challenges au niveau mondial tels que la protection environnementale aussi bien que la production, le stockage et la conversion d'énergie ont poussé les chercheurs à développer de nouvelles voies de synthèse pour le design de matériaux polymères (multi)fonctionnels et durables. L'utilisation des liquides ioniques (LIs) en tant que nouveaux partenaires ioniques ainsi que la synthèse de poly(liquides ioniques) (PILs) permettent la création de nouveaux matériaux polymères aux propriétés physiques inédites.[173] Ces matériaux sont destinés à des applications potentielles pour le stockage de l'énergie et les dispositifs électrochimiques tels que les batteries lithium ion[179] ou dans les cellules solaires,[180] les membranes séparatives,[181] les procédés chimiques catalytiques et des applications biomédicales.[182] Cependant, les matériaux polymères solides ou quasi-solides conducteurs d'ions sont actuellement préférés et mieux adaptés comparés aux matériaux fluides qui peuvent occasionner des problèmes de fuites. Pour ces raisons, la majorité des PILs ou blocs de copolymères contenant des segments PILs décrits dans la littérature sont préparés par des techniques de polymérisation conventionnelles d'addition en chaîne telles que la polymérisation d'addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne (RAFT),[98] la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)[183] ou par chimie "click" grâce à la cyclisation d'azoture-alcyne (CuAAC) permettant un bon confinement du liquide ionique dans la matrice polymère.[184] En revanche, ces stratégies sont compliquées et requièrent plusieurs étapes de purification afin d'obtenir des PILs avec une masse molaire contrôlée.

Nous noterons que les polymères thermodurcissables sont d'intéressants hôtes pour les LIs et particulièrement les réseaux époxy en raison de leur mise en œuvre simple et polyvalente mais également de leur excellent comportement thermomécanique, leur stabilité thermique et leurs propriétés adhésives.[15,171,172,185] Récemment, une nouvelle approche a été développée par l'introduction des groupements cationiques reliés par liaisons covalentes à l'architecture du réseau époxy. Comme il a été présenté dans l'état de l'art précédent, quelques travaux ont déjà décrit la préparation de réseaux à base de LIs. Cependant, très peu d'études ont été dédiées au

[179] Koch, V. R.; Nanjundiah, C.; Appetecchi, G. B.; Scrosati, B. The interfacial stability of Li with two new solvent-free ionic liquids: 1, 2-dimethyl-3-propylimidazolium imide and methide. *J. Electrochem Soc.* **1995**, *142*, 116-118. DOI: 10.1149/1.2044332.

[180] Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhote, P.; Pettersson, H.; Azam, A.; Grätzel, M. The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications. *J. Electrochem Soc.* **1996**, *143*, 3099-3108. DOI: 10.1149/1.1837171.

[181] (a) Joo, M.; Shin, J.; Kim, J.; You, J. B.; Yoo, Y.; Kwak, M. J.; Oh, M. S.; Im, S. G. One-Step Synthesis of Cross-Linked Ionic Polymer Thin Films in Vapor Phase and Its Application to an Oil/Water Separation Membrane. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2329-2337. DOI: 10.1021/jacs.6b11349. (b) Dou, H.; Jiang, B.; Xiao, X.; Xu, M.; Tantai, X.; Wang, B.; Sun, Y.; Zhang, L. Novel Protic Ionic Liquid Composite Membranes with Fast and Selective Gas Transport Nanochannels for Ethylene/Ethane Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, *10*, 13963-13974. DOI: 10.1021/acsami.8b00123.

[182] Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: An update. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1009-1036. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.04.002.

[183] Tang, H.; Tang, J.; Ding, S.; Radosz, M.; Shen, Y. Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1432-1443. DOI: 10.1002/pola.20600.

[184] (a) Gu, Y.; Lodge, T. P. Synthesis and gas separation performance of triblock copolymer ion gels with a polymerized ionic liquid mid-block. *Macromolecules*. **2011**, *44*, 1732-1736. DOI: 10.1021/ma2001838. (b) Green, M. D.; Choi, J. H.; Winey, K. I.; Long, T. E. Synthesis of imidazolium-containing ABA triblock copolymers: role of charge placement, charge density, and ionic liquid incorporation. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4749-4757. DOI: 10.1021/ma300185b. (c) Dimitrov-Raytchev, P.; Beghdadi, S.; A. Serghei, A.; Drockenmuller, E. Main-chain 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquid)s issued from AB + AB click chemistry polyaddition. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, **2013**, *51*, 34-38. DOI: 10.1002/pola.26326. (d) Mudraboyina, B. P.; Obadia, M. M.; Allaoua, I.; Sood, R.; Serghei, A.; Drockenmuller, E. 1,2,3-Triazolium-Based Poly(ionic liquid)s with Enhanced Ion Conducting Properties Obtained through a Click Chemistry Polyaddition Strategy. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1720-1726. DOI: 10.1021/cm500021z.

[185] Liang, W.-J.; Kuo, C.-L.; Lin, C.-L.; Kuo, P.-L. Solid polymer electrolytes. IV. Preparation and characterization of novel crosslinked epoxy-siloxane polymer complexes as polymer electrolytes. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem*. **2002**, *40*, 1226-1235. DOI: 10.1002/pola.10204.

développement d'une séquence simple et flexible pour le design de monomères imidazolium polyfonctionnels portant des noyaux aromatiques et des fonctions époxydes en respectant la mobilité des ions.[58,186] Dans le but de mettre en œuvre de nouveaux réseaux époxy avec des propriétés améliorées par rapport aux matériaux actuellement décrits, nous avons développé précédemment une nouvelle méthodologie performante et respectueuse de l'environnement pour l'oxydation d'alcène sur un squelette imidazolium (Voir **Partie I-Chapitre II**).[187] En se basant sur nos travaux précédents, le nouveau diépoxyde imidazolium **45b** a été synthétisé à l'échelle de plusieurs grammes et sélectionné pour la préparation d'un réseau époxy en tant qu'électrolyte polymère solide. Ainsi, la réactivité de ce monomère fonctionnalisé par deux fonctions époxydes avec la diamine polyoxopropylène nommée Jeffamine D230 a été évaluée dans différentes conditions. La Jeffamine D230 est une polyétheramine conventionnellement utilisée pour la préparation de réseaux époxy.[188] Nous pouvons envisager que de par la structure intrinsèque de ces PILs, ces nouveaux matériaux polymères soient de meilleurs conducteurs que les matrices décrites et discutées dans le chapitre précédent. Ainsi, avec l'objectif d'établir un lien entre les deux parties de cette recherche fondamentale, une étude mécanistique et cinétique de l'ouverture d'époxyde a été réalisée à l'aide de la spectroscopie RMN sur des réactions modèles à partir de différentes amines aliphatiques et d'un imidazolium mono- puis diépoxyde.

2. Etude mécanistique de l'ouverture d'un époxyde

Dans la littérature, la réaction d'une amine primaire avec un prépolymère époxy a été largement étudiée.[15,189] Celle-ci induit trois principales réactions présentées précédemment (voir **Chapitre I-2.4.1.**). Ces travaux décrivent un mécanisme similaire avec la DGEBA ou des esters cyanates et des LIs imidazolium ou phosphonium utilisés en tant qu'amorceurs de la polymérisation.[158,170,190] A notre connaissance, ces études ne discutent pas du mécanisme de la réaction entre un prépolymère époxy ionique et un durcisseur amine alors que celui-ci peut évoluer par la présence du noyau imidazolium (**Partie I-Chapitre I-2.4.**). Ainsi, nous avons cherché à déterminer l'influence de la présence d'espèces ioniques introduites par le monomère LI sur le mécanisme et la cinétique de la réaction. Il est possible que l'imidazolium favorise des réactions secondaires. Pour débuter cette étude et pour faciliter l'interprétation des analyses par RMN, le monoépoxyde **7a** a été utilisé comme substrat modèle. Ce sel étant de nature identique aux monomères porteurs de deux époxydes et par extrapolation à la réticulation pour conduire à un réseau époxy, il permettra de confirmer le mécanisme d'ouverture d'un époxyde par une amine primaire. Il est à noter que la stabilité thermique du sel **7a** a été vérifiée avant cette étude.

[186] Zhang, W.; Yuan, J. Poly (1-Vinyl-1,2,4-triazolium) Poly (Ionic Liquid)s: Synthesis and the Unique Behavior in Loading Metal Ions. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1124-1129. DOI: 10.1002/marc.201600001.

[187] Chardin, C.; Rouden, J.; Livi, S.; Baudoux, J. Dimethyldioxirane (DMDO) as a valuable oxidant for the synthesis of polyfunctional aromatic imidazolium monomers bearing epoxides. *Green Chem*. **2017**, *19*, 5054-5059. DOI: 10.1039/C7GC02372C.

[188] Amaral, C. R.; Rodriguez, R. J. S.; Garcia, F. G.; Junior, L. P. B.; Carvalho, E. A. Impact of Aliphatic Amine Comonomers on DGEBA Epoxy Network Properties. *Polym. Eng. Sci.* **2014**, *54*, 2132-2138. DOI: 10.1002/pen.23751.

[189] (a) Shechter, L.; Wynstra, J.; Kurkjy, R. P. Glycidyl ether reactions with amines. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 94-97. DOI: 10.1021/ie50553a029. (b) Smith, I. T. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. *Polymer* **1961**, *2*, 95-108. DOI: 10.1016/0032-3861(61)90010-6.

[190] (a) Maka, H.; Spychaj, T.; Pilawka, R. Epoxy Resin/Ionic Liquid Systems: The Influence of Imidazolium Cation Size and Anion Type on Reactivity and Thermomechanical Properties. *Ind. Eng. Chem.* Res. **2012**, *51*, 5197-5206. DOI: 10.1021/ie202321j. (b) Maka, H.; Spychaj, T.; Zencker, M. High performance epoxy composites cured with ionic liquids. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *31*, 192-198. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.06.023.

2.1. Test de stabilité de l'époxyde-imidazolium

Afin de vérifier la stabilité de l'imidazolium monoépoxyde (**Figure 19**) dans les conditions classiques du laboratoire, celui-ci a été chauffé en l'absence de solvant et d'additifs jusqu'à une température de 160 °C.

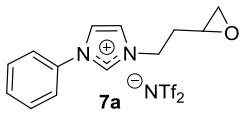


Figure 19 : Substrat modèle monoépoxyde **7a**

Les analyses RMN du sel **7a** réalisées par prélèvements à différents paliers de température avec un intervalle de 20 °C n'ont pas montré d'ouverture ni de dégradation de l'époxyde.

La température n'ayant pas d'impact sur la stabilité du monomère **7a**, l'ouverture de l'époxyde par une amine primaire a été réalisée.

2.2. Etude avec une amine primaire

Pour ce premier test, la *n*-butylamine a été sélectionnée en raison de la présence d'une chaine aliphatique suffisamment longue pour permettre un chauffage à une température se rapprochant des protocoles de polymérisation traditionnellement adoptés pour la préparation de réseau époxy. De plus, la présence d'une amine primaire, pouvant potentiellement réagir à deux reprises sur le monomère époxyde, est en accord avec la réactivité de la Jeffamine D230 que nous utiliserons ultérieurement pour la polymérisation. Ainsi, dans cette réaction entre la *n*-butylamine et l'époxyde **7a**, nous suggérons que la séquence réactionnelle débutera par une ouverture de l'époxyde par l'amine primaire pour former une amine secondaire ($\mathbf{P_1}$). A ce stade et selon les conditions opératoires, différents paramètres pourront intervenir influençant le résultat final de la réaction. Des produits secondaires pourront potentiellement apparaître par la présence de l'imidazolium, en fonction des quantités de réactifs introduits et/ou de la température de la réaction. La compétition de plusieurs réactions simultanée peut être envisagée telles qu'une seconde réaction d'addition par l'amine ($\mathbf{P_2}$) et/ou l'alcool secondaires ($\mathbf{P_3}$) formés au cours de l'ouverture de l'époxyde (**Schéma 20**). Ainsi, différents scénarios sont possibles avec un rapport époxyde/amine stœchiométrique, soit le produit $\mathbf{P_1}$ sera formé quantitativement, soit la réaction conduira à des mélanges de produits secondaires $\mathbf{P_1/P_2}$, $\mathbf{P_1/P_3}$ mais aussi $\mathbf{P_1/P_2/P_3}$. En revanche, lorsque le nombre d'atomes d'hydrogène de la fonction amine sera équivalent au nombre de fonctions époxydes, les amines ou alcools secondaires pourront réagir pour conduire au produit $\mathbf{P_2}$ et/ou $\mathbf{P_3}$.

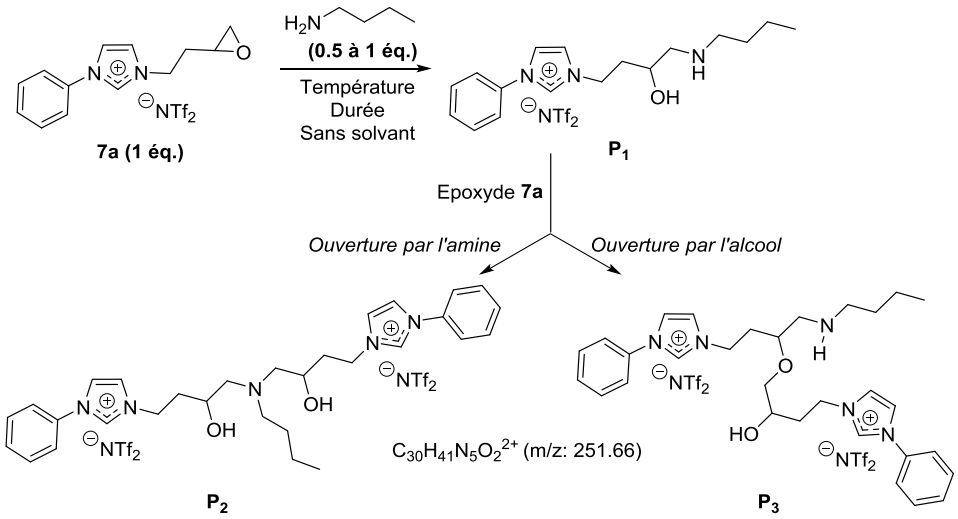


Schéma 20 : Réaction entre un époxyde et la butylamine

Dans le but de déterminer la cinétique d'ouverture d'un sel époxydé à partir d'une amine primaire et de visualiser plus facilement les produits par RMN ^{1}H, nous avons débuté l'étude avec un rapport époxyde/amine 1/1 à différentes températures.

2.2.1. Cinétique de l'ouverture de l'époxyde à différentes températures

Pour évaluer l'influence de la température sur la cinétique d'ouverture de l'époxyde, l'ajout de l'amine primaire a été effectué avec un rapport stœchiométrique entre les deux réactifs. La réaction est réalisée sans solvant à température ambiante (**Figure 20**).

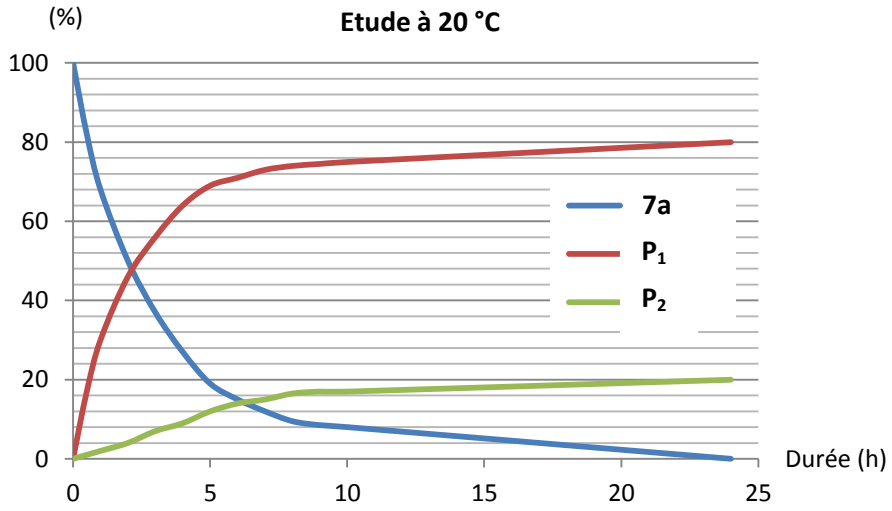


Figure 20 : Cinétique de l'ouverture de l'époxyde à température ambiante

Cette étude RMN a confirmé que l'amine primaire réagit rapidement sur l'époxyde pour générer $\mathbf{P_1}$ majoritairement mais pas exclusivement d'après le spectre RMN ^{1}H du produit obtenu (**Figure 21**). Le produit minoritaire $\mathbf{P_2}$ (et non $\mathbf{P_3}$) est également formé. Nous n'observons pas de sous-produits en dehors de ces deux produits sur le spectre présenté sur la **Figure 21**.

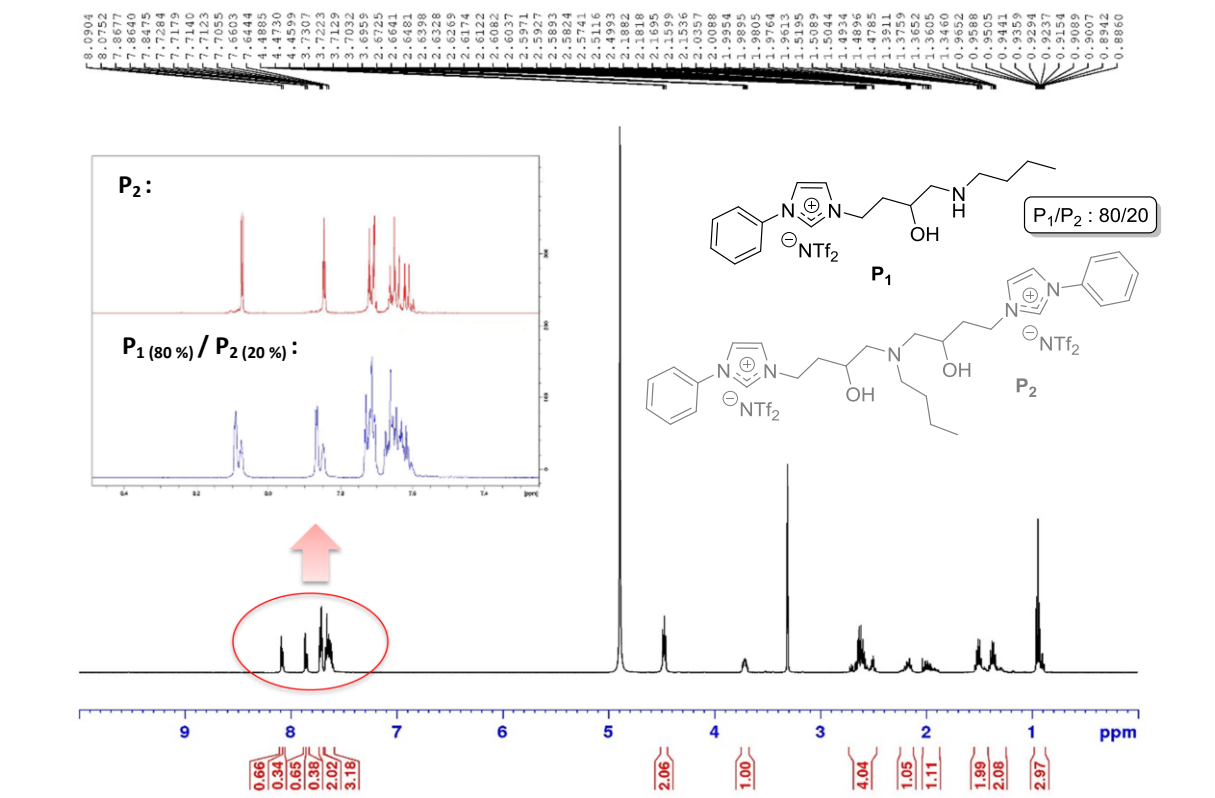
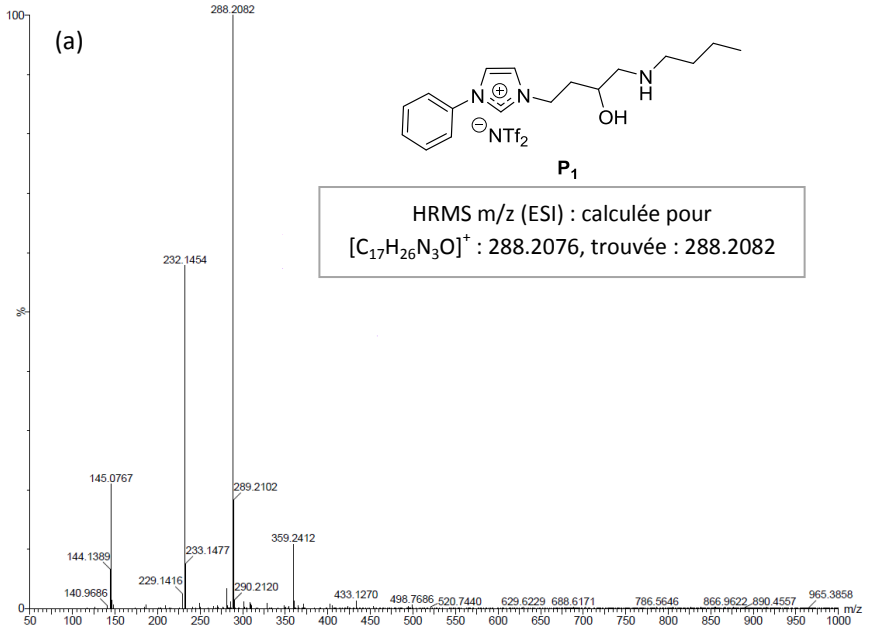


Figure 21 : Spectres RMN ^{1}H (500 MHz, MeOD) du mélange de produits $\mathbf{P_1}$ et $\mathbf{P_2}$

En effet, l'amine secondaire du produit $\mathbf{P_1}$ réagit également au cours du processus malgré un rapport époxyde/amine de 1/1 pour conduire au produit $\mathbf{P_2}$ à la hauteur de 20 %. L'apparition rapide de ce second produit $\mathbf{P_2}$ confirme la bonne réactivité de $\mathbf{P_1}$.

L'analyse par spectrométrie de masse des deux produits a confirmé la présence majoritaire de $\mathbf{P_1}$ (**Figure 22a**) et a également montré un pic de masse correspondant au produit $\mathbf{P_2}$ (**Figure 22b**).



HRMS m/z (ESI) : calculée pour $[C_{17}H_{26}N_3O]^+$: 288.2076, trouvée : 288.2082

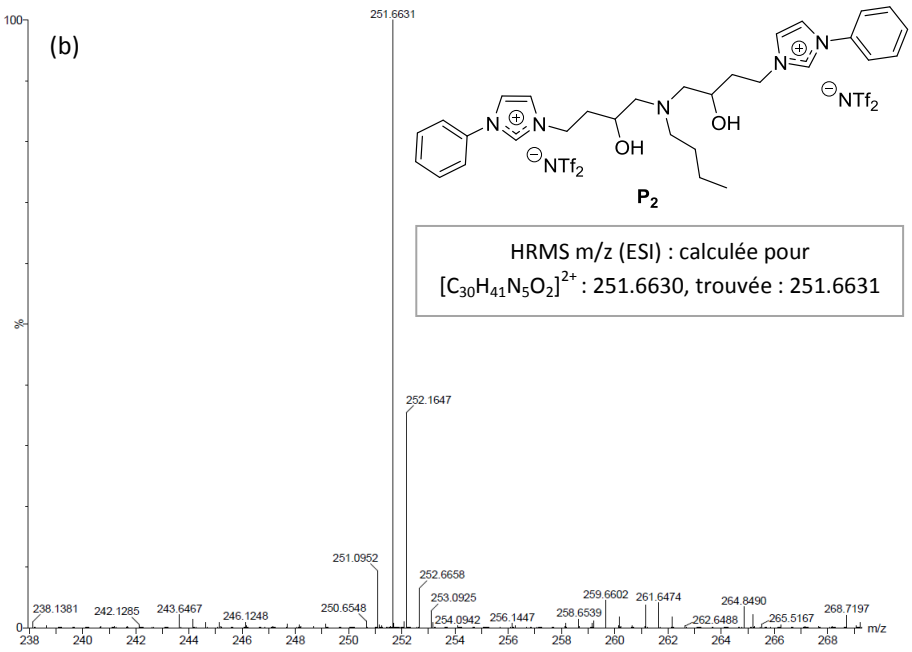
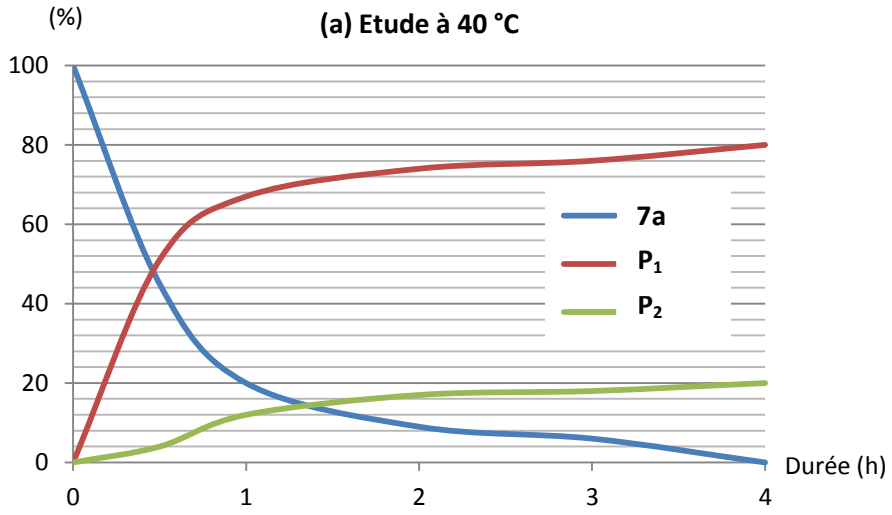


Figure 22 : Spectres de l' analyse par spectrométrie de masse des composés **P_1** (a) et **P_2** (b)

A partir de ces résultats, nous avons poursuivi l'étude en augmentant la température à 40 °C puis 80 °C afin d'étudier son influence sur la formation de ces deux produits (**Figure 23**).



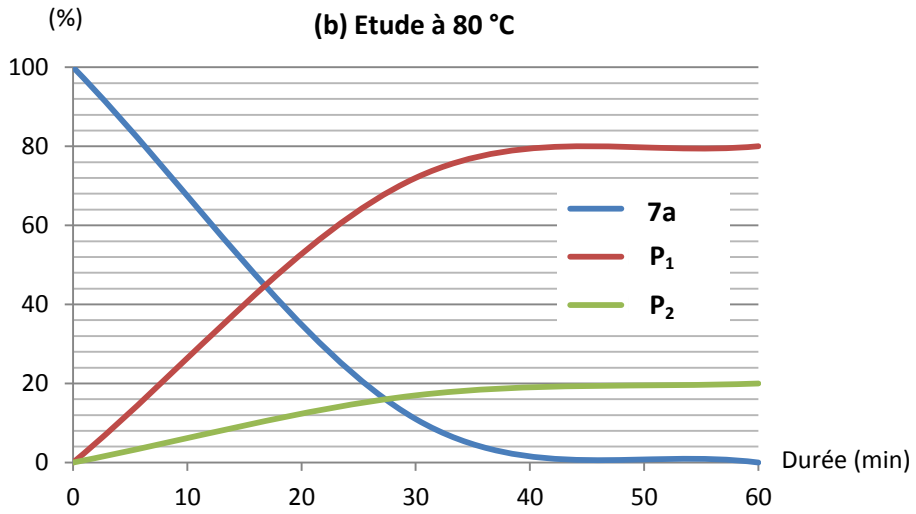


Figure 23 : Cinétiques de l'ouverture de l'époxyde à 40 °C (a) et 80 °C (b)

Les graphiques (**Figures 20** et **23**) représentatifs des observations RMN ^{1}H montrent que la durée de la réaction diminue fortement avec la température. Ainsi, la consommation de l'époxyde est totale après 24 h de réaction à 20 °C alors que seulement 4 h suffisent lorsque la réaction est effectuée à 40 °C. Avec une température de 80 °C, l'époxyde n'est plus visible après 1 h de réaction. Nous pouvons également noter que la température n'influence pas le rapport P_1/P_2 qui reste de l'ordre de 80/20 dans tous les cas.

Au regard de ces résultats, la suite de cette étude RMN privilégiera une température ambiante ou de 40 °C afin de pouvoir visualiser la consommation des réactifs et l'apparition du ou des produits.

2.2.2. Cinétique de l'ouverture de l'époxyde en défaut d'amine primaire

L'étude précédente a dévoilé que l'amine primaire réagissait très bien en tant que nucléophile. Malgré un rapport stœchiométrique entre la butylamine et l'époxyde, le produit **P_2** a été observé à hauteur de 20 %, ce qui dévoile une très bonne réactivité de l'azote de **P_1** vis-à-vis de l'époxyde. Pour confirmer ce résultat, la réaction a été réalisée en présence de 0,5 équivalents de butylamine à 40 °C, c'est-à-dire avec un équivalent en atome d'hydrogène d'amine par rapport au nombre de fonctions époxydes (**Figure 24**).

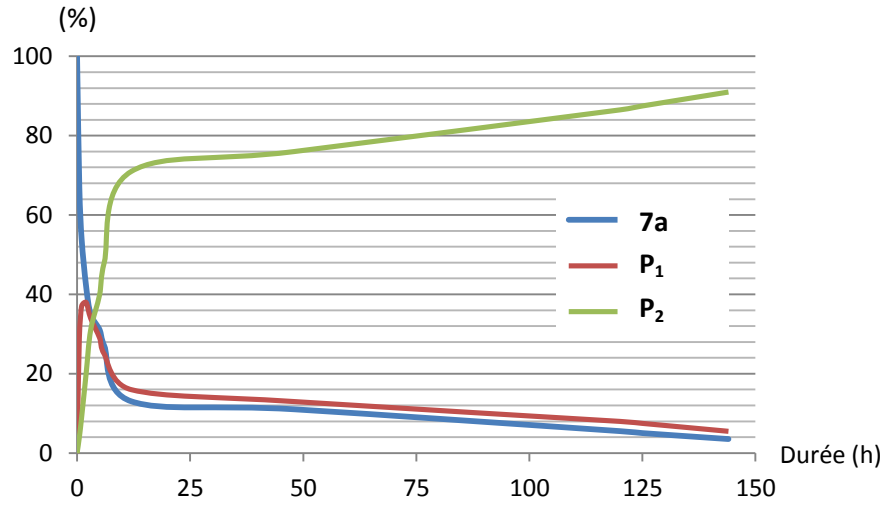


Figure 24 : Cinétique à 40 °C de l'ouverture de l'époxyde en défaut d'amine primaire (0.5 éq.)

Dans ces conditions, l'époxyde est très rapidement consommé pour générer majoritairement $\mathbf{P_1}$ au bout de quelques minutes. Cependant, celui-ci réagit pour conduire à une accumulation de $\mathbf{P_2}$ dans le milieu au fur et à mesure du temps. Ainsi, $\mathbf{P_1}$ ne dépasse jamais une valeur de 40 % alors que $\mathbf{P_2}$ devient majoritaire dans le milieu pour atteindre plus de 90 % après 4 jours de réaction à 40 °C.

Une caractérisation RMN complète de $\mathbf{P_2}$ a été possible grâce à ces conditions confirmant par la même occasion l'absence totale de sous-produits au cours de cette ouverture de l'époxyde **7a** (**Figure 25**). Ainsi, nous confirmons l'absence du produit $\mathbf{P_3}$ (addition de l'alcool secondaire) et l'addition exclusive de l'amine à deux reprises sur le sel **7a**.

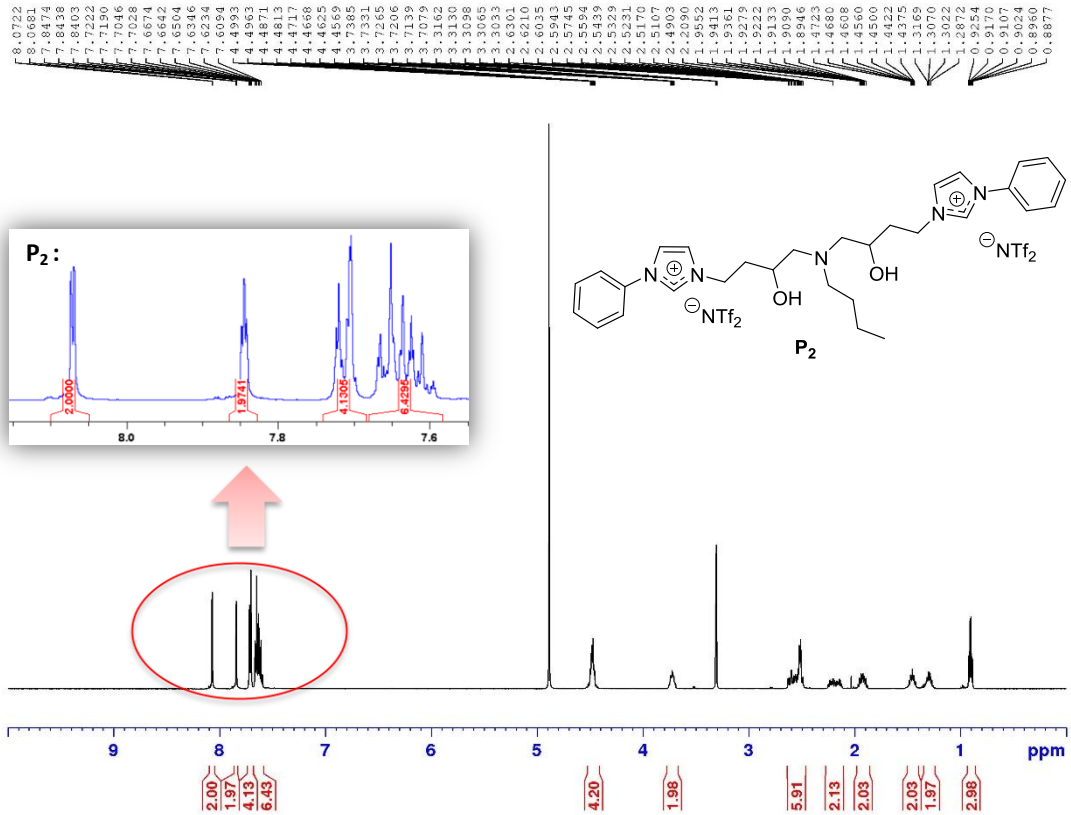


Figure 25 : Spectres RMN ^{1}H (500 MHz, MeOD) du produit $\mathbf{P_2}$

Ces études conduisent à des spectres RMN ^{1}H particulièrement propres et confirment l'absence de réactivité de l'oxygène libéré lors de l'ouverture de l'époxyde. Cette fonction ne semble pas participer au mécanisme d'ouverture de l'époxyde (dans ces conditions) même lorsque la réaction est en défaut d'amine. Lors de ces différents tests, aucune réaction (ou dégradation) de l'imidazolium n'a été observée. Pour compléter cette étude et confirmer le comportement de différentes amines dans cette réaction, nous avons poursuivi cette évaluation en commençant par la diéthylamine.

2.3. Cinétique de l'ouverture de l'époxyde par une amine secondaire

Afin d'étudier la réactivité d'une amine secondaire et de confirmer l'absence de sous-produits, la réaction a été effectuée en présence d'un équivalent de diéthylamine à 40 °C (**Schéma 21**).

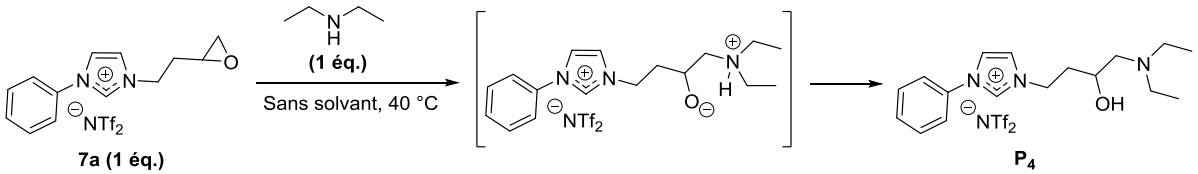


Schéma 21 : Réaction entre l'époxyde **7a** et la diéthylamine

Un suivi cinétique de l'ouverture a été réalisé par prélèvement du mélange réactionnel puis analyse par RMN ^{1}H. Le bilan de ces analyses est résumé ci-dessous (**Figure 26**).

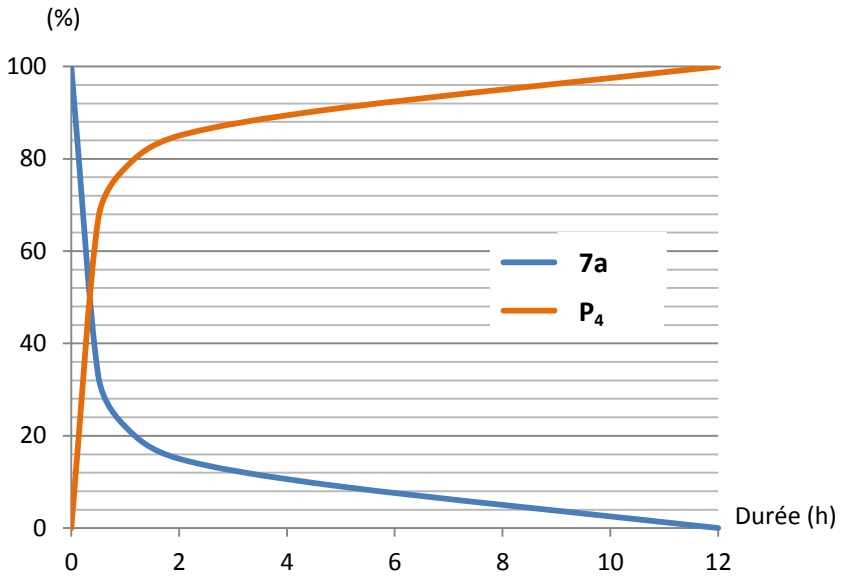


Figure 26 : Cinétique à 40 °C de l'ouverture de l'époxyde par la diéthylamine

A 40 °C, la cinétique de cette réaction (**Figure 26**) dévoile un graphique assez similaire à celui réalisé avec la butylamine. Au bout d'1 h, la diéthylamine conduit à 78 % de $\mathbf{P_4}$ contre 67 % de $\mathbf{P_1}$ avec l'amine primaire. Après 12 h à 40 °C, l'époxyde est complètement consommé pour conduire exclusivement au produit $\mathbf{P_4}$. Ce produit a été caractérisé par RMN ^{1}H (sans purification) pour conduire au spectre ci-dessous (**Figure 27**).

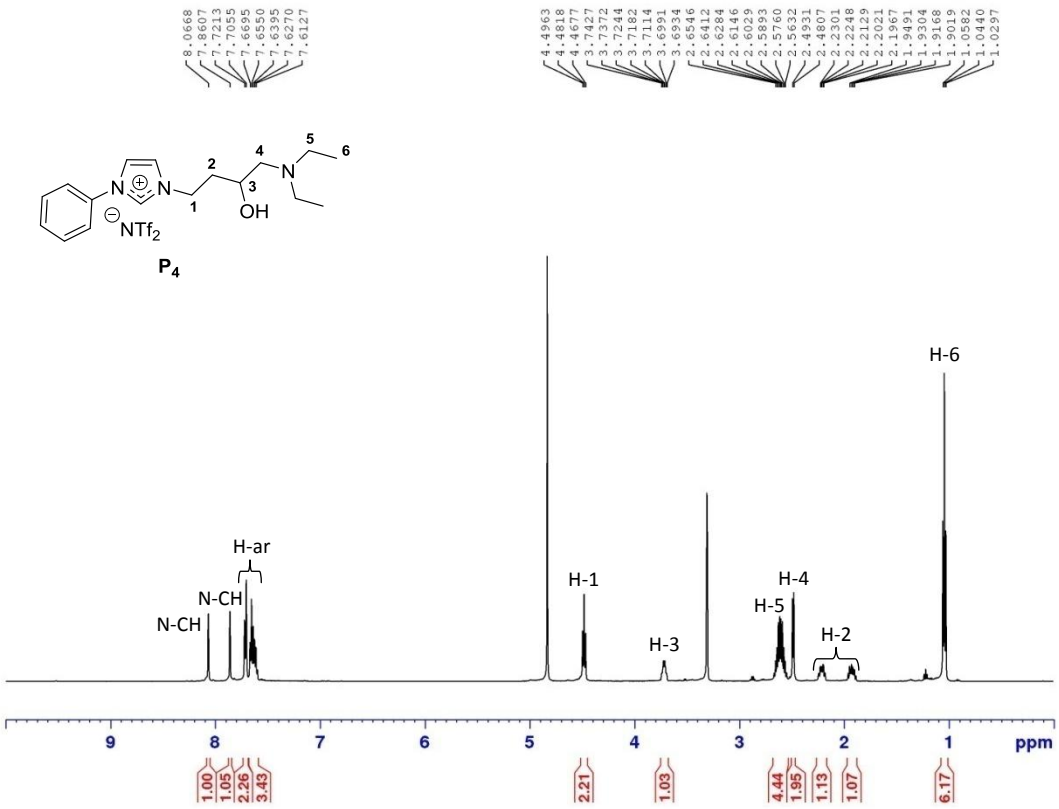
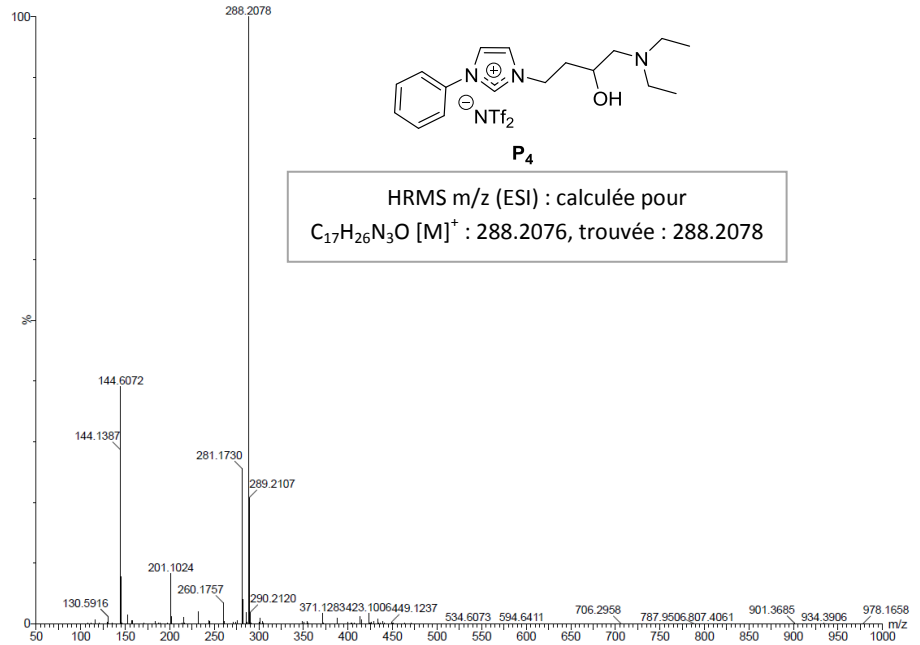


Figure 27 : Spectres RMN ^{1}H (500 MHz, MeOD) du produit **P_4**

L'analyse par spectrométrie de masse a mis en évidence la partie cationique et anionique du produit **P_4** (**Figure 28**).



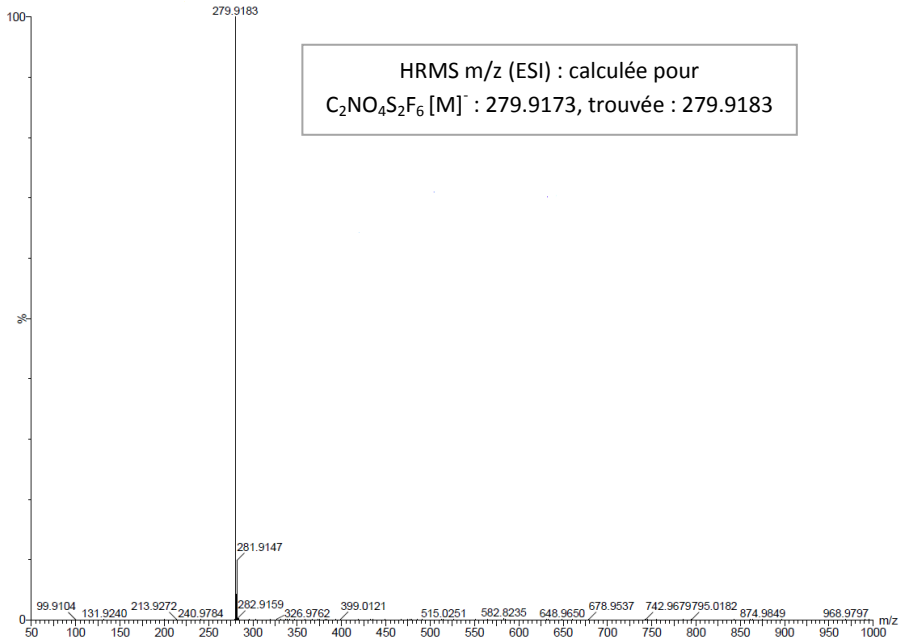


Figure 28 : Spectres de l'analyse par spectrométrie de masse du produit **P_4**

Ce nouveau résultat confirme qu'une amine secondaire participe efficacement au mécanisme d'ouverture puisque l'addition de la diéthylamine est extrêmement rapide sur l'époxyde à 40 °C. Dans un processus de polymérisation, nous pouvons envisager une accumulation d'amines tertiaires alors que le monomère époxyde n'est pas encore complètement consommé dans le milieu. Ainsi, ces amines à proximité d'époxydes pourraient participer activement à la polymérisation. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons étudié une troisième réaction reposant sur l'ouverture d'un époxyde par une amine tertiaire, la triéthylamine.

2.4. Etude avec une amine tertiaire

Cette nouvelle étude est réalisée avec un équivalent de triéthylamine à température ambiante afin de confirmer la faisabilité de cette réaction (**Schéma 22**).

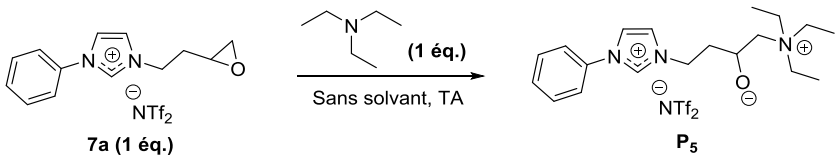


Schéma 22 : Réaction entre un époxyde et la triéthylamine

Dans des conditions stœchiométriques, la consommation de l'époxyde est observée en quelques heures (10 h) à température ambiante. Ainsi, l'amine tertiaire ouvre également l'époxyde **7a** pour conduire majoritairement au produit **P_5**. En effet, la RMN ^{1}H confirme la disparition de la triéthylamine de départ pour laisser apparaitre un déblindage caractéristique de la présence d'un ammonium (**Figure 29a**) en accord avec les déplacements chimiques d'ammoniums (CH_3-CH_2-N^+ et R-CH_2-N^+) décrits dans la littérature (**Figure 29b**).[191]

[191] Muhizi, T. Synthesis and Evaluation of the Antimicrobial Activity of Dodecyl Trimethyl Ammonium and N-(N, N-Dimethylamino) Propyl Glucosylamine. *Orient. J. Chem.* **2014**, *30*, 687-694. DOI: 10.13005/ojc/300239. (b) Kreke, P. J.; Magid, L. J.; Gee, J. C. ^{1}H and ^{13}C NMR

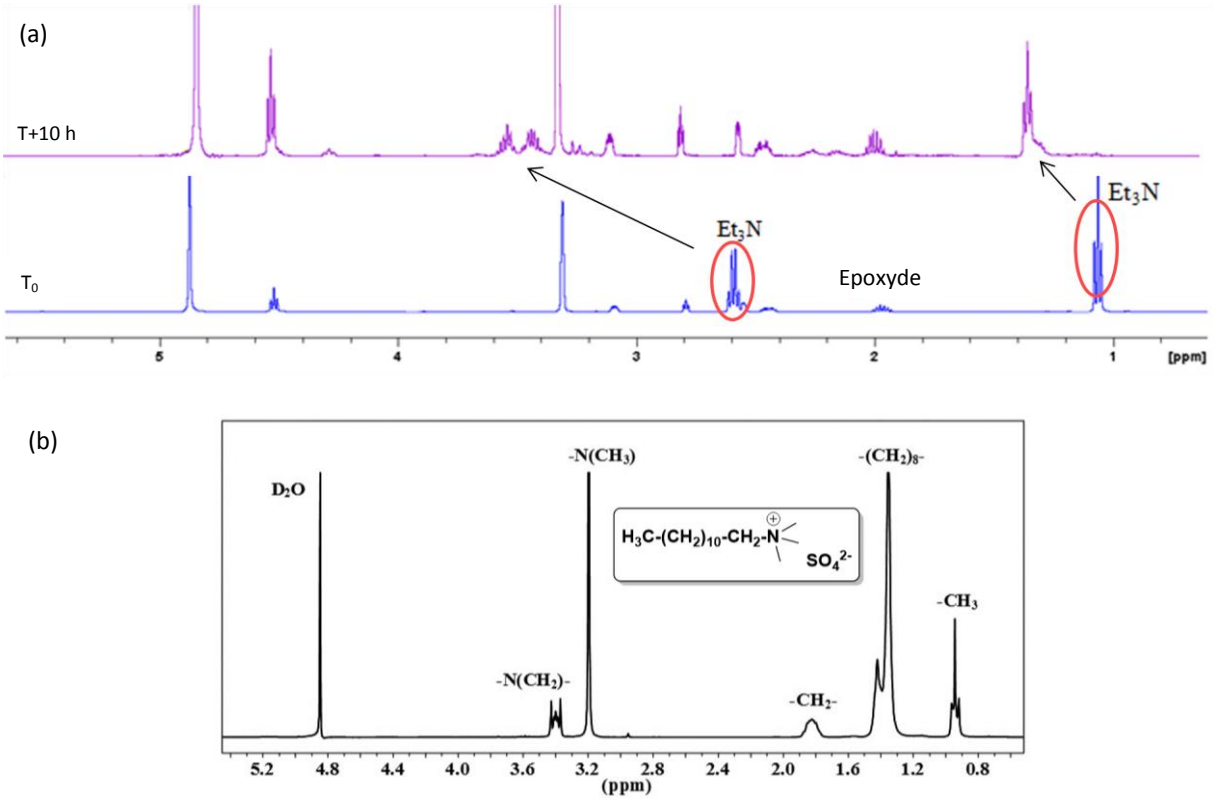


Figure 29 : RMN ^{1}H (500 MHz, MeOD) de la réaction entre le monoépoxyde **7a** et la triéthylamine à T_0 et T+10 h (a) et RMN ^{1}H du dodécyl triméthyl ammonium (b)

Nous noterons toutefois que le spectre RMN n'est pas aussi propre que pour les réactions précédentes. Nous avons observé notamment un sous-produit qui se forme au cours de la disparition de l'époxyde mais qui n'évolue pas dans le temps même après une augmentation de température jusqu'à 120 °C pendant 24 h. Malgré la présence de sous-produits, l'analyse par spectrométrie de masse a confirmé l'obtention du produit $\mathbf{P_5}$ (**Figure 30**).

Studies of Mixed Counterion, Cetyltrimethylammonium Bromide/Cetyltrimethylammonium Dichlorobenzoate, Surfactant Solutions: The Intercalation of Aromatic Counterions. *Langmuir* **1996**, *12*, 699-705. **DOI:** 10.1021/la9509662. (c) Yu, J.-S.; Wu, F.-G.; Zhou, Y.; Zheng, Y.-Z.; Yu, Z.-W. Selective recognition induced nanostructures in a cucurbit[7]uril-based host-guest system: micelles, nanorods, and nanosheets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8506-8510. DOI: 10.1039/c2cp40629b.

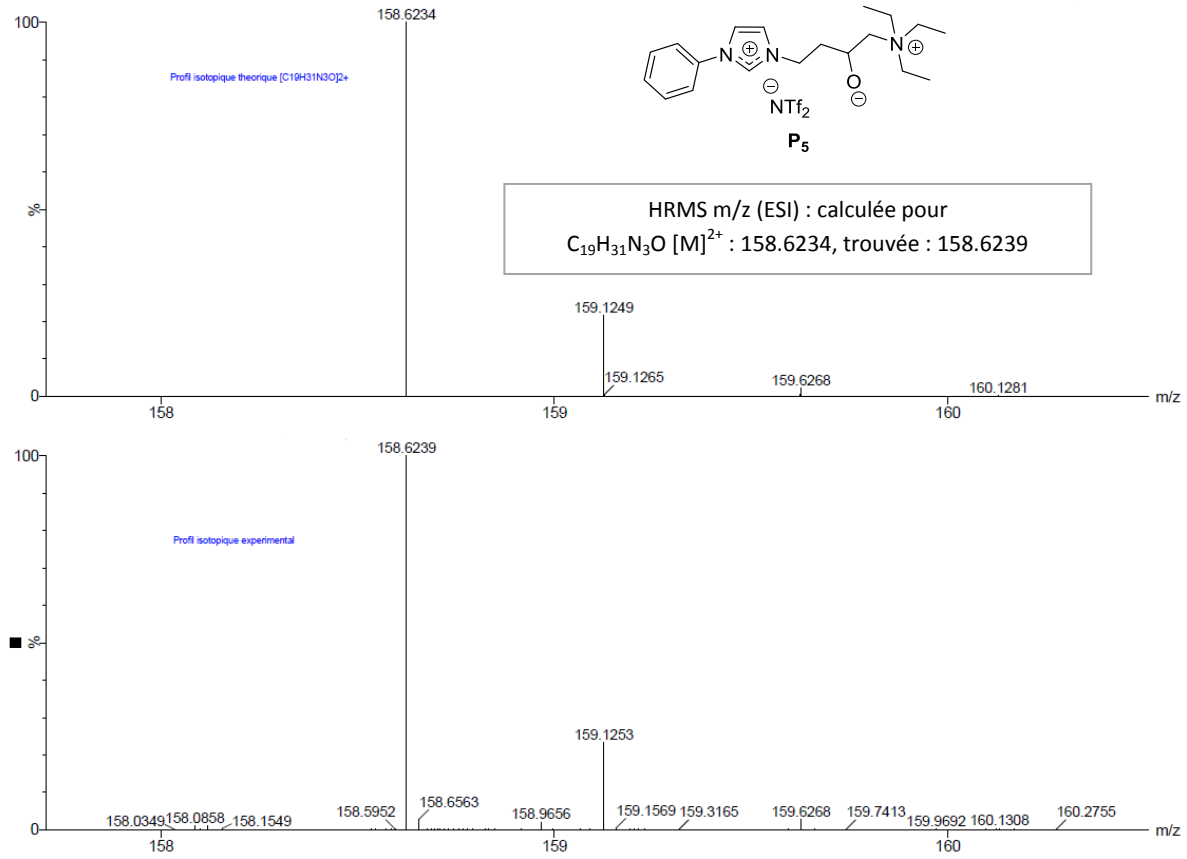


Figure 30 : Spectres de l'analyse par spectrométrie de masse du produit $\mathbf{P_5}$

Ainsi, la formation de $\mathbf{P_5}$ confirme que l'ouverture de l'époxyde peut également intervenir ponctuellement au cours de la réaction de polymérisation à l'aide d'une amine tertiaire.

Pour l'ensemble de ces études, des réactifs monofonctionnels (amine primaire, secondaire et tertiaire) ont été utilisés. Il est donc nécessaire de confirmer les résultats obtenus en employant des substrats modèles qui permettent de se rapprocher des conditions réelles.

2.5. Etude avec des aminoalcools

2.5.1. Ouverture de l'époxyde par le diépranol

En accord avec l'étude précédente, l'ouverture de l'époxyde **7a** par le diépranol, un aminoalcool possédant une amine tertiaire et un alcool secondaire, a été réalisée à température ambiante. Ce composé présentant un fragment de $\mathbf{P_2}$ sera plus facile à suivre par RMN et spectrométrie de masse (**Schéma 23**).

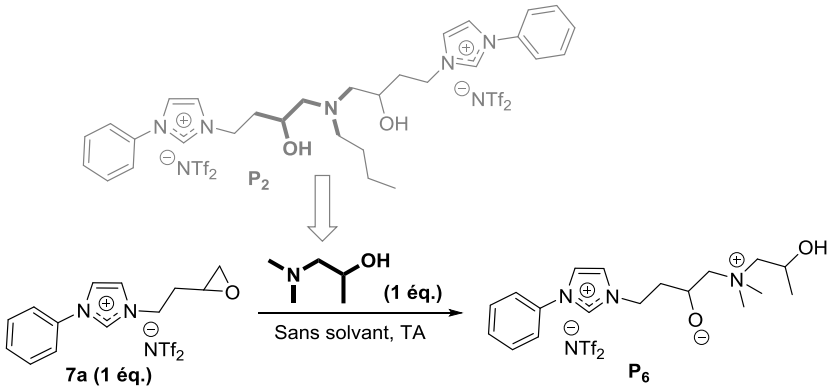


Schéma 23 : Réaction entre un époxyde et le diépranol

La réaction a été suivie par RMN ^{1}H jusqu'à la disparition complète de l'époxyde (**Figure 31**). Comme pour la triéthylamine, la RMN de cette nouvelle réaction dévoile la disparition du réactif de départ (doublet du méthyl supérieur à 1 ppm) pour conduire à des signaux déblindés d'un ammonium et caractéristiques du composé **P$_6$**.

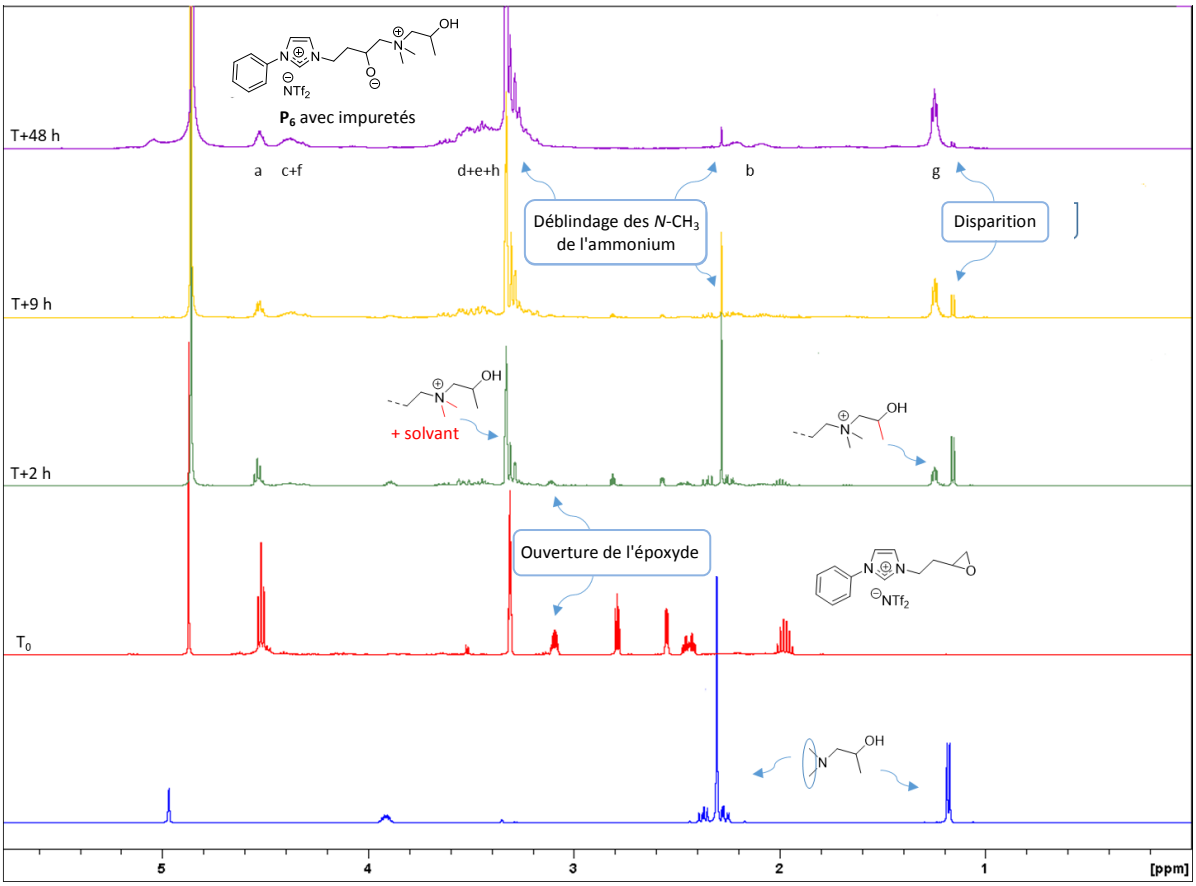


Figure 31 : Cinétique de la formation du produit **P$_6$** par RMN ^{1}H (500 MHz, MeOD)

L'analyse par spectrométrie de masse a également confirmé la formation du produit **P_6** (**Figure 32**).

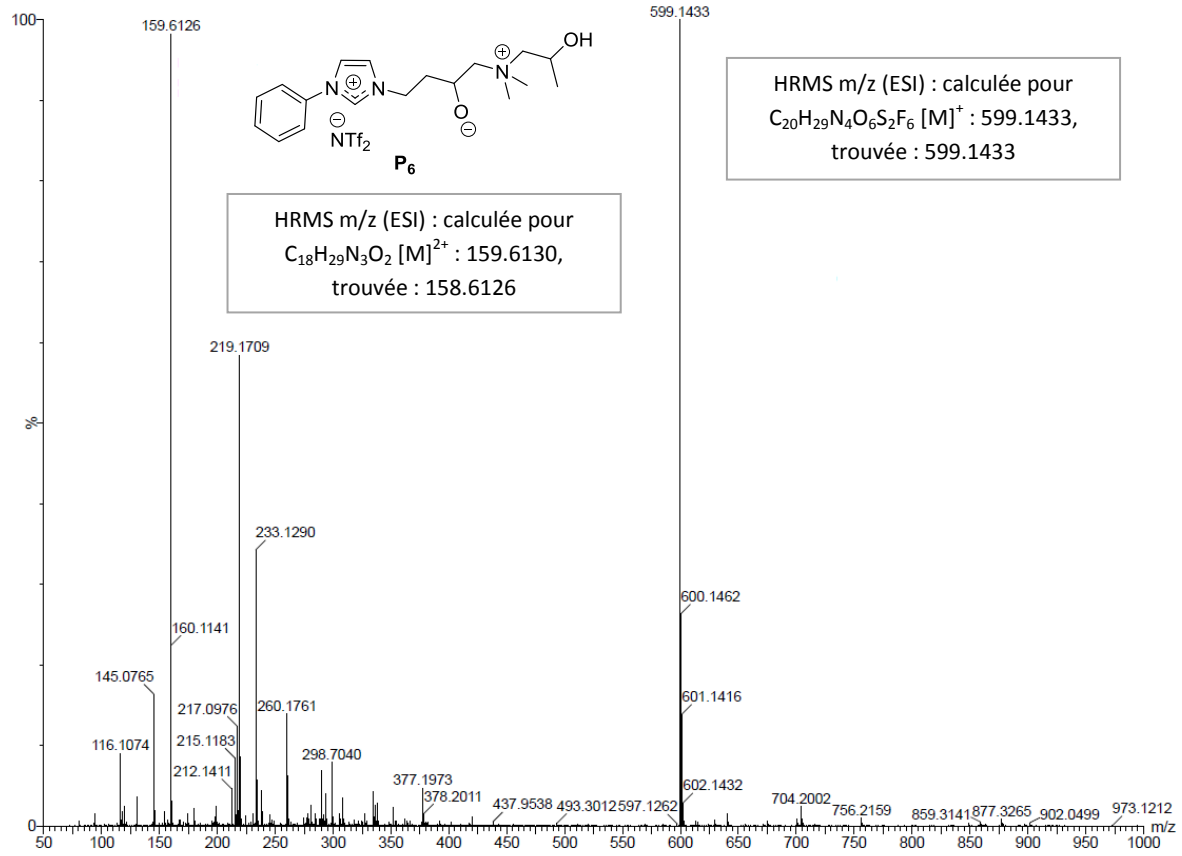


Figure 32 : Spectre de l'analyse par spectrométrie de masse du produit **P_6**

Fort de ces résultats et pour confirmer la réactivité de l'amine tertiaire d'un sel, nous avons préparé et isolé de nouveau le composé **P_4** avant de l'engager avec un nouvel équivalent de l'époxyde **7a** (**Schéma 24**).

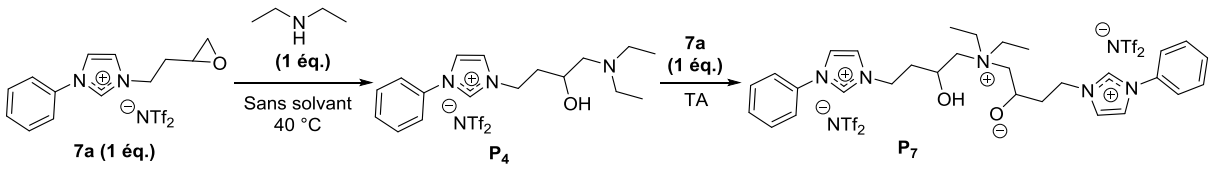


Schéma 24 : Formation de **P_4** et réaction avec l'époxyde **7a**

Malgré une analyse RMN plus difficile à interpréter, le spectre RMN de cette réaction a montré la consommation de l'époxyde et la disparition des deux éthyles de **P_4** pour conduire d'une manière identique à l'apparition de signaux déblindés caractéristiques de l'ammonium **P_7** (CH_3-CH_2-N^+). Ainsi, nous pouvons confirmer que l'amino-alcool de **P_4** est capable d'ouvrir l'époxyde pour générer un ammonium.

Tous les résultats précédents écartent une ouverture potentielle de l'époxyde par l'alcool alors que la littérature présente cette réaction comme une 3ème voie non négligeable dans la polymérisation de certains monomères. Par conséquent, nous avons terminé cette étude en évaluant de nouvelles conditions propices à cette ouverture.

2.5.2. Ouverture de l'époxyde par la *N*-méthyl éthanolamine

Pour identifier un rôle potentiel de l'alcool après ouverture d'un premier époxyde par l'amine primaire, un fragment simplifié de $\mathbf{P_1}$ a été utilisé pour poursuivre l'interprétation du mécanisme. La *N*-méthyl éthanolamine qui présente un alcool primaire a ainsi été introduite en léger excès (1.3 équivalents) à 40 °C (**Schéma 25**).

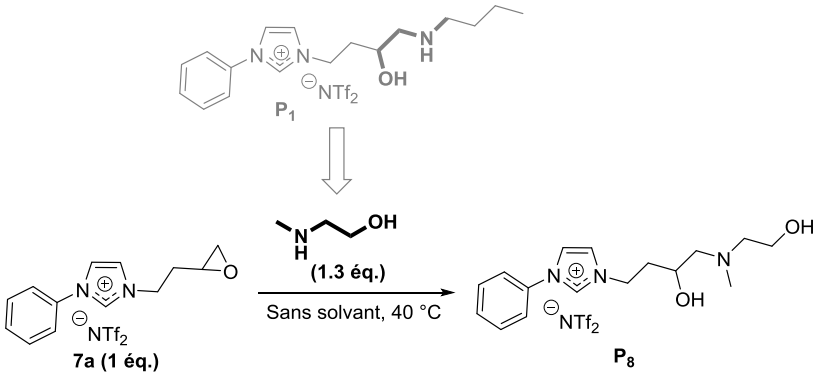


Schéma 25 : Réaction entre un époxyde et la *N*-méthyl éthanolamine

En accord avec nos résultats précédents, la réaction compétitive de l'alcool primaire et/ou secondaire sur l'époxyde n'est pas observée, l'aminoalcool conduit exclusivement au produit $\mathbf{P_8}$ après 4 h de réaction (**Figure 33**).

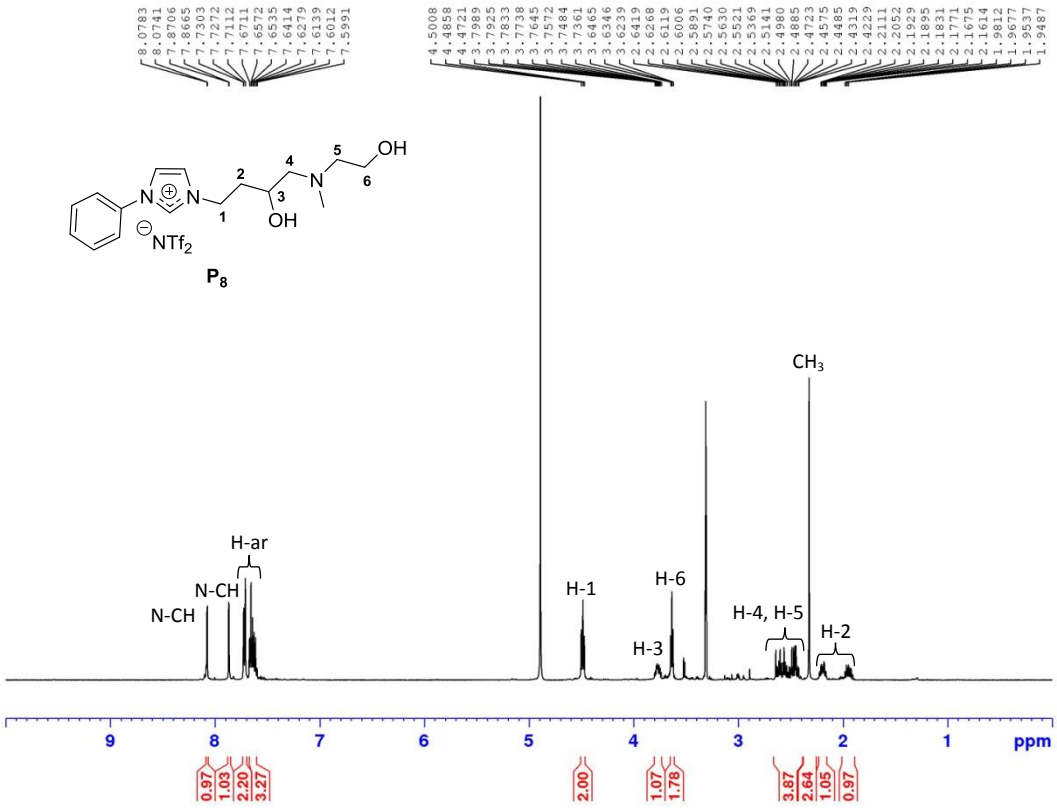


Figure 33 : Spectre RMN ^{1}H (500 MHz, MeOD) du produit $\mathbf{P_8}$

L'analyse par spectrométrie de masse a confirmé l'obtention du produit P_8 (**Figure 34**).

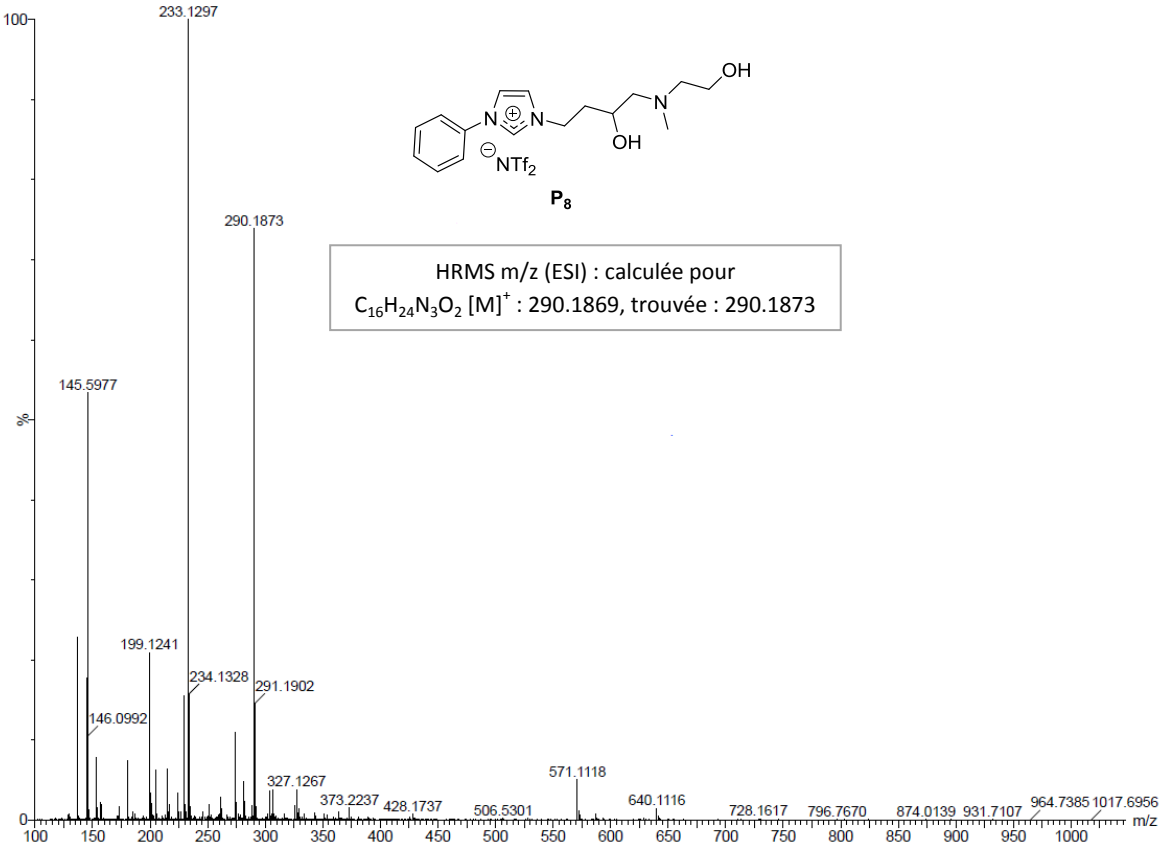


Figure 34 : Spectre de l'analyse par spectrométrie de masse du produit P_8

2.6. Rôle de la fonction alcool dans l'ouverture des époxydes

Pour contourner la réaction rapide d'ouverture de l'époxyde par l'amine (primaire ou secondaire), nous avons étudié cette réaction en présence d'un alcool secondaire, l'isopropanol (**Schéma 26**).

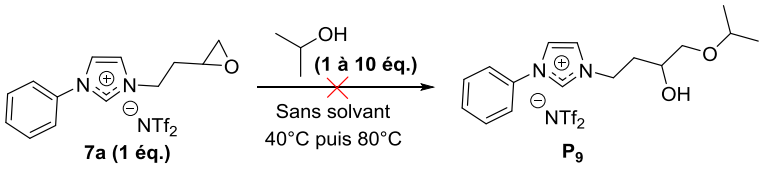


Schéma 26 : Réaction entre un époxyde et l'isopropanol

Une nouvelle fois, l'alcool ne conduit pas à une ouverture de l'époxyde malgré une élévation de la température jusqu'à 80 °C pendant 10 h et l'ajout d'un large excès d'alcool secondaire (10 équivalents). Ce résultat ainsi que les précédents laissent imaginer que cette fonction ne participe pas à la polymérisation du monomère jusqu'à 80 °C. Bien que nous n'ayons pas mis en évidence le rôle de l'alcool dans l'ouverture de l'époxyde, nous ne pouvons pas négliger la réactivité de l'alcool.

Afin de se rapprocher de la réaction de polymérisation et de confirmer l'architecture globale du réseau époxy, nous avons testé la réaction entre l'époxyde **7a** et une diamine pour atteindre potentiellement un tétramère puis directement avec la Jeffamine D230.

2.7. Ouverture de l'époxyde par une diamine

Dans un premier temps, la diamine 2,2'-oxybis(éthylamine) commerciale a été additionnée à hauteur de 0.5 équivalents à 40 °C (**Schéma 27**). Dans ces conditions, nous attendons majoritairement le produit $\mathbf{P_{10}}$ avec minoritairement le produit $\mathbf{P_{11}}$ issu de l'ouverture de deux époxydes par la même amine.

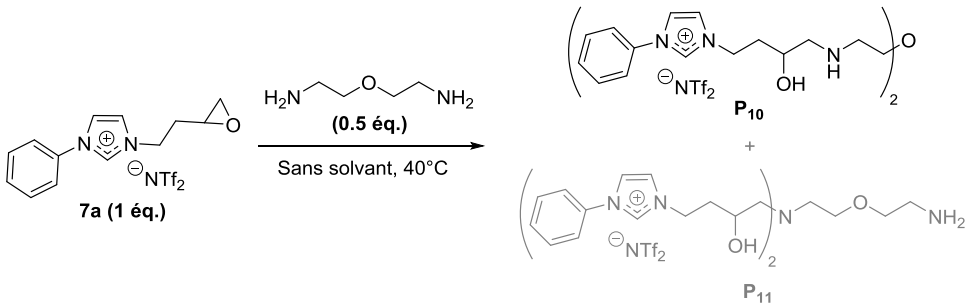


Schéma 27 : Réaction entre un époxyde et 0.5 équivalents de 2,2'-oxybis(éthylamine)

L'époxyde est consommé en 7 h, résultat en accord avec la première étude réalisée avec la butylamine. Dans ces conditions, la RMN montre un spectre caractéristique de la présence exclusive du produit $\mathbf{P_{10}}$ correspondant à l'addition des deux amines primaires (**Figure 35**).

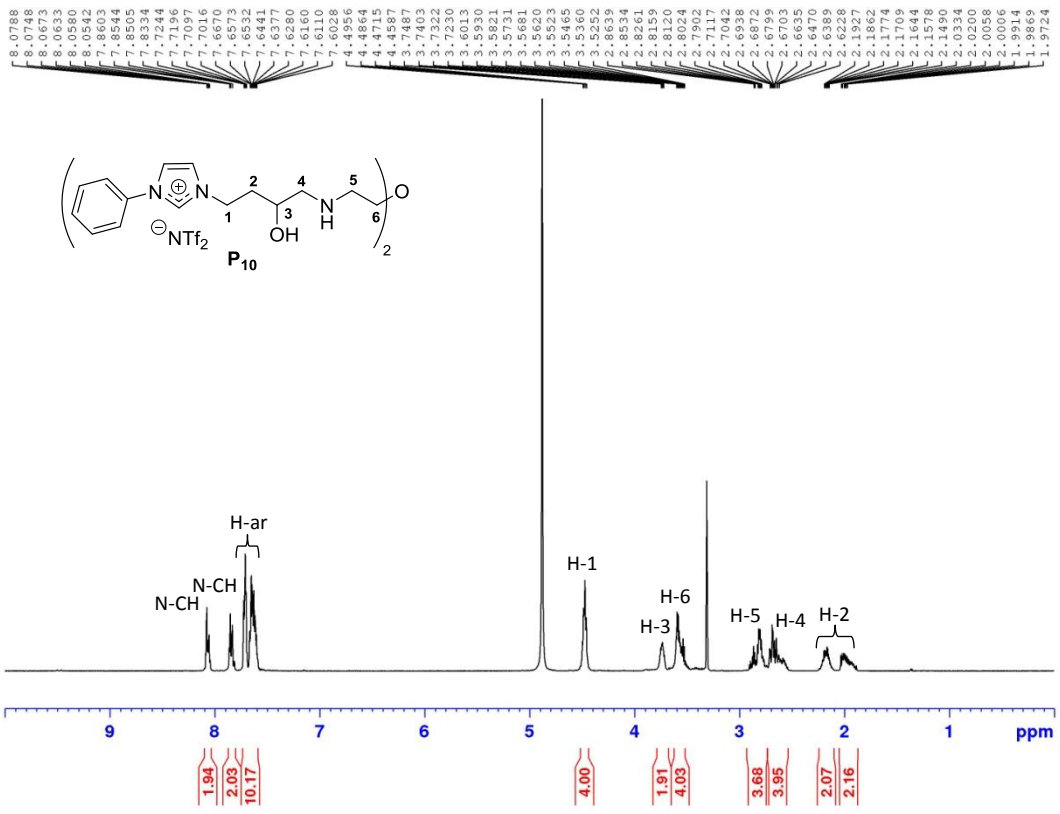


Figure 35 : Spectre RMN 1H (500 MHz, MeOD) du produit $\mathbf{P_{10}}$

L'analyse par spectrométrie de masse a confirmé la présence du produit $\mathbf{P_{10}}$ (**Figure 36**).

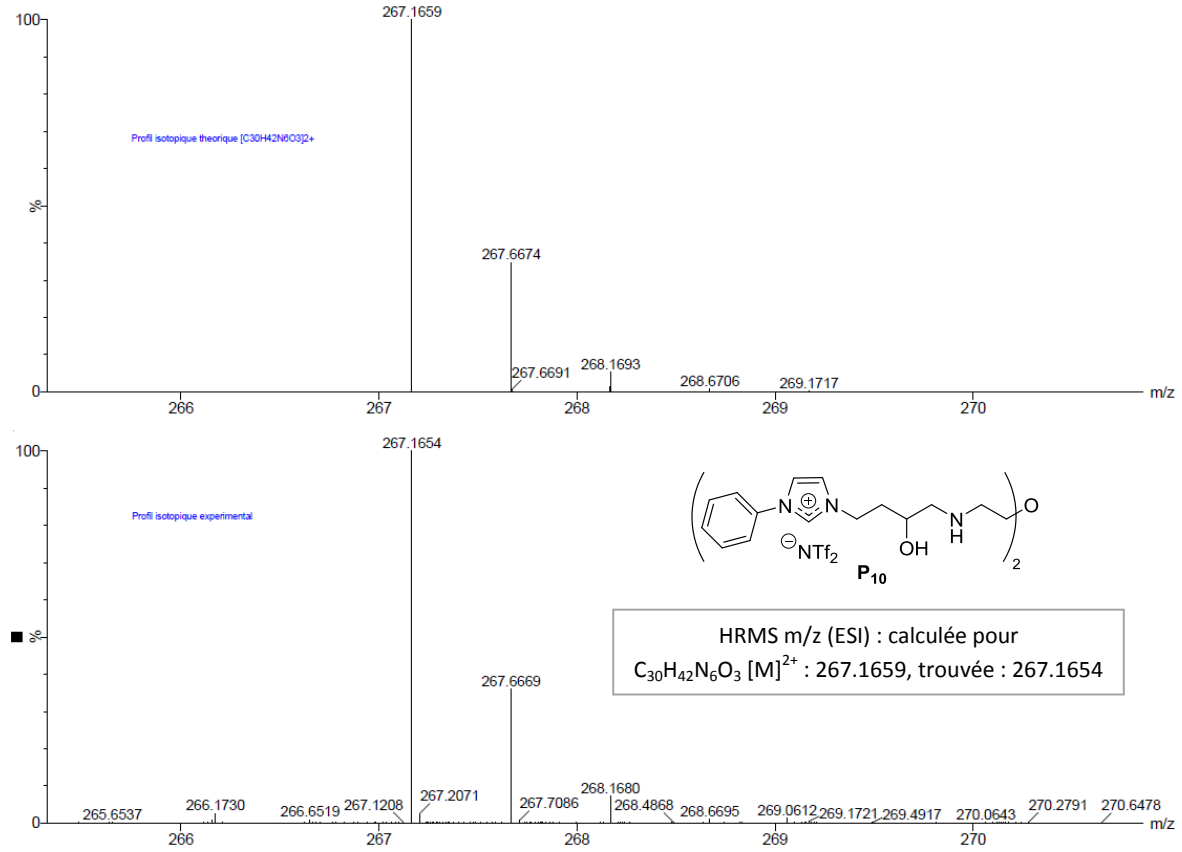


Figure 36 : Spectre de l'analyse par spectrométrie de masse du produit $\mathbf{P_{10}}$

Afin de confirmer ce résultat, la réaction a été testée en présence de 0,25 équivalents de diamine pour conduire au produit $\mathbf{P_{12}}$ résultant de l'addition de la diamine sur 4 époxydes (**Schéma 28**).

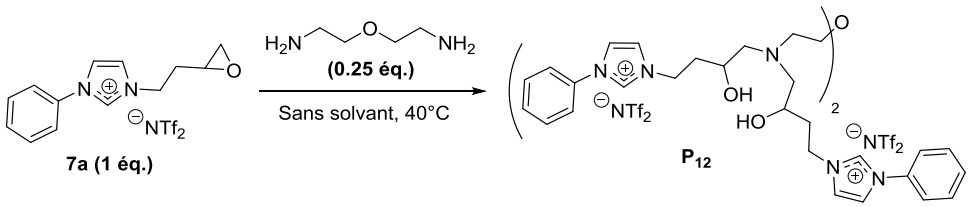


Schéma 28 : Réaction entre l'époxyde et 0.25 équivalents de 2,2'-oxybis(éthylamine)

Une nouvelle fois, l'époxyde est totalement consommé pour conduire au produit $\mathbf{P_{12}}$ après 12 h de réaction (**Figure 37**).

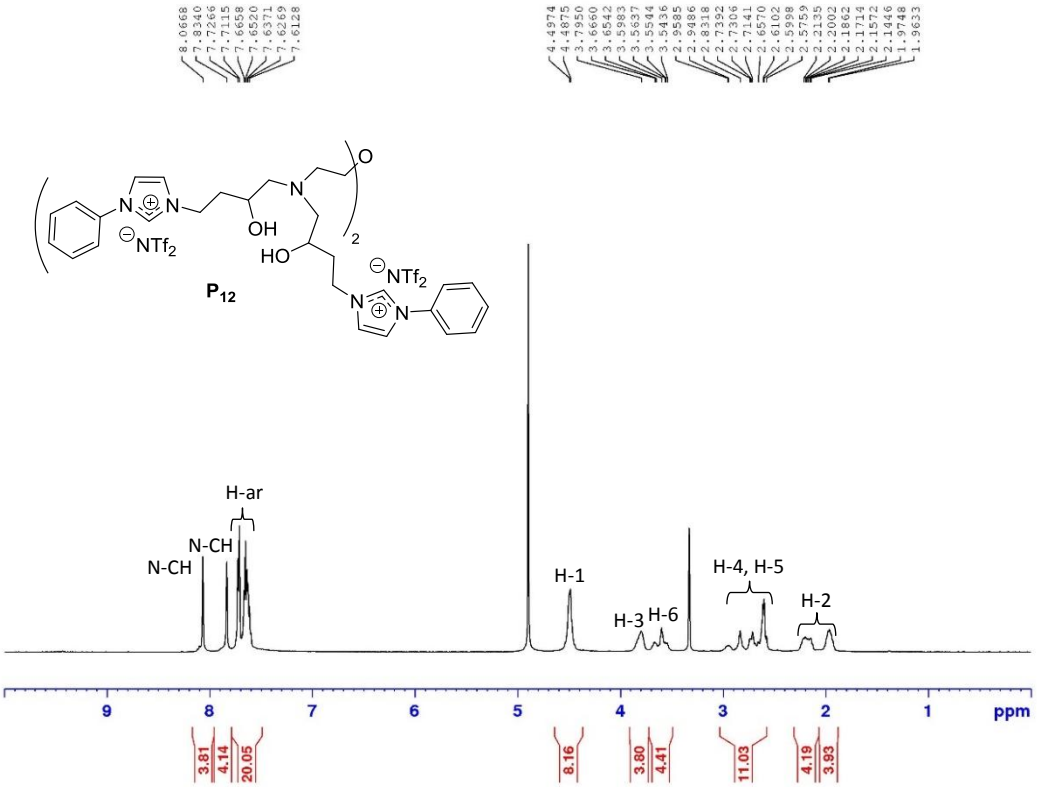


Figure 37 : Spectre RMN ^{1}H du produit **P_{12}**

Le spectre de masse confirme les résultats RMN et la présence du produit **P_{12}** (**Figure 38**).

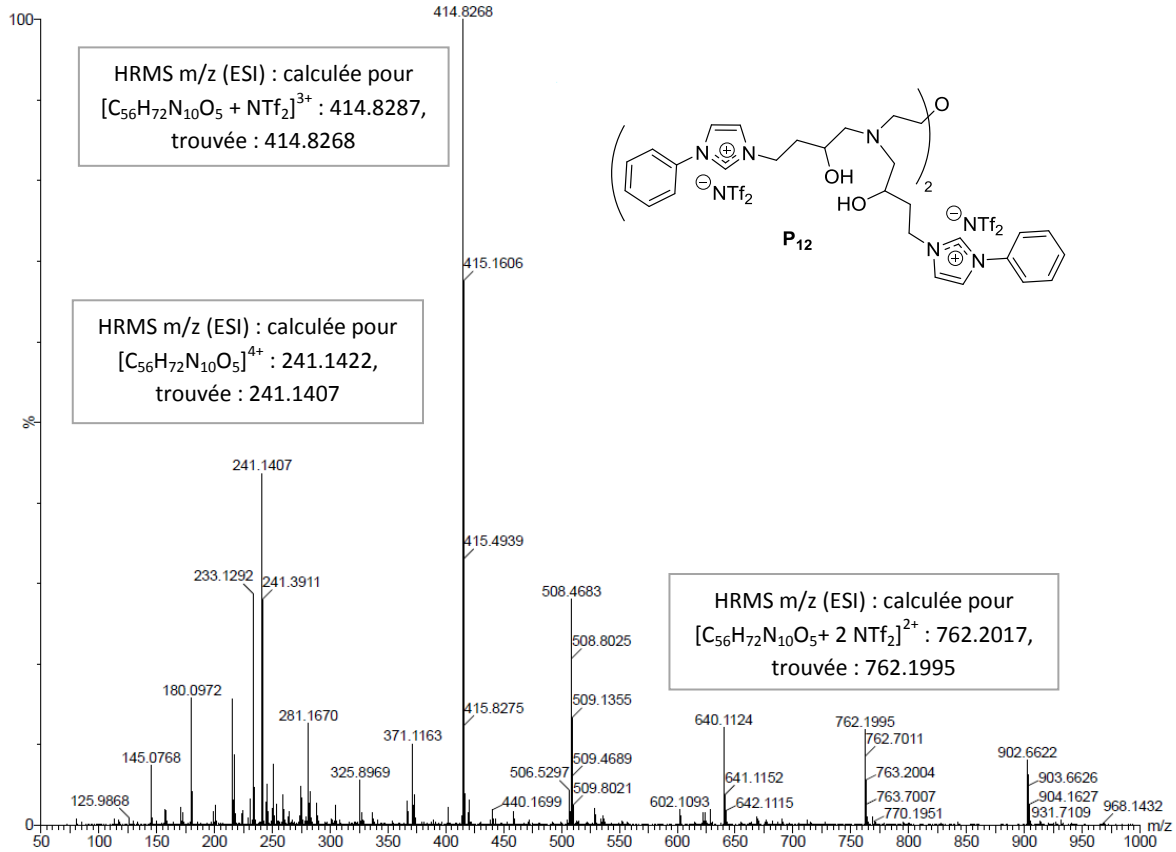


Figure 38 : Analyse par spectrométrie de masse du produit **P_{12}**

Les spectres RMN sont naturellement plus complexes à analyser d'où l'intérêt d'avoir commencé cette étude mécanistique sur des substrats modèles. Toutefois, ces réactions sont globalement cohérentes et vont dans le même sens que les résultats précédents malgré la complexité de plus en plus évidente pour finir cette recherche fondamentale.

2.8. Tests avec un durcisseur amine : la « Jeffamine D230 »

Nous avons terminé l'étude avec le durcisseur amine conventionnel, la Jeffamine D230. L'ouverture de l'époxyde est réalisée dans des proportions Jeffamine/époxyde 1/1 puis 1/0,5 en raison du durcissement du milieu qui complique l'évaluation de la cinétique (**Schéma 29**). L'époxyde est finalement consommé après 4 jours de réaction ou 10 h respectivement à température ambiante. La RMN de cette réaction est assez complexe puisqu'elle présente rapidement un élargissement des signaux mais elle confirme que la réaction de l'époxyde suit une cinétique similaire aux réactions précédentes (voir **Annexes Partie II**).

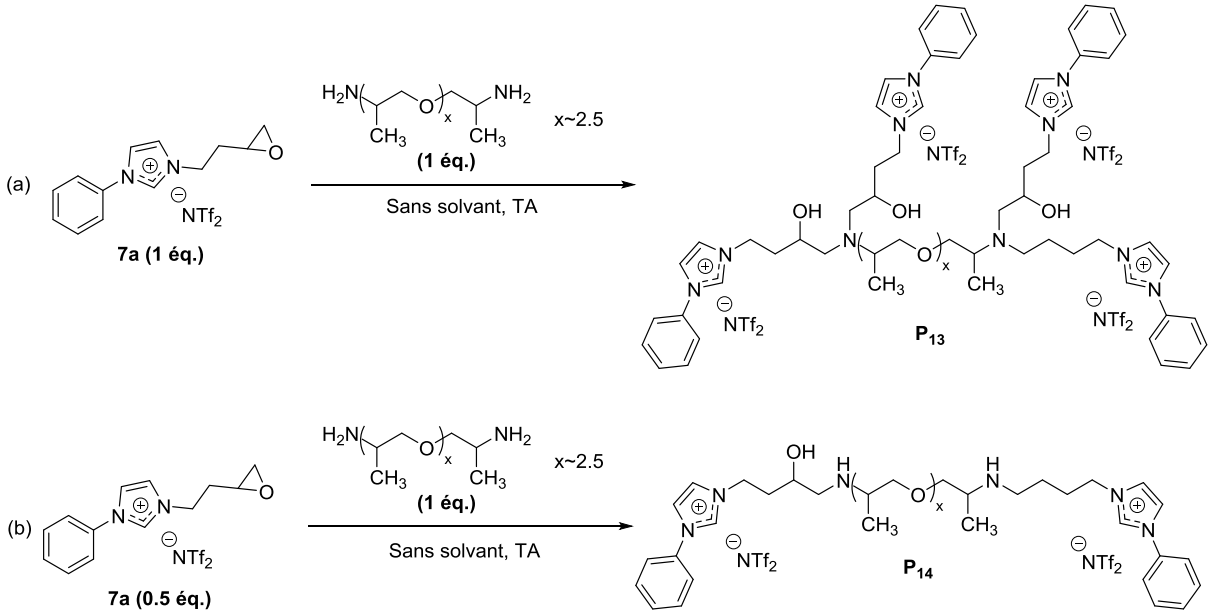


Schéma 29 : Réaction entre l'époxyde **7a** et la Jeffamine D230

Au niveau expérimental, l'utilisation d'un sel diépoxyde en présence de Jeffamine D230 conduit rapidement à un durcissement du mélange à température ambiante qui rend le système difficile à analyser après 5 h de réaction. Au cours des premières heures de réaction, la RMN montre la consommation de l'époxyde mais qui n'est pas totale jusqu'à ce que le système ne puisse plus être exploité par son durcissement.

2.9. Discussion

Les résultats obtenus dans cette recherche fondamentale permettent de conclure que la première réaction d'addition de l'amine primaire sur l'époxyde est rapide conduisant à la formation d'une amine secondaire en compétition pour l'ouverture d'un deuxième époxyde. Le bilan de cette séquence est la génération rapide d'amines secondaires mais également tertiaires. La réaction de l'époxyde avec une amine tertiaire étant fortement probable en accord avec la cinétique d'ouverture précédente, la réaction du monomère LI avec la triéthylamine ou le diméthanol a été évaluée pour conduire à la formation d'un ammonium. Finalement, toutes nos études RMN et les réactions

supplémentaires confirment l'absence de la réaction d'éthérification (P_3 non obtenu). Ainsi, les fonctions réactives dans cette ouverture sont exclusivement des dérivés azotés puisque nous avons également confirmé que le noyau imidazolium n'intervient pas chimiquement au cours de la réaction.

Pour nous rapprocher de la réaction de polymérisation, la diamine 2,2'-oxybis(éthylamine) puis la Jeffamine D230 ont été testés pour conduire finalement aux produits tétrasubstitués que nous avons observé notamment par RMN et spectrométrie de masse. Ainsi, le mécanisme de la réaction entre un monomère imidazolium et une amine primaire pourrait être le suivant (**Schéma 30**).

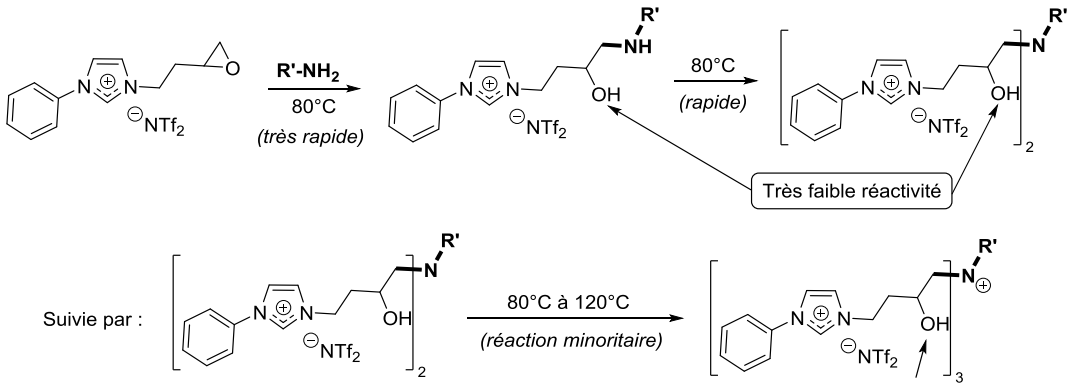


Schéma 30 : Mécanisme proposé pour la réaction d'ouverture de l'époxyde d'un imidazolium

Par la suite, la deuxième partie du projet de thèse a été consacrée au design de nouveaux matériaux polymères (multi)fonctionnels qui seront obtenus à partir d'un monomère liquide ionique et de la Jeffamine D230. Dans cette partie, nos objectifs sont de proposer des réseaux inédits (**Figure 39**) et prometteurs présentant des améliorations par rapport aux réseaux époxy-amine conventionnels tel qu'un comportement hydrophobique plus élevé ou un comportement mécanique moins fragile, et de bonnes propriétés diélectriques nécessaires pour l'élaboration d'électrolytes polymères solides.

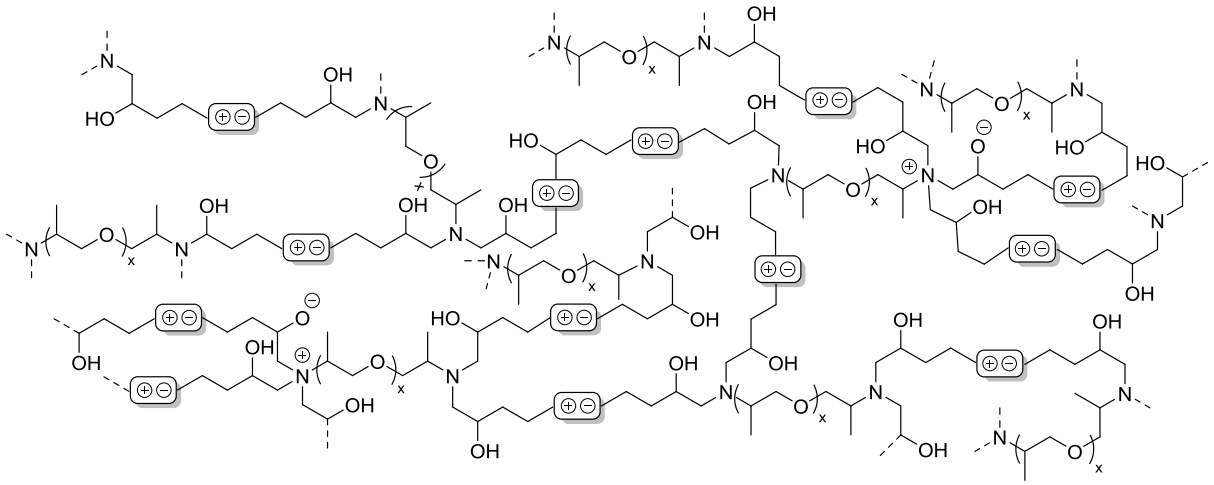


Figure 39 : Type de réseau attendu à partir des monomères ioniques

3. Mise en œuvre d'un réseau époxy

Afin de mettre en œuvre un réseau époxy-amine, le monomère LI **45b** (**Tableau 10**) a été sélectionné. En plus de présenter une pureté élevée et une excellente stabilité thermique, une grande quantité de ce monomère peut être synthétisée rapidement. Une polyétheramine commerciale connue sous l'appellation Jeffamine D230 a été choisie comme agent durcisseur conventionnel.

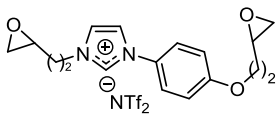
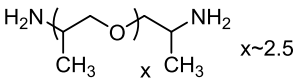
Prépolymère époxy	**Masse équivalente en époxyde (EEW)**
 Monomère LI **45b**	290.76 $g.eq^{-1}$
Durcisseur amine	**Masse équivalente en hydrogène d'amine (AHEW)**
 Polyétheramine « Jeffamine D230 » (Huntsman)	60 $g.eq^{-1}$

Tableau 10 : Réactifs utilisé pour la préparation du réseau époxy

La préparation du réseau époxy-amine est la suivante : un ratio stœchiométrique de prépolymère époxy **45b** et de Jeffamine D230 est préalablement mélangé à température ambiante durant 30-40 minutes. Le mélange est ensuite dégazé dans un bain à ultra-sons pendant 15-20 minutes avant d'être introduit dans un moule en silicone. Finalement, le système **45b**/D230 est réticulé 2 h à 80 °C suivies de 3 h à 120 °C.

4. Méthodes de caractérisation

4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques du monomère liquide ionique et du réseau époxy résultant ont été réalisées sur un analyseur thermogravimétrique Q500 (TA instruments). Les échantillons sont chauffés de 30 à 700 °C avec un gradient de 10 $K.min^{-1}$ sous flux d'azote.

4.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage du mélange monomère LI/D230 et du réseau époxy ont été effectuées sur un analyseur Q20 (TA instruments) de -70 à 300 °C. Les échantillons sont gardés 3 minutes à 250 °C avant d'être chauffés ou refroidis avec un gradient de 10 $K.min^{-1}$ sous flux d'azote de 50 $mL.min^{-1}$.

4.3. Energie de surface

L'énergie de surface du réseau époxy a été déterminée par la méthode de la goutte posée à l'aide d'un goniomètre GBX. A partir des mesures des angles de contact avec l'eau et le diiodométhane en tant que liquides sondes sur les échantillons, les composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface ont été déterminées en utilisant la théorie d'Owens-Wendt.[192]

4.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier a été obtenu à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific Nicolet iS10 en mode transmission. Les absorptions IR sont observées sous formes de bandes fortes et sont données en cm^{-1}.

4.5. Analyse mécanique dynamique (AMD)

L'analyse mécanique dynamique est effectuée sur des échantillons rectangulaires avec une longueur de 15 mm de longueur et 5 mm de largeur avec une épaisseur de 1 mm en utilisant un rhéomètre ARES-G2 qui permet un mouvement de torsion (TA Instruments). La réponse du matériau est déterminée avec un gradient de température de 3 °C.min^{-1}. Les mesures sont réalisées dans la région viscoélastique linéaire du matériau avec une fréquence de 1 Hz. Le module de conservation G', le module de perte G'' et le facteur de perte tan δ sont mesurés avec une rampe de température de -80 °C à 150 °C.

4.6. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations par microscopie électronique à transmission du réseau époxy ont été réalisées au centre technique des microstructures de l'université de Lyon à l'aide d'un microscope Phillips CM 120 à 80 kV pour caractériser la dispersion des phases thermoplastiques de ce réseau. Des coupes de l'échantillon du réseau de 1 µm, 0.2 µm et 100 nm d'épaisseur ont été obtenues grâce à un ultramicrotome équipé d'un couteau diamant et ont ensuite été mises sur des grilles de cuivres**.**

4.7. Caractérisations diélectriques

La caractérisation diélectrique du réseau époxy a été effectuée sur un spectromètre diélectrique AMETEK Solartron analytical (Modulab XM MTS), équipé d'une sonde de température LakeShore 335. Les mesures ont été menées de -80 °C à 120 °C sous une atmosphère d'hélium avec une température contrôlée par la circulation d'azote liquide autour de la chambre contenant un échantillon circulaire possédant un diamètre de 3 cm et une épaisseur de 1 mm. Deux électrodes d'or de 25 mm de diamètre sont pulvérisées afin d'enduire les deux faces de l'échantillon d'une pellicule d'or en utilisant un pulvérisateur Quorum Q300TD. Les mesures diélectriques ont été faîtes dans des conditions isothermes (pas de température de 3 °C) dans une gamme de fréquence de 10^{6}-10^{-2} Hz (10 points par décade) en appliquant un voltage RMS (Vrms) de 5 V. La conductivité complexe notée σ* est calculée à partir de l'équation suivante : $\sigma^*(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega)$ avec la fréquence angulaire $\omega = 2\pi f$ (f étant la fréquence), la permittivité du vide ε_0 ($8{,}854\,187\,82 \times 10^{-12}$ F.m^{-1}) et la permittivité complexe ε*. La conductivité AC (σ_{AC}) peut être extrapolée à partir d'une partie réelle de la conductivité $\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega)$ pour $\omega \rightarrow 0$ où un plateau est observé.

[192] Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741-1747. DOI: 10.1002/app.1969.070130815.

5. Etude du comportement à la réticulation du système époxyde-amine

5.1. Etude de la réactivité du système

La réticulation du système époxy/amine (**45b**/D230) a été analysée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) afin de déterminer la capacité du monomère LI à être utilisée en tant que nouveau prépolymère époxy par la mesure de la température du pic exothermique et la quantification de sa réaction d'enthalpie (**Figure 40**).

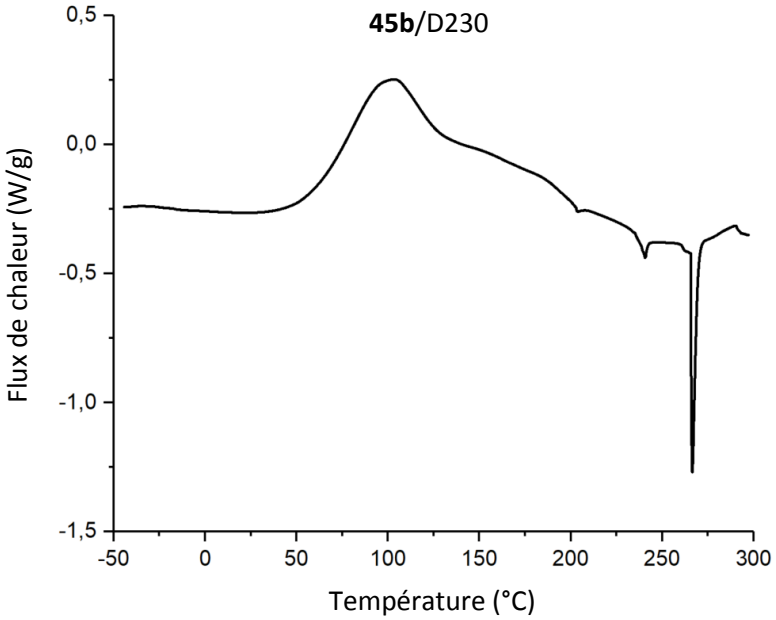


Figure 40 : Thermogramme DSC du mélange époxyde **45b**/Jeffamine D230

Comme le montre le thermogramme de la **Figure 40**, l'utilisation de la Jeffamine D230 en tant qu'agent durcisseur du monomère LI (**45b**) a montré un pic exothermique à 103 °C comparé à une valeur de 120 °C classiquement obtenue dans le cas d'un système époxy-amine composé du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) (n=0,14) avec la même diamine aliphatique (Jeffamine D230).[193] Dans ce cas présent, le monomère LI **45b** semble particulièrement réactif comparé à la DGEBA. Concernant la largeur du pic exothermique comprise entre 50 et 195 °C dans le cas du monomère LI, elle est similaire à celle des systèmes époxy-amine classiques (45 °C-180 °C).[193a] Néanmoins, une différence notable a été observée sur le système considéré dans cette étude. En effet, l'exothermie du système DGEBA-D230 est plus élevée que celle du système **45b**/D230. Plusieurs auteurs ont calculé une enthalpie de réaction d'environ 550-600 $J.g^{-1}$ pour le système DGEBA/D230[194] alors que l'enthalpie du système étudié est de seulement 230 $J.g^{-1}$. A l'état initial, l'énergie d'activation d'un système DGEBA/D230 diminue pour un degré de polymérisation (α)

[193] (a) Triantafillidis, C. S.; LeBaron, P. C.; Pinnavaia, T. J. Homostructured Mixed Inorganic−Organic Ion Clays: A New Approach to Epoxy Polymer−Exfoliated Clay Nanocomposites with a Reduced Organic Modifier Content. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4088-4095. DOI: 10.1021/cm0202862. (b) De Nograro, F. F.; Guerrero, P.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I. Effects of chemical structure of hardener on curing evolution and on the dynamic mechanical behavior of epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 177-192. DOI: 10.1002/app.1995.070560208.

[194] (a) Cai, H.; Li, P.; Sui, G.; Yu, Y.; Li, G.; Yang, X.; Ryu, S. Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC. *Thermochim. Acta* **2008**, *473*, 101-105. DOI: 10.1016/j.tca.2008.04.012. (b) Yang, G.; Fu, S.-Y.; Yang, J.-P. Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines. *Polymer* **2007**, *48*, 302-310. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.11.031.

inférieur à 0.1 puis celle-ci augmente lorsque la valeur α est comprise entre 0.1 et 0.4. Avec l'augmentation du degré de polymérisation, la viscosité du système époxy devient plus importante, ce qui nécessite un apport d'énergie pour permettre le mouvement des chaînes moléculaires. Lorsque α est supérieur à 0.4, l'énergie d'activation diminue en raison de la haute réactivité de la Jeffamine D230 permettant une mobilité des chaînes par l'énergie thermique générée au cours du processus de polymérisation contrôlé. Puis, la présence de deux exothermes superposés peut suggérer un mécanisme de deux étapes et/ou différents mécanismes de réaction.[190a] De plus, deux pics endothermiques sont également apparents à 240 °C et 260 °C respectivement. Ces multiples pics (exothermiques et endothermiques) pourraient correspondre à la présence simultanée d'amines tertiaires issues de la seconde réaction d'addition époxyde-amine et à la formation d'un ammonium quaternaire comme il a été montré précédemment sur des substrats modèles (**Voir Partie II-Chapitre II-2.**). Selon la littérature concernant la dissociation thermique des sels d'ammonium quaternaire utilisés comme agents surfactants, Park et al. ont montré que la présence d'un pic endothermique à 230 °C s'explique par la dégradation de la chaîne hydrocarbonée du sel d'ammonium.[195] Sur la courbe DSC, les températures les plus élevées observées peuvent être expliquées par une mobilité réduite de l'ammonium quaternaire qui fait partie intégrante du réseau époxy.

D'après le mécanisme proposé et les travaux réalisés sur des ammoniums quaternaires, la formation d'amines tertiaires et quaternaires durant la polymérisation de monomères LIs semble être confirmée.

5.2. Evaluation de la conversion des fonctions époxydes

Dans le but de confirmer ce mécanisme de polymérisation et de quantifier la conversion des groupements époxydes en appliquant le protocole de cuisson de 2 h à 80 °C et de 3 h à 120 °C, la polymérisation entre le prépolymère époxy (monomère LI) et la diamine (Jeffamine D230) a été suivie à différents temps par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le système **45b**/D230 a été analysé dans une région de longueur d'onde de 800 à 1300 cm^{-1} afin de suivre l'évolution de l'absorption des bandes à 914 cm^{-1} et 1184 cm^{-1} qui correspondent aux groupements époxydes et à la liaison éther (C-O) respectivement. Ensuite, la conversion de l'époxyde a été déterminée à partir de l'équation suivante (**Figure 41**).

$$X\,(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \times 100$$

Figure 41 : Formule du calcul de la conversion de l'époxyde

A_0 et A_t sont les rapports entre l'aire de deux pics d'absorption à 914 cm^{-1} et 1184 cm^{-1} (A914/A1184) du système au début de la polymérisation (t = 0) et à un temps de réaction t, respectivement. L'évolution de la conversion de l'époxyde en fonction du temps de réticulation est représentée sur la **Figure 42**.

[195] Park. J.; Jana, S. C. Adverse effects of thermal dissociation of alkyl ammonium ions on nanoclay exfoliation in epoxy–clay systems. *Polymer* **2004**, *45*, 7673-7679. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.08.075.

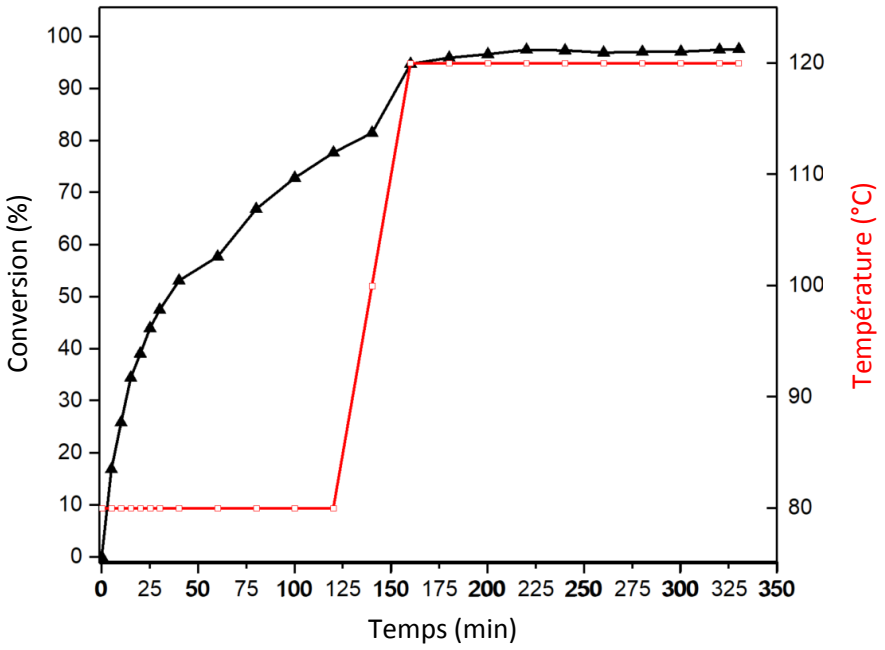


Figure 42 : Conversion de l'époxyde selon le temps de réticulation à partir du spectre FTIR du système **45b**/D230

Une conversion supérieure à 96 % est obtenue après 2 h à 80 °C et 3 h à 120 °C. Ce résultat met en évidence l'excellente réactivité entre les deux réactifs en accord avec les résultats obtenus par la DSC (**Figure 40**). Comme le montre la **Figure 42**, une évolution progressive de la conversion des fonctions époxydes est observée. Les deux premières heures permettent une conversion à hauteur de 76 % correspondant aux trois réactions possibles montrées précédemment (**Partie II-Chapitre II-2.**) incluant majoritairement la première et la seconde réaction d'addition époxyde-amine (formation d'amines secondaires et tertiaires respectivement). Ensuite, 40 minutes à 120 °C sont suffisantes pour amorcer l'ouverture de 20 % supplémentaire de fonctions époxydes qui correspondent en grande partie aux transformations des amines tertiaires en ammonium quaternaire et des amines secondaires restantes en amines tertiaires. Comparé à la littérature sur des systèmes similaires, ces résultats sont prometteurs. Effectivement, McDanel et al. ont obtenu une conversion des époxydes comprise entre seulement 60 % et 75 % pour des systèmes époxy-amine avec un ratio de 3:1 et 3:2.[176,196] D'autres auteurs qui ont étudié des systèmes basés sur des triazoliums ont observé des conversions finales en époxyde similaires mais pour des conditions de réticulation de 10 h à 60 °C, 10 h à 80 °C et 3 h à 110 °C en raison d'une dégradation prématurée du cation 1,2,3-triazolium.

Ainsi, les analyses DSC et FTIR ont révélé une excellente réactivité entre les deux composants comparés à des systèmes époxy-amine similaires. De plus, nous pouvons suggérer que le réseau final serait constitué principalement d'amines tertiaires avec la présence d'ammoniums quaternaires et de quelques résidus de monomères époxydes n'ayant pas réagi.

Après la réticulation entre le monomère LI **45b** et la Jeffamine D230 selon le protocole de cuisson établi (2 h à 80°C et 3 h à 120 °C), les propriétés finales du réseau époxy résultant ont ensuite été étudiées.

[196] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Barton, J. A.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Effect of Monomer Structure on Curing Behavior, CO_2 Solubility, and Gas Permeability of Ionic Liquid-Based Epoxy–Amine Resins and Ion-Gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4396-4406. DOI: 10.1021/ie5035122.

6. Etudes des propriétés finales du réseau époxy-amine

6.1. Propriétés thermomécaniques du réseau époxy-amine

L'analyse mécanique dynamique (AMD) du réseau **45b**/D230 a été réalisée (**Figure 43**) afin de déterminer la température de relaxation mécanique (Tα) et d'obtenir une approximation de la masse molaire moyenne entre les nœuds de réticulation (Mc).

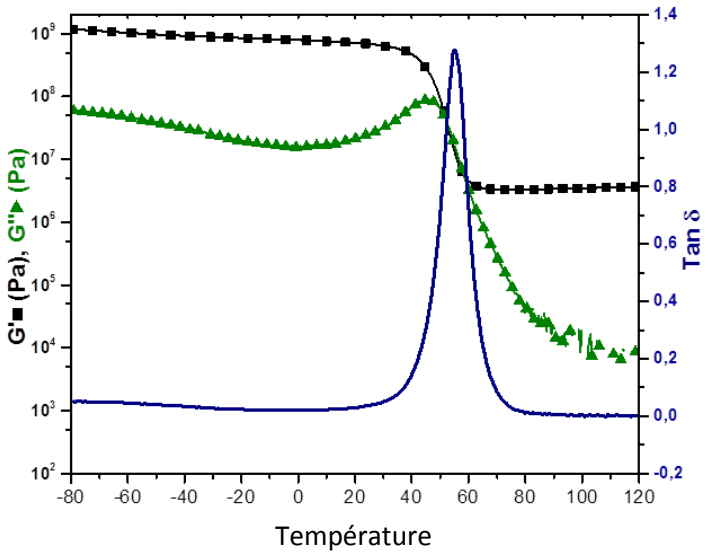


Figure 43 : Evolution des modules viscoélastiques (G' et G'') et du facteur de perte (tan δ) en fonction de la température pour le réseau **45b**/D230

L'analyse a montré un pic de relaxation (Tα) fin et bien défini à 55 °C qui laisse supposer que le réseau présente une structure homogène.[15,193b] Dans le but de confirmer cette homogénéité, des techniques d'analyses complémentaires ont été employées telles que la DSC et la microscopie électronique en transmission (MET).

Selon la courbe DSC obtenue (**Figure 44**), le réseau **45b**/D230 présente une température de transition vitreuse à 52 °C qui concorde avec les résultats obtenus par l'AMD.

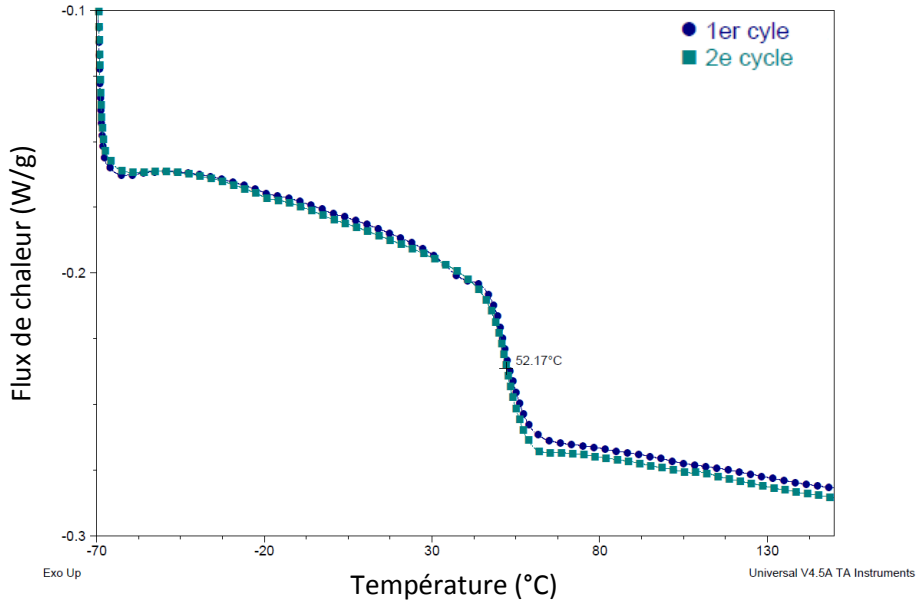


Figure 44 : Thermogramme DSC du réseau **45b**/D230

De plus, l'observation de l'échantillon du réseau **45b**/D230 par MET (**Figure 45**) n'a montrée aucune séparation de phase dans la matrice du polymère.

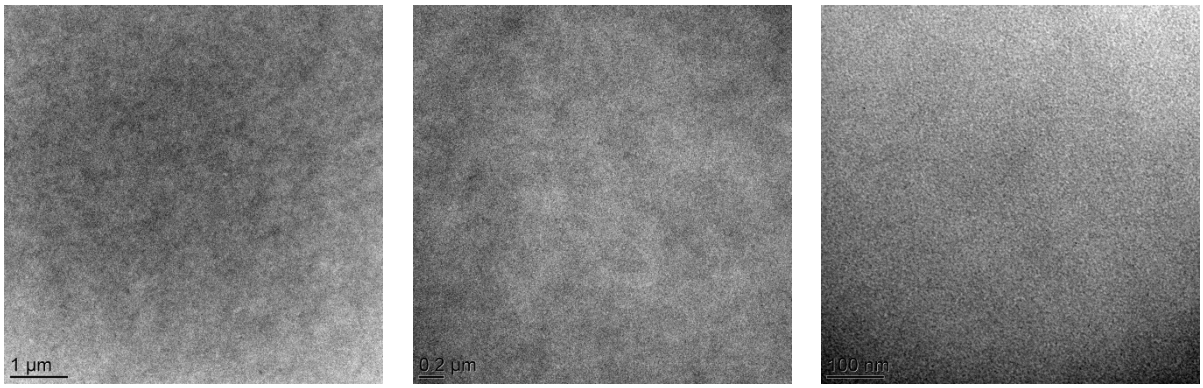


Figure 45 : Images MET du réseau **45b**/D230

Comparé à un réseau époxy-amine conventionnel (DGEBA/D230), une température de transition vitreuse plus basse a été obtenue (52 °C). En effet, de nombreux travaux ont décrit une Tg de l'ordre de 90 °C pour le système DGEBA/D230.[193b,194] Cette différence est totalement associée à l'architecture du monomère LI **45b** qui possède un seul noyau aromatique et une longue chaîne aliphatique de chaque côté de l'imidazolium contrairement au prépolymère époxy DGEBA. L'encombrement stérique de la DGEBA semble diminuer la mobilité de la chaîne, d'où une Tg plus élevée. Ainsi, le réseau étudié (**45b**/D230) présente une meilleure mobilité et flexibilité.

Précédemment, la concentration en résidus d'époxydes n'ayant pas réagi a été estimée par spectroscopie infrarouge. Dans ce cas, une conversion complète a été considérée. Pour cela, la densité de réticulation (Mc) du réseau époxy formé a été calculée en utilisant une approximation de la théorie de l'élasticité caoutchoutique dont la formule est : $Mc = \rho_0 RT/G'$. Le module d'élasticité G', exprimé en MPa, représente le module d'équilibre caoutchoutique qui est déterminé à $T = T\alpha + 30$ °C et R est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$). Une masse molaire moyenne (Mc) entre les nœuds de réticulation de 890 $g.mol^{-1}$ a ainsi été expérimentalement calculée pour le réseau époxy-amine étudié alors que des valeurs expérimentales comprises entre 590 $g.mol^{-1}$ et 630 $g.mol^{-1}$ sont décrites pour un système DGEBA/D230.[193b,197] Ces valeurs sont compatibles avec l'évolution de la température de transition vitreuse des deux réseaux respectifs indiquant la formation d'un réseau homogène en matière de densité de réticulation. En fait, le mouvement limité des bouts de chaînes dans le cas du réseau DGEBA/D230 amène une augmentation de la Tg qui résulte en une diminution de la densité de réticulation (Mc). Ce phénomène a largement été décrit dans la littérature des thermodurcissables.[19] En revanche, la densité de réticulation pour le réseau 45b/D230 induit une ductilité plus élevée du réseau.

Pour conclure, l'analyse des propriétés thermomécaniques du réseau par AMD a révélé la formation d'un réseau homogène avec une température de transition vitreuse de 55 °C qui permet d'envisager le développement de nouveaux réseaux époxy-amine.

[197] McAninch, I. M.; Palmese, G. R.; Lenhart, J. L.; La Scala, J. J. Characterization of epoxies cured with bimodal blends of polyetheramines. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 1621-1631. DOI: 10.1002/app.39322.

6.2. Stabilité thermique du réseau époxy-amine

Le comportement thermique du réseau **45b**/D230 a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG). L'évolution de la perte de masse en fonction de la température ainsi que les températures de dégradation maximum sont présentées sur la **Figure 46**.

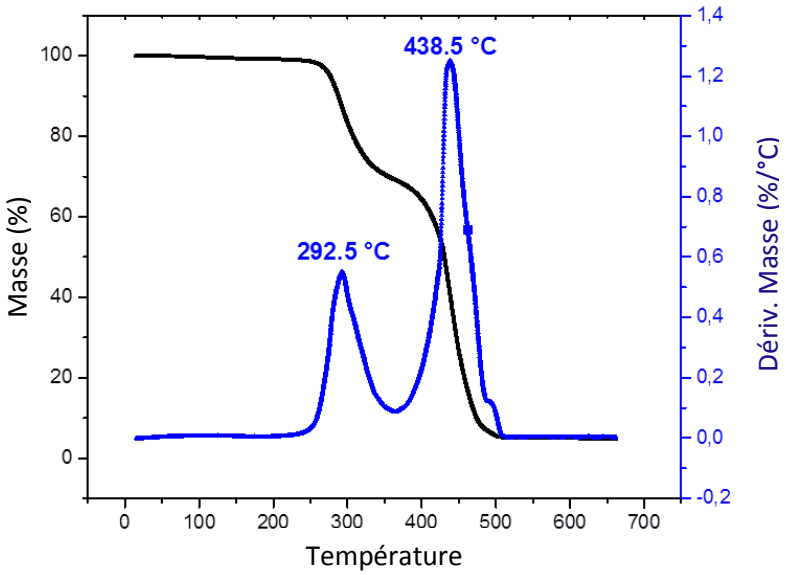


Figure 46 : Courbes ATG et dérivée (DTG) du réseau **45b**/D230

Une excellente stabilité thermique a clairement été observée pour ce réseau. Cependant, deux températures de dégradation au maximum de la courbe dérivée de l'ordre de 290 °C et 440 °C sont obtenues respectivement. Comme discuté précédemment, le réseau époxy présente la même topologie que les réseaux époxy conventionnels issus de la copolymérisation avec une diamine. Effectivement, les courbes de l'AMD corroborent ce résultat et confirment aussi la préparation d'un réseau homogène en termes de densité électronique.

La présence de ces deux températures de dégradation peut s'expliquer par le mécanisme réactionnel proposé précédemment (**Schéma 30**). En effet, ces deux dégradations consécutives correspondent respectivement à la dégradation de la chaîne alkyle formant un ammonium quaternaire (290 °C) durant la polymérisation de l'époxyde et à la dégradation du réseau (440 °C). Dans ce contexte, la mobilité de l'ammonium quaternaire est significativement réduite en raison de sa participation par liaison covalente dans la formation du réseau époxy. Ainsi, celui-ci peut être considéré « confiné » dans la matrice époxy. Selon la littérature concernant l'utilisation de sels de tétraalkylammonium en tant qu'agents modifiants d'argile cationique (montmorillonite (MMT)), les sels d'ammonium ont montré une décomposition thermique progressive correspondant à la présence d'espèces physisorbées sur les couches de silicate (stabilité thermique intrinsèque du sel pur) et aux espèces organiques intercalées entre les couches d'argile.[198] Dans chaque cas, les sels d'ammonium sont confinés et donc, la dégradation de l'ammonium quaternaire formé durant la polymérisation du monomère LI devrait avoir une dégradation similaire à celle d'un sel d'ammonium

[198] (a) Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Pham, T.-N.; Gérard, J.-F. A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites. *J. Coll. Int. Sci.* **2010**, *349*, 424-433. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.09.036. (b) Xie, W.; Gao, Z.; Pan, W.-P.; Hunter, D.; Singh, A.; Vaia, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2979-2990. DOI: 10.1021/cm010305s.

confiné entre des couches d'argile. Par exemple, Stoeffler et al. ont étudié l'influence de différents sels d'ammonium, d'imidazolium et de phosphonium sur la stabilité thermique de la montmorillonite.[199] Ces auteurs ont montré que la dégradation d'un ammonium quaternaire confiné dans la MMT est située aux alentours des 290-300 °C correspondant à la dégradation de la chaîne alkyle du sel.

Pour conclure, ces résultats confirment les différentes réactions proposées précédemment durant la polymérisation de l'époxyde avec la formation de 25-30 % d'ammonium quaternaire déterminée par l'ATG. De plus, le réseau **45b**/D230 a montré une excellente stabilité thermique avec une température de dégradation maximum de 440 °C au lieu de 370 °C pour le réseau conventionnel DGEBA/D230.[200]

6.3. Energie de surface du réseau époxy

L'énergie de surface du réseau époxy **45b**/D230 a été déterminée par la méthode de la goutte posée. Les mesures des angles de contact avec l'eau et le diiodométhane ainsi que les valeurs des composantes polaire et dispersive calculées à partir de la théorie d'Owens-Wendt, sont présentées dans le tableau suivant (**Tableau 11**).

θ_{eau} (°)	$\theta_{diiodométhane}$ (°)	$\gamma_{dispersive}$ ($mJ.m^{-2}$)	$\gamma_{non\text{-}dispersive}$ ($mJ.m^{-2}$)	γ_{total} ($mJ.m^{-2}$)
101,7	51,7	33,3	0,1	33,4

Tableau 11 : Angles de contact (H_2O, CH_2I_2) et composantes polaire et dispersive

Comparé au réseau DGEBA/D230, l'utilisation d'un monomère LI imidazolium entraîne une réduction de l'énergie de surface de 37 $mJ.m^{-2}$ à 33 $mJ.m^{-2}$. Cette diminution peut être expliquée par la forte baisse de la composante polaire de 9.2 $mJ.m^{-2}$ à 0,1 $mJ.m^{-2}$ induisant un comportement plus hydrophobe du réseau époxy étudié (**45b**/D230), similaire à une matrice polyoléfine tel que le polyéthylène (PE). Ces résultats sont associés à la nature hydrophobe intrinsèque du liquide ionique avec un anion NTf_2.[201] De nombreux auteurs dont Coutinho et al. ont démontré que les liquides ioniques possèdent des énergies de surface de l'ordre de 29-32 $mJ.m^{-2}$. D'autres travaux ont montré que l'incorporation de LIs comme additifs dans les matrices thermoplastiques ou en tant qu'amorceur de la polymérisation anionique du prépolymère époxyde génère une augmentation significative du comportement hydrophobe combinée avec de bonnes propriétés d'étanchéité à l'humidité.[202]

[199] Stoeffler, K.; Lafleur, P. G.; Denault, J. Thermal decomposition of various alkyl onium organoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposites' properties. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1332-1350. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.029.

[200] Nguyen, T. K. L.; Livi, S.; Soares, B. G.; Pruvost, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Ionic liquids: A new route for the design of epoxy networks. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 481-490. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00953.

[201] (a) Almeida, H. F. D.; Lopes-da-Silva, J. A.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. Surface tension and refractive index of pure and water-saturated tetradecyltrihexylphosphonium-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *57*, 372-379. DOI: 10.1016/j.jct.2012.09.004. (b) Carvalho, P. J.; Neves, C. M. S. S.; Coutinho, J. A. P. Surface tensions of bis (trifluoromethylsulfonyl)imide anion-based ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3807-3812. DOI: 10.1021/je100253m.

[202] (a) Lins, L. C.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butylene-adipate-*co*-terephtalate)/poly(lactic acid) (PBAT/PLA). *RSC Adv.* **2015**, *5*, 59082-59092. DOI: 10.1039/C5RA10241C. (b) Livi, S.; Bugatti, V.; Soares, B. G.; Duchet-Rumeau, J. Structuration of ionic liquids in a poly(butylene-adipate-*co*-terephthalate) matrix: its influence on the water vapour permeability and mechanical properties. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3758-3762. DOI: 10.1039/C4GC00969J.

Finalement, ces résultats prometteurs permettent d'ouvrir de nouvelles perspectives dans la préparation de revêtements hydrophobes voire anti-corrosion par le remplacement des prépolymères époxydes communs.

6.4. Conductivité ionique du réseau époxy

Depuis plusieurs années, beaucoup de travaux sont dédiés au développement d'électrolytes polymères gélifiés ou solides pour des applications énergétiques.[203] Ainsi, de nombreux polymères sont utilisés en tant qu'« hôte » tels que l'oxyde de polyéthylène (PEO), le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et de nombreux PILs.[6b,204] Néanmoins, la majorité des électrolytes basés sur des PILs mono-cationiques ont montré des conductivités ioniques prometteuses à température ambiante en utilisant de grande quantité de LIs ou des sels de lithium (10 à 90 % en masse) mais surtout dans la gamme de température allant de 50 à 100 °C.[205] Par exemple, Drockenmuller et al. ont développé des réseaux 1,2,3-triazolium avec des conductivités ioniques de $2{,}2.10^{-9}$ $S.m^{-1}$ et $1{,}5.10^{-7}$ $S.m^{-1}$ à 30 °C.[206] D'autres auteurs ont mis au point un poly(diallylammonium) chlorure contenant 10 % en masse de LI et montrant une conductivité ionique de 9.10^{-7} $S.m^{-1}$ à 30 °C.[207] Récemment, Porcarelli et al. ont synthétisé de nouveaux LI comme des monomères méthacryliques copolymérisés avec le poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate et ont obtenu des polymères électrolytes solides avec des conductivités ioniques comprises entre $1{,}9.10^{-4}$ et 2.10^{-3} $S.m^{-1}$ dépendantes de la composition du copolymère combinée avec une Tg extrêmement faible (jusqu'à -61 °C). Une conductivité ionique inférieure à 10^{-9} $S.m^{-1}$ est obtenue pour les électrolytes polymères solides avec une Tg à température ambiante.[208]

Dans le but de déterminer le potentiel du nouveau réseau époxy **45b**/D230 en tant qu'électrolyte polymère, la conductivité ionique de ce réseau a ainsi été mesurée à différentes températures en fonction de la fréquence (**Figure 47**).

[203] Chen, X.; Pan, J.; Zhao, Y.; Liao, M.; Peng, H. Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Energy. Mater.* **2018**, *8*, 1702184. DOI: 10.1002/aenm.201702184.

[204] (a) Stephan, A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 21-42. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017. (b) Meyer, W. H. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 439-448. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I.

[205] (a) Pitawala, J.; Kim, J.-K.; Jacobsson, P.; Koch, V.; Croce, F.; Matic, A. Phase behaviour, transport properties, and interactions in Li-salt doped ionic liquids. *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 71-80. DOI: 10.1039/C1FD00056J. (b) Lin, R.; Taberna, P.-L.; Fantini, S.; Presser, V.; Pérez, C. R.; Malbosc, F.; Rupesinghe, N. L.; Teo, K. B. K.; Gogotsi, Y.; Simon, P. Capacitive Energy Storage from −50 to 100 °C Using an Ionic Liquid Electrolyte. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2396-2401. DOI: 10.1021/jz201065t.

[206] (a) Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Serghei, A.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C–N Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6078-6083. DOI: 10.1021/jacs.5b02653. (b) Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Serghei, A.; Phan, T. N. T.; Gigmes, D.; Drockenmuller, E. Enhancing properties of anionic poly(ionic liquid)s with 1,2,3-triazolium counter cations. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 658-662. DOI: 10.1021/mz500310j.

[207] Wang, X.; Zhu, H.; Girard, G. M. A.; Yunis, R.; MacFarlane, D. R.; Mecerreyes, D.; Bhattacharyya, A. J.; Howlett, P. C.; Forsyth, M. Preparation and characterization of gel polymer electrolytes using poly(ionic liquids) and high lithium salt concentration ionic liquids. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 23844-23852. DOI: 10.1039/C7TA08233A.

[208] Porcarelli, L.; Vlasov, P. S.; Ponkratov, D. O.; Lozinskaya, E. I.; Antonov, D. Y.; Nair, J.R.; Gerbaldi, C.; Mecerreyes, D.; Shaplov, A. S. Design of ionic liquid like monomers towards easy-accessible single-ion conducting polymer electrolytes. *Eur. Pol. J.* **2018**, *107*, 218-228. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.014.

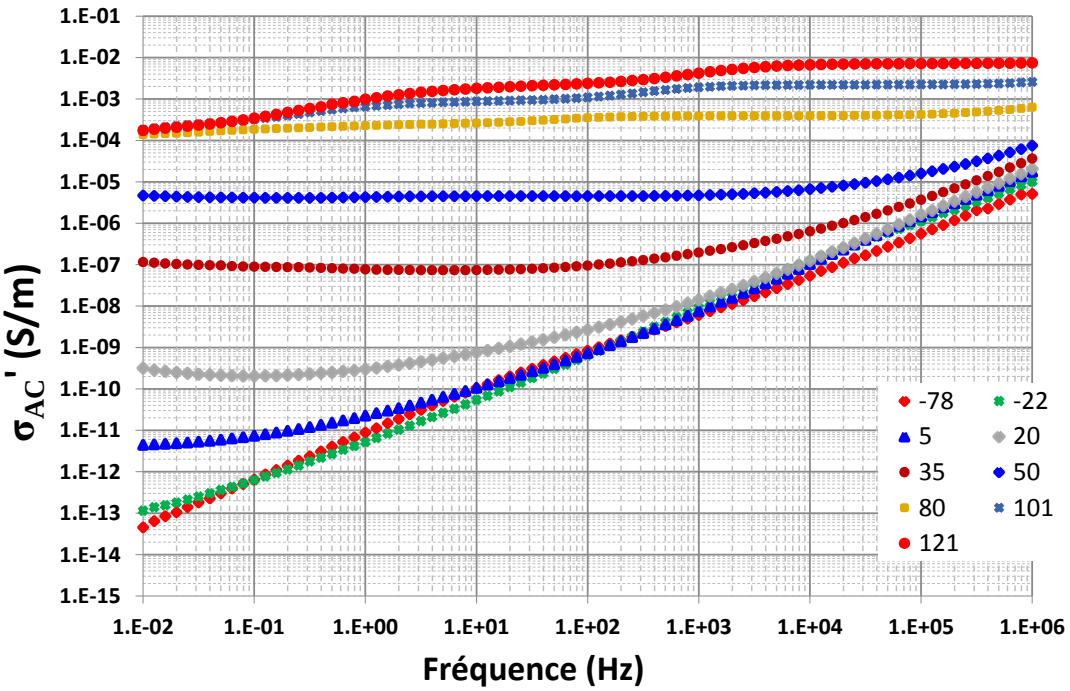


Figure 47 : Evolution de la conduction ionique du réseau **45b**/D230 à différentes températures en fonction de la fréquence

Il est bien connu dans le domaine des électrolytes polymères ou des systèmes semi-conducteurs que la conductivité ionique est grandement dépendante de la fréquence mais aussi de la température.[6b,204a] De plus, une augmentation de la température entraîne une amélioration de la conductivité ionique, ce qui la rend moins dépendante de la fréquence. En effet, une augmentation de la température aura un impact important sur la conductivité puisque la mobilité ionique est associée à la température.

Comme le montre la **Figure 47**, un plateau est observé à basse fréquence pour le réseau **45b**/D230 à des températures de 35 et 50 °C. Ce résultat peut être expliqué par la proximité de la température de transition vitreuse de 55 °C déterminée précédemment par l'AMD. Ainsi, des valeurs de conductivités ioniques de l'ordre de $7{,}39.10^{-8}$ $S.m^{-1}$ et $4{,}53.10^{-6}$ $S.m^{-1}$ sont respectivement obtenues. Ensuite, la conductivité ionique augmente significativement pour atteindre des valeurs respectives proches de 4.10^{-4} $S.m^{-1}$ à 70 °C et $2{,}4.10^{-3}$ $S.m^{-1}$ à 100 °C. D'après la littérature, les résultats du réseau **45b**/D230 semblent prometteurs comparés aux réseaux 1,2,3-triazolium qui possèdent une faible Tg et aux différents électrolytes polymères solides qui ont une Tg au-dessus de la température ambiante.[206] En perspectives, de nombreuses voies d'optimisation peuvent être étudiées comme i) la modification du squelette imidazole par l'addition d'une fonction alcool ou éther et/ou ii) l'utilisation d'amines aliphatiques avec des segments flexibles afin de promouvoir la mobilité du NTf_2 et iii) l'addition de différentes quantités de sels de lithium ou de LIs. De plus, l'excellente stabilité thermique du réseau **45b**/D230 comparée aux nombreux PILs décrits dans la littérature peut conduire à de nouvelles perspectives dans le domaine de l'énergie.

7. Conclusion

Dans cette partie, un nouveau matériau polymère (multi)fonctionnel a été développé à partir d'un monomère LI prometteur issu d'une synthèse facile et polyvalente sur plusieurs grammes, et d'une polyétheramine commerciale, la Jeffamine D230. Initialement, une étude approfondie du mécanisme de polymérisation impliqué a été menée pour la première fois sur un monomère liquide ionique avec des substrats amines modèles afin d'interpréter la polymérisation du réseau époxy formé. Puis, les relations entre l'architecture, la morphologie et les propriétés du polymère ont été étudiées menant à un réseau époxy homogène avec une grande stabilité thermique (300 °C), un comportement hydrophobe, de bonnes propriétés thermo-mécaniques et une conductivité ionique de $2{,}4.10^{-3}$ $S.m^{-1}$ à 100 °C combinée avec une température de transition vitreuse de 55 °C. Pour conclure, le potentiel de ce monomère LI en tant que nouveau prépolymère époxy a été mis en évidence. Néanmoins, des études complémentaires sont nécessaires pour trouver l'association appropriée entre le monomère LI et le durcisseur amine (ou anhydride) afin de produire des réseaux époxy optimisés pour des applications ciblées.

Partie II

Design de polyélectrolytes à partir de nouveaux monomères liquides ioniques imidazolium

Annexes

Annexes Partie II

1. Reagents

All reagents used were purchased from Sigma Aldrich, Alfa Aesar or TCI and were used without further purification and used as received. The commercial polyetheramine denoted Jeffamine D230 was purchased by Huntsman. The monoepoxide salt **7a** and the ionic liquid monomer **45b** salts was prepared with the same procedures as described in the experimental section of the part I (Chapter IV)[187] before use.

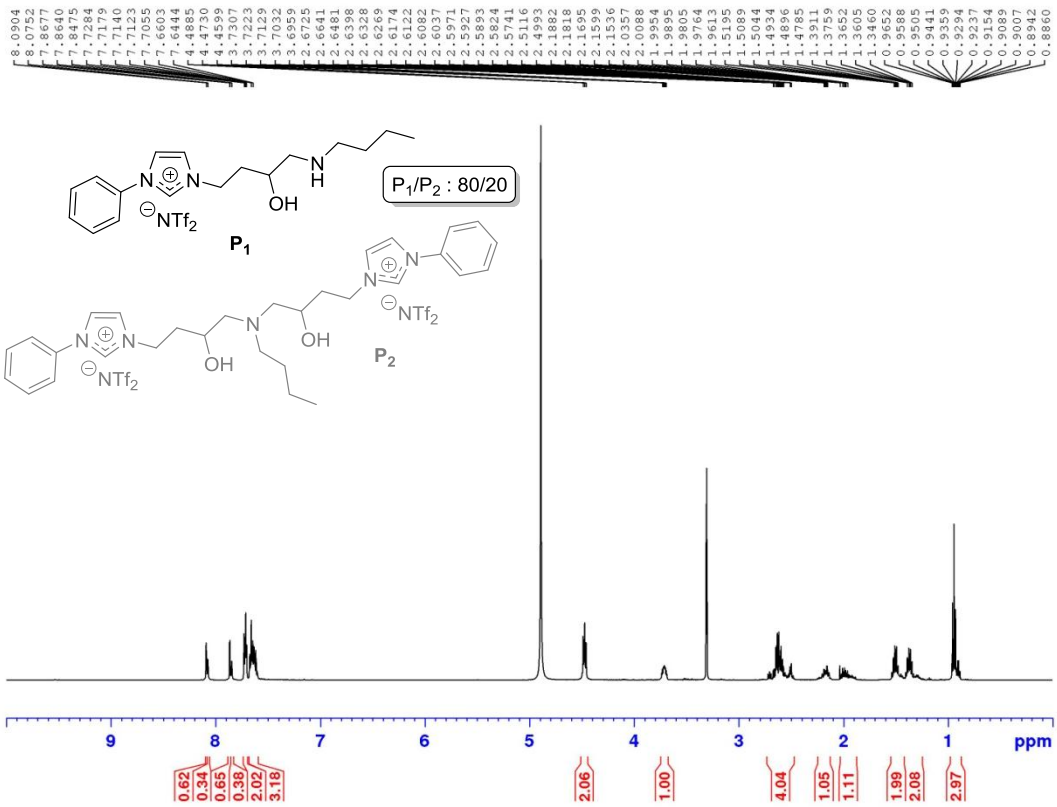
2. Analytical instruments

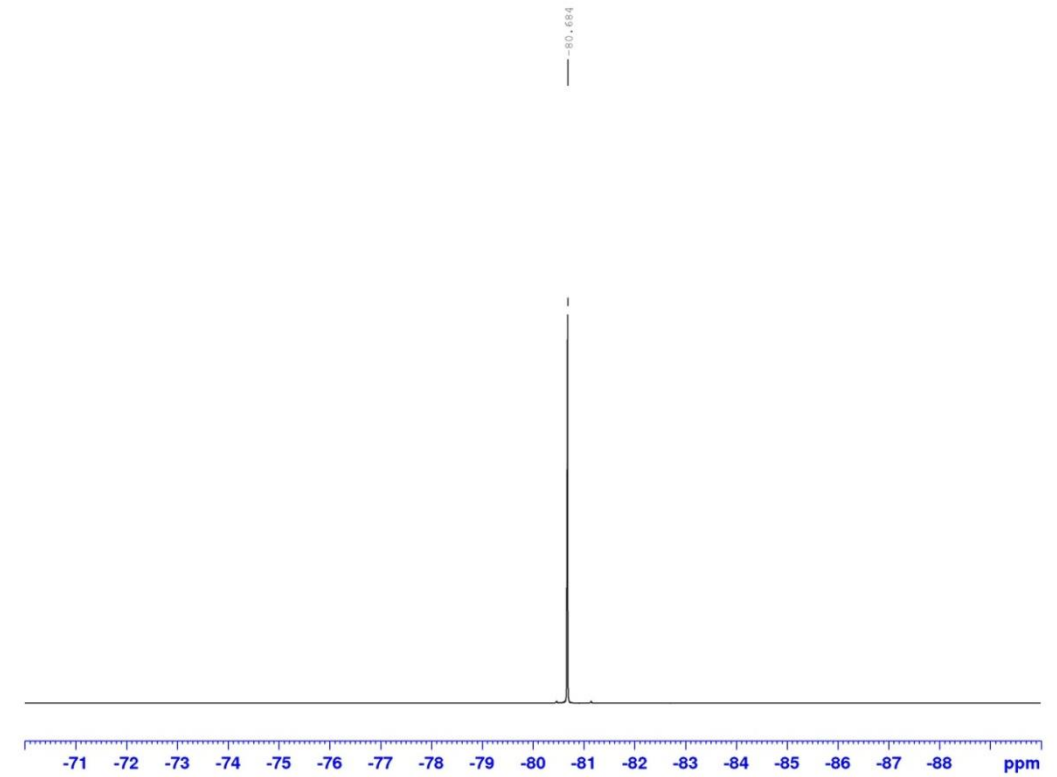
^{1}H-, ^{13}C-, and ^{19}F-NMR spectra were recorded on a Bruker AvanceIII 500 MHz or AvanceNEO 600 MHz spectrometer. Samples were dissolved in an appropriate deuterated solvent ($CDCl_3$, MeOD or $(CD_3)_2CO$). The chemical shifts (δ) are expressed in ppm relative to internal tetramethylsilane for ^{1}H and ^{13}C nuclei, and coupling constants are indicated in Hz. Abbreviations for signal coupling are as follows: s=singlet; d=doublet; dd=doublet of doublets; t=triplet; q=quartet; quin=quintet; m=multiplet; br=broad signal. To assign the signals to the different proton and carbon atoms, as well as the relative stereochemistry of the adducts, additional 2D NMR experiments (COSY, TOCSY, HSQC, HMBC) and NOESY experiments were performed. High-resolution mass spectra (HRMS) were performed on Xevo G2-XS Q-TOF WATERS by electrospray ionization (ESI). Infrared (IR) spectra were recorded with a Perkin Elmer 16 PC FTIR ATR spectrometer, using the product as orange-brown oil.

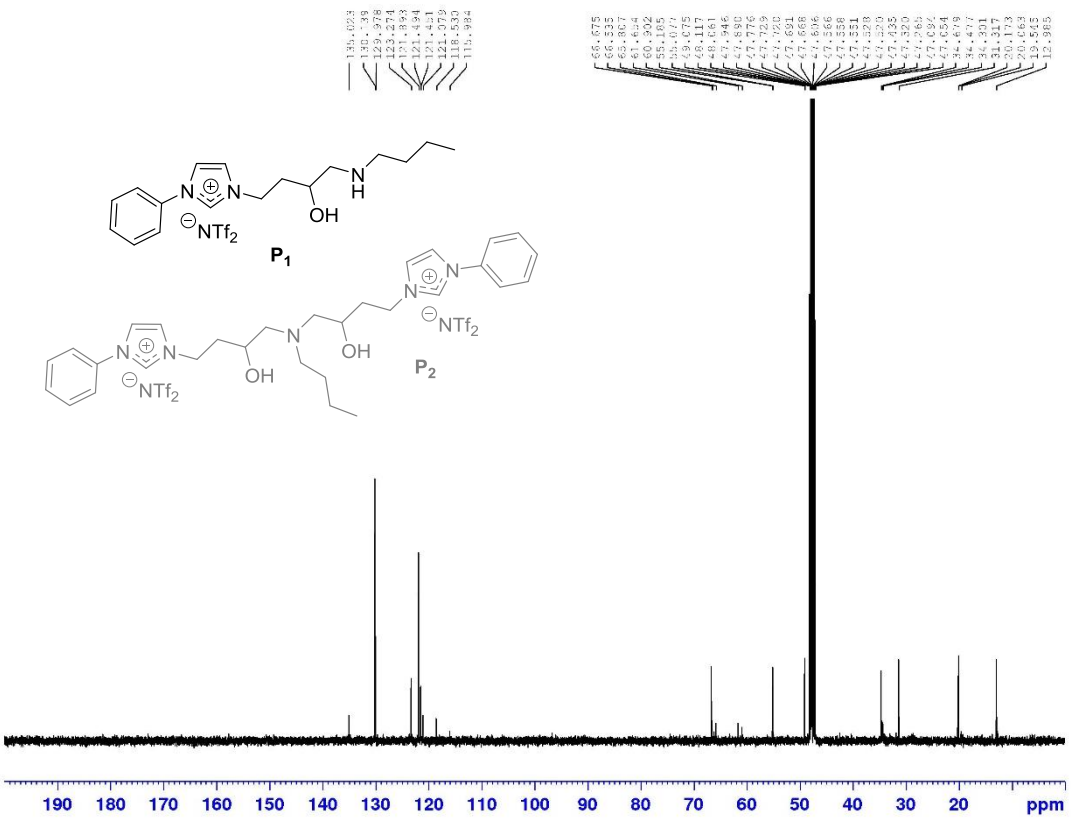
3. Protocols of epoxide-amine reactions with NMR and HRMS analyzes

3.1. Ring opening with the butylamine

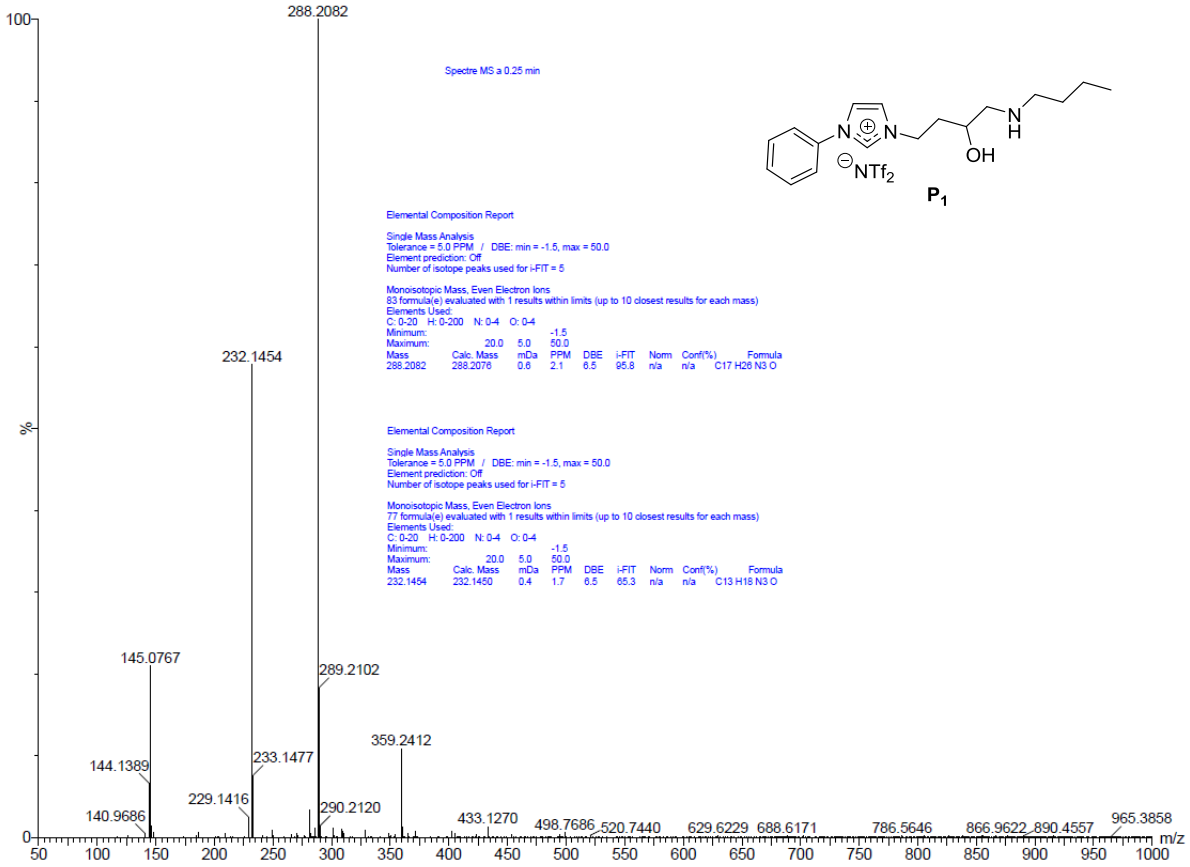
First protocol : Monoepoxide **7a** (0.3 g, 0.6056 mmol, 1.0 eq.) and butylamine (60 µL, 0.6056 mmol, 1.0 eq.) were stirred without solvent. The reaction kinetics was monitored by ^{1}H NMR at room temperature, 40 °C or 80 °C to afford the salt $\mathbf{P_1}$ in presence of product $\mathbf{P_2}$ (20 %). See **Figures 20** and **23** in the **Chapter II** of the **Part II**.


P1/P2 : 80/20
P1
P2
NTf2
OH
9
8
7
6
5
4
3
2
1
ppm
0.62
0.34
0.65
0.38
2.02
3.18
2.06
1.00
4.04
1.05
1.11
1.99
2.08
2.97

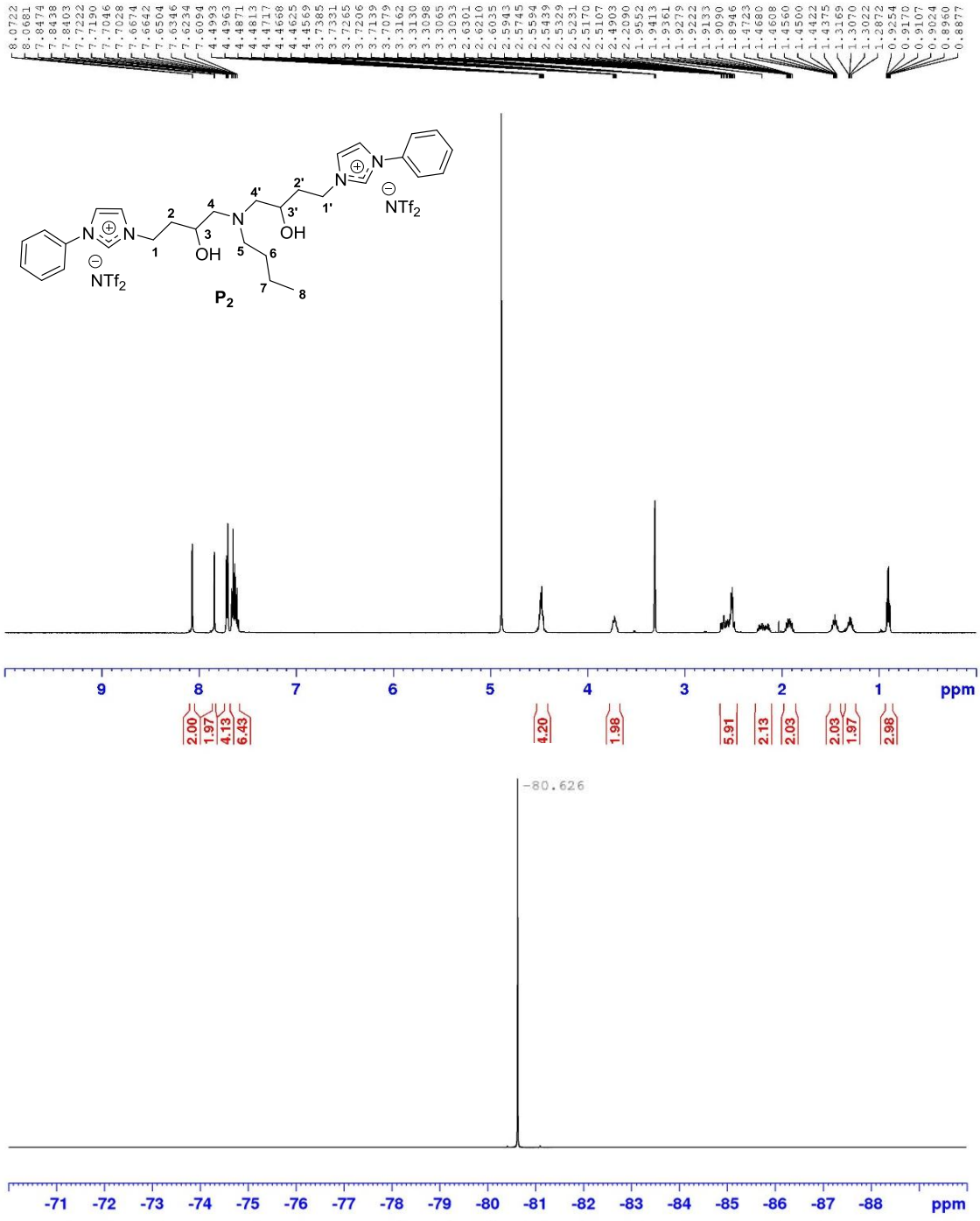

-80.684
-71
-72
-73
-74
-75
-76
-77
-78
-79
-80
-81
-82
-83
-84
-85
-86
-87
-88
ppm

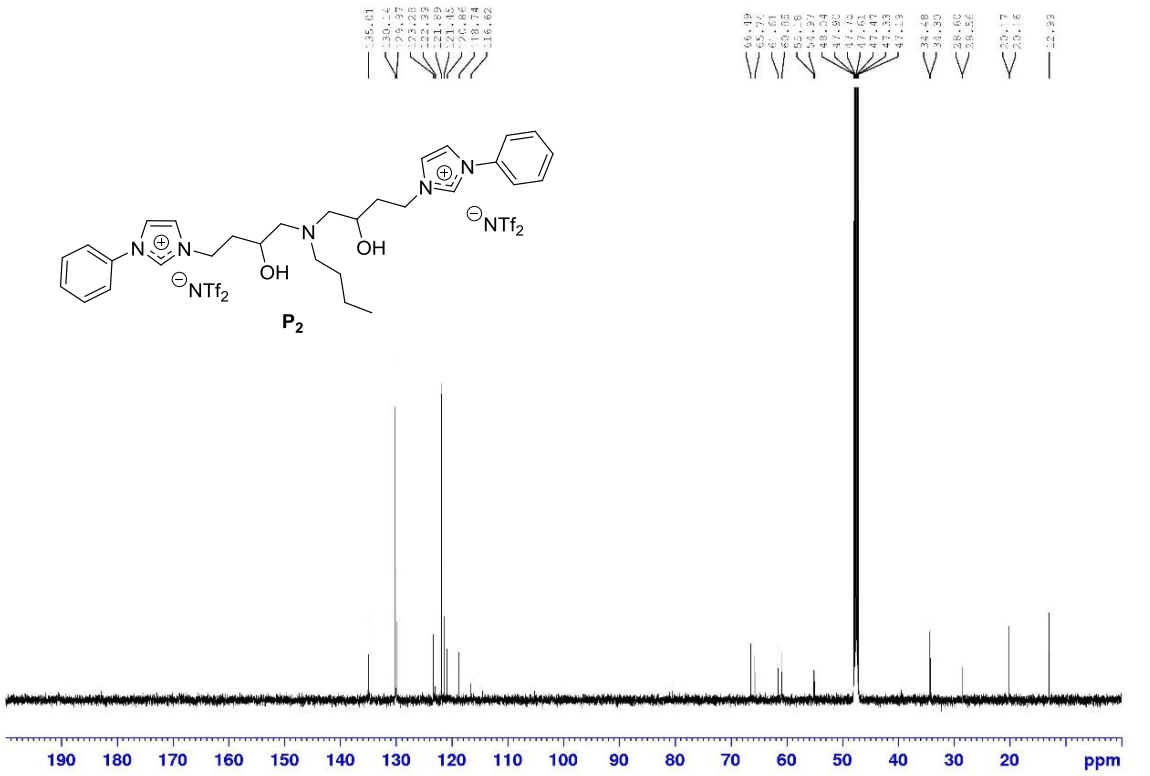


HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{26}N_3O$ $[M]^+$: 288.2076, found: 288.2082.

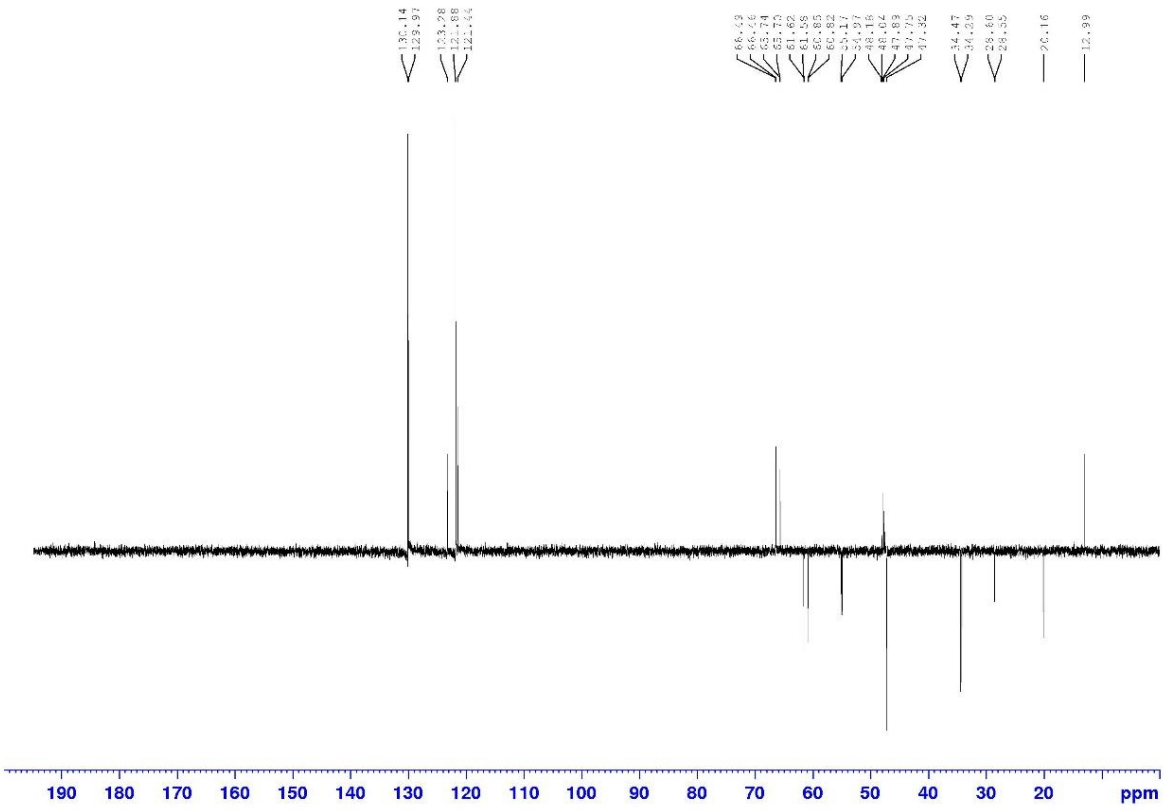


Second protocol : Monoepoxide **7a** (0.3 g, 0.6056 mmol, 1.0 eq.) and butylamine (30 µL, 0.3028 mmol, 0.5 eq.) were stirred without solvent at 40 °C. The reaction kinetics was monitored by ^{1}H NMR to afford product **P_2**. See **Figure 6** in the chapter II of the part II to visualize the evolution of **P_1** and **P_2** as a function of time at 40 °C. ^{1}H NMR (MeOD, 500 MHz) δ 8.05-8.08 (m, 2H, N-CH), 7.83-7.86 (m, 2H, N-CH), 7.68-7.74 (m, 4H, H-ar), 7.59-7.68 (m, 6H, H-ar), 4.43-4.53 (m, 4H, H-1, H-1'), 3.68-3.78 (m, 2H, H-3, H-3'), 2.47-2.66 (m, 6H, H-4, H-4', H-5), 2.11-2.27 (m, 2H, H-2, H-2'), 1.87-1.98 (m, 2H, H-2, H-2'), 1.40-1.50 (m, 2H, H-6), 1.25-1.36 (m, 2H, H-7), 0.88-0.94 (m, 3H, H-8). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 135.0 (C_q), 130.1 (C_{ar}), 130.0 (C_{ar}), 123.3 (N-CH), 121.9 (C_{ar}), 121.4 (N-CH), 120.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 66.5 (C-3, C-3'), 65.7 (C-3, C-3'), 61.6 (C-4, C-4'), 60.9 (C-4, C-4'), 55.2 (C-5), 55.0 (C-5), 47.2 (C-1, C-1'), 34.5 (C-2, C-2'), 34.3 (C-2, C-2'), 28.6 (C-6), 20.2 (C-7), 13.0 (C-8).^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -80.6. IR (neat) cm^{-1} 3148, 3108, 2961, 1554, 1497, 1347, 1328, 1178, 1132, 1051. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{30}H_{41}N_5O_2$ $[M]^{2+}$: 251.6630, found: 251.6631.

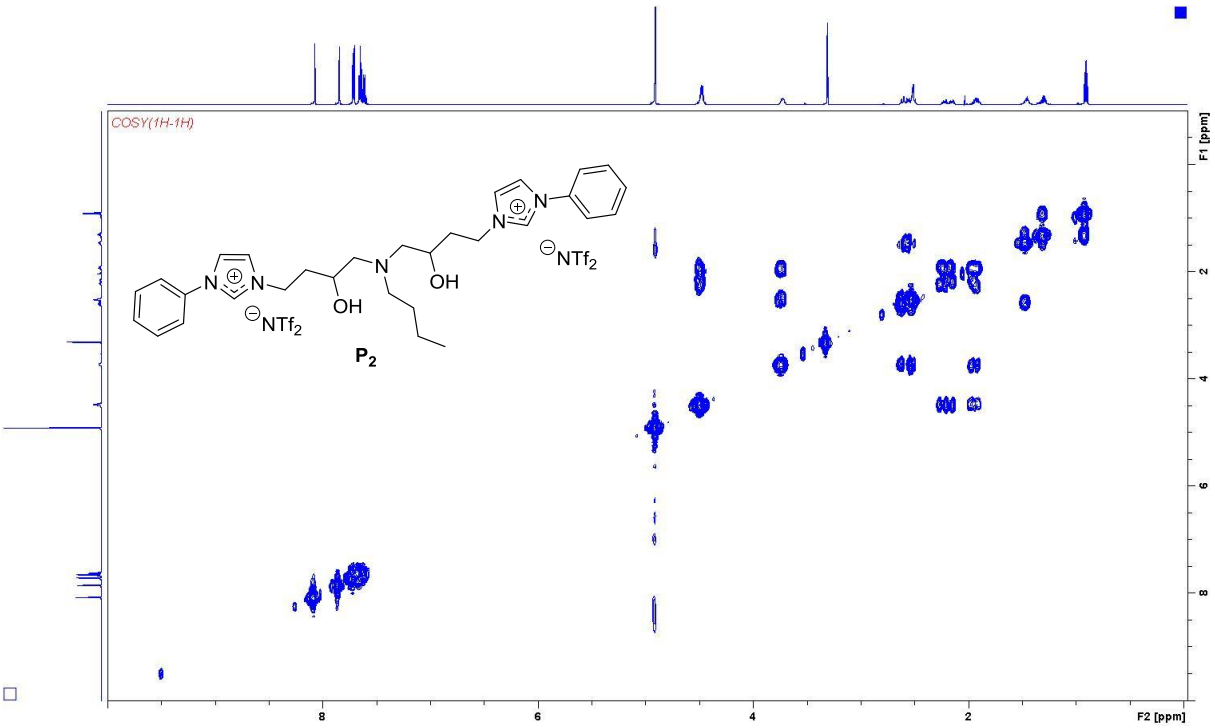


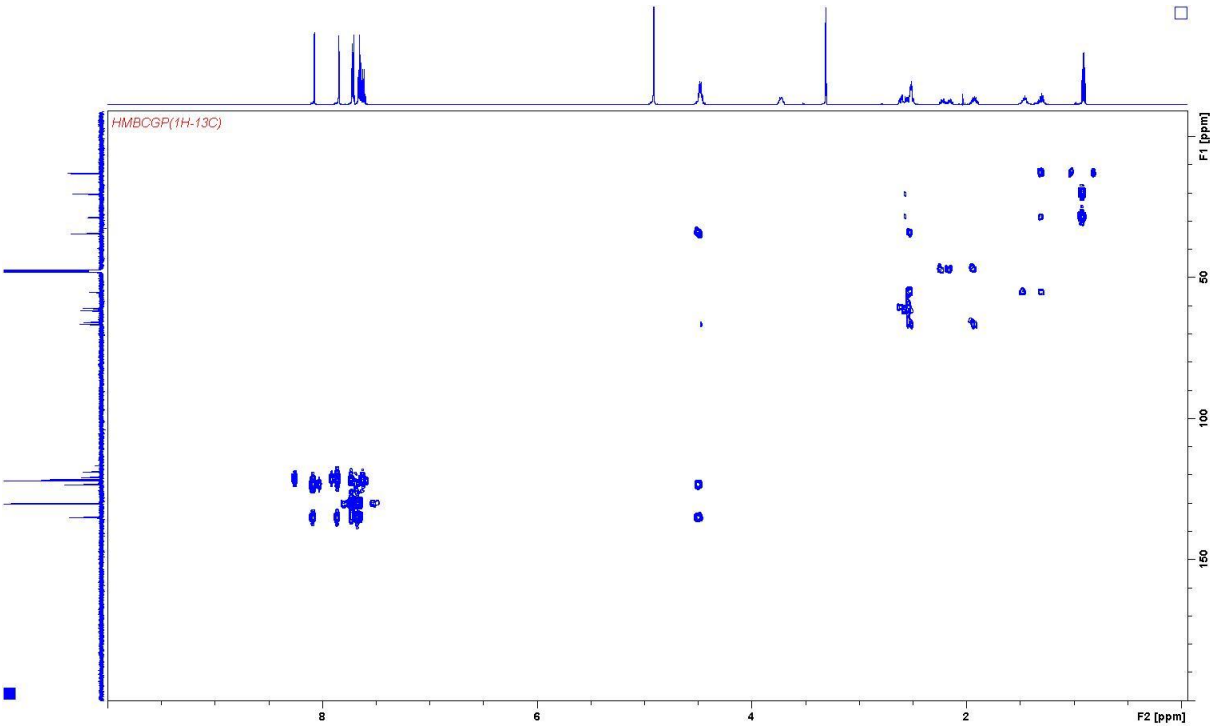


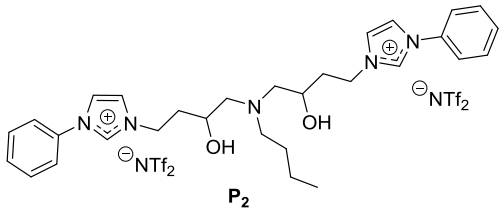
N
N
N
N
OH
OH
NTf2
NTf2
P2
190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 ppm



190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 ppm

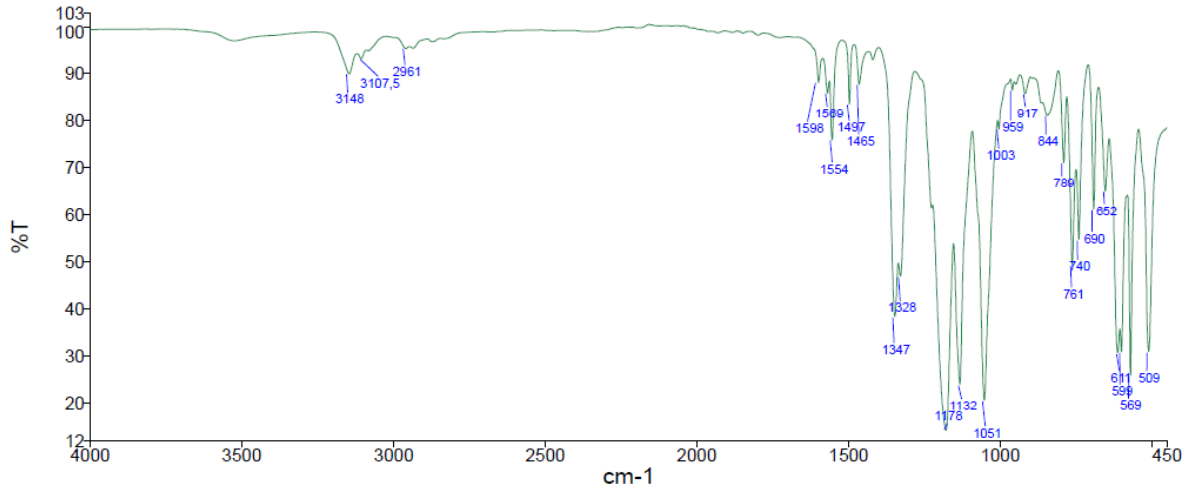

COSY(1H-1H)
F1 [ppm]
F2 [ppm]
2
4
6
8
OH
OH
NTf2
NTf2
P2


HMBCGP(1H-13C)
F1 [ppm]
F2 [ppm]
50
100
150
2
4
6
8

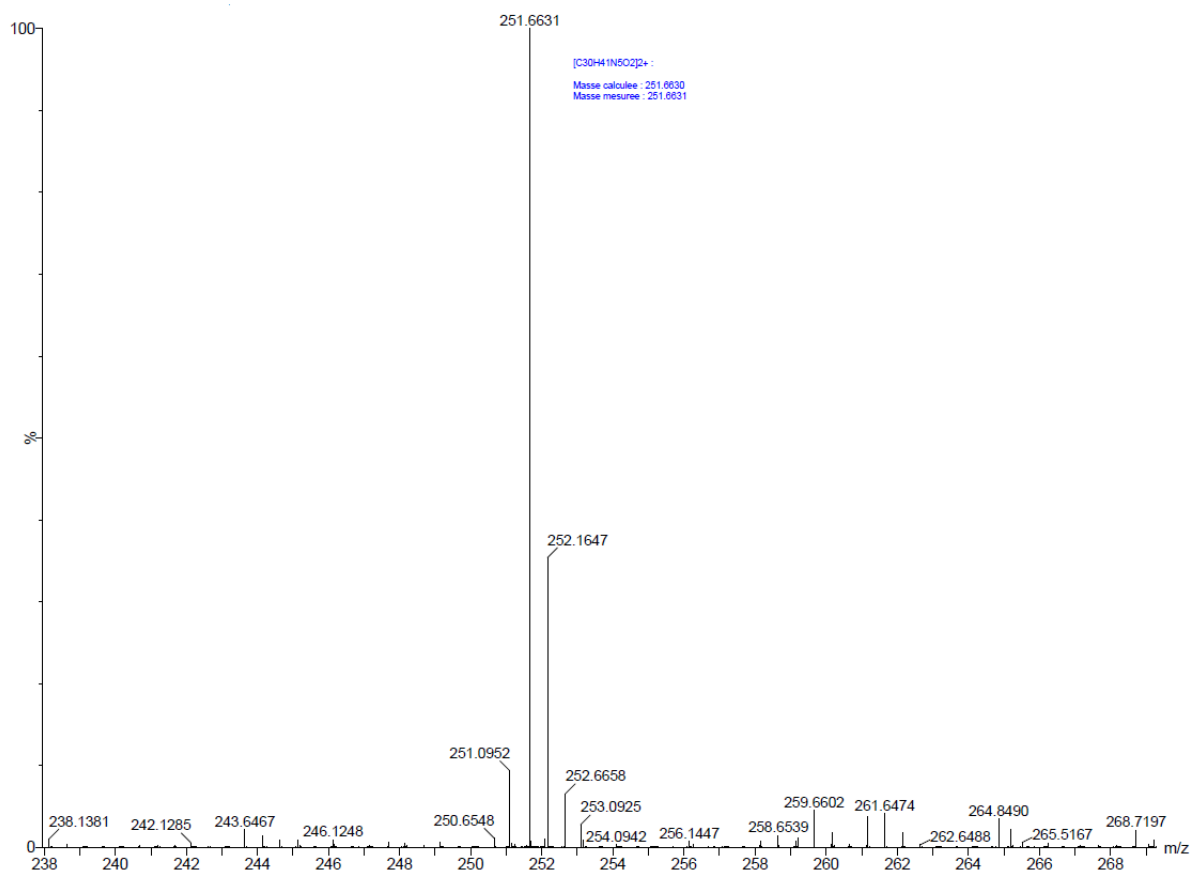


P$_2$

IR spectrum of **P$_2$** :



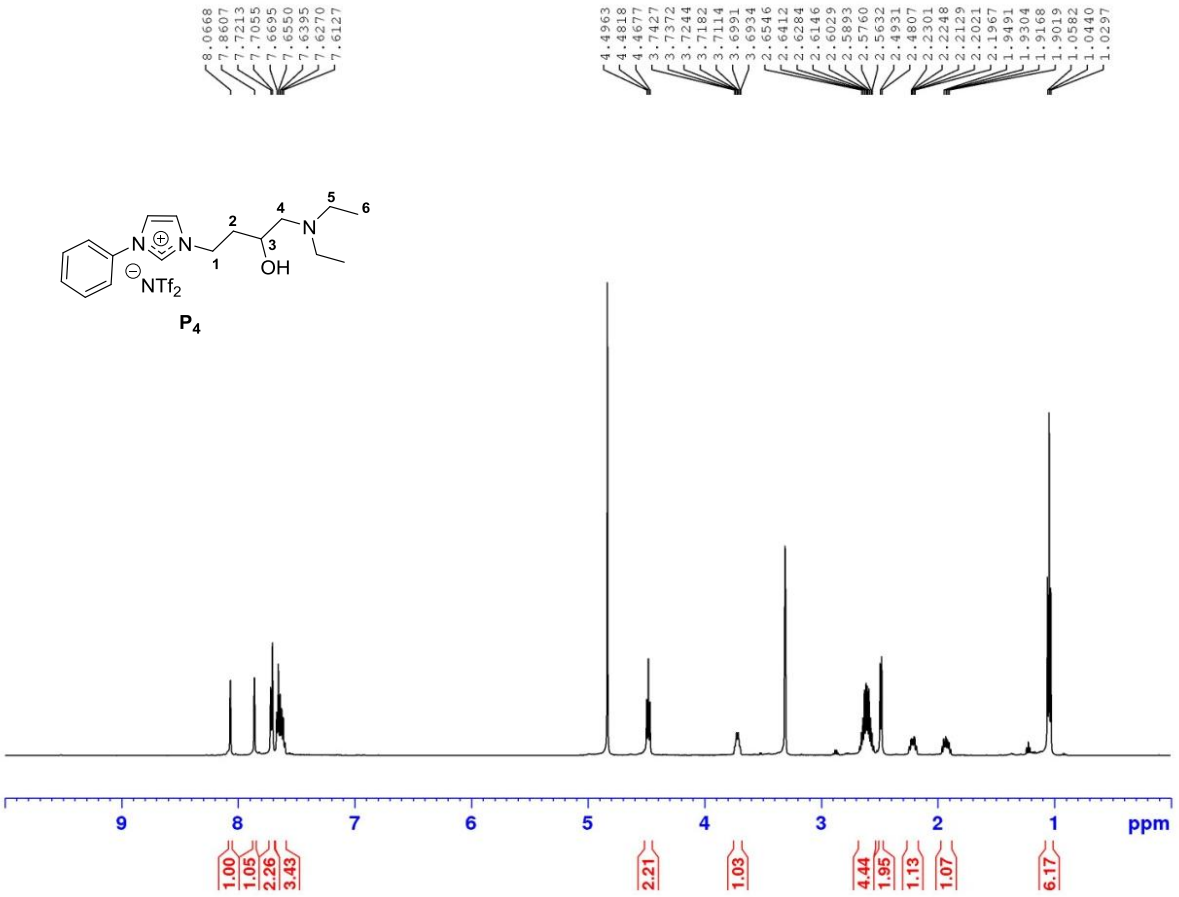
HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{30}H_{41}N_5O_2$ $[M]^{2+}$: 251.6630, found: 251.6631.



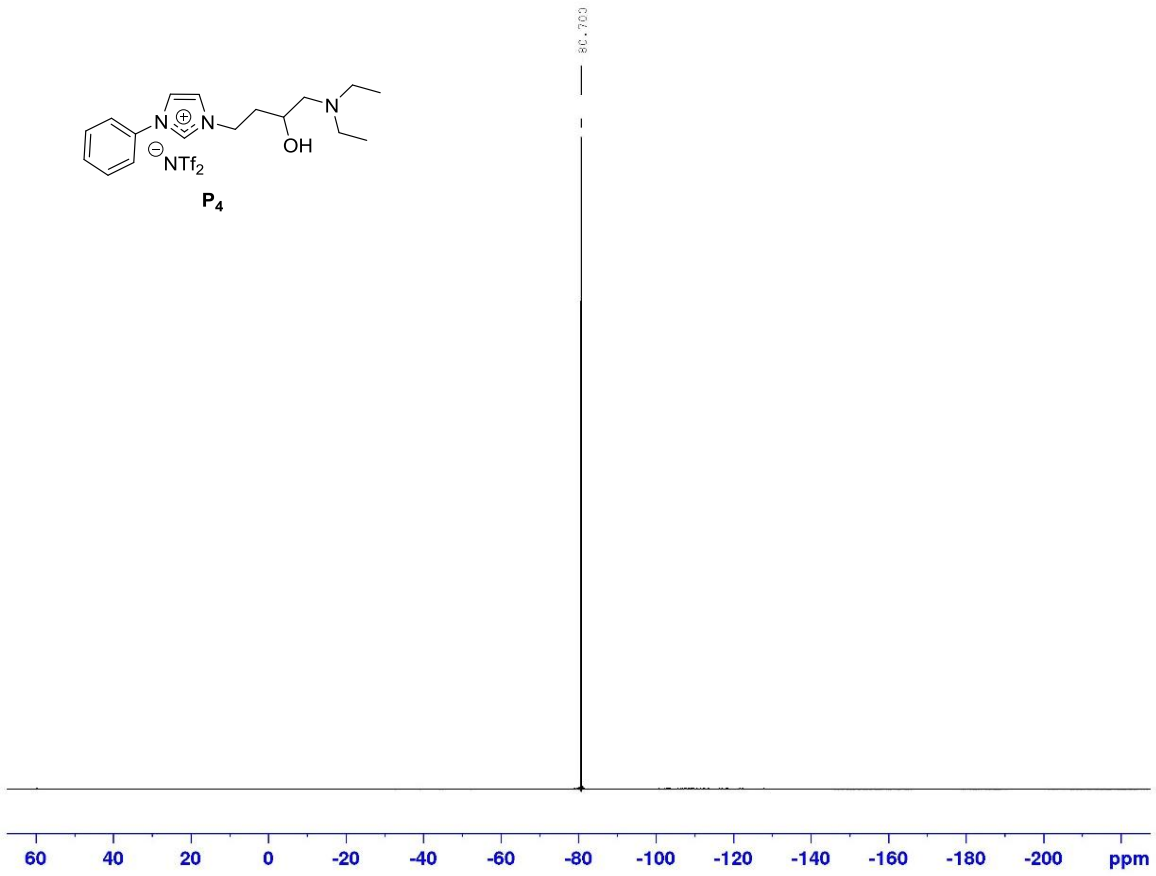
3.2. Ring opening with the diethylamine

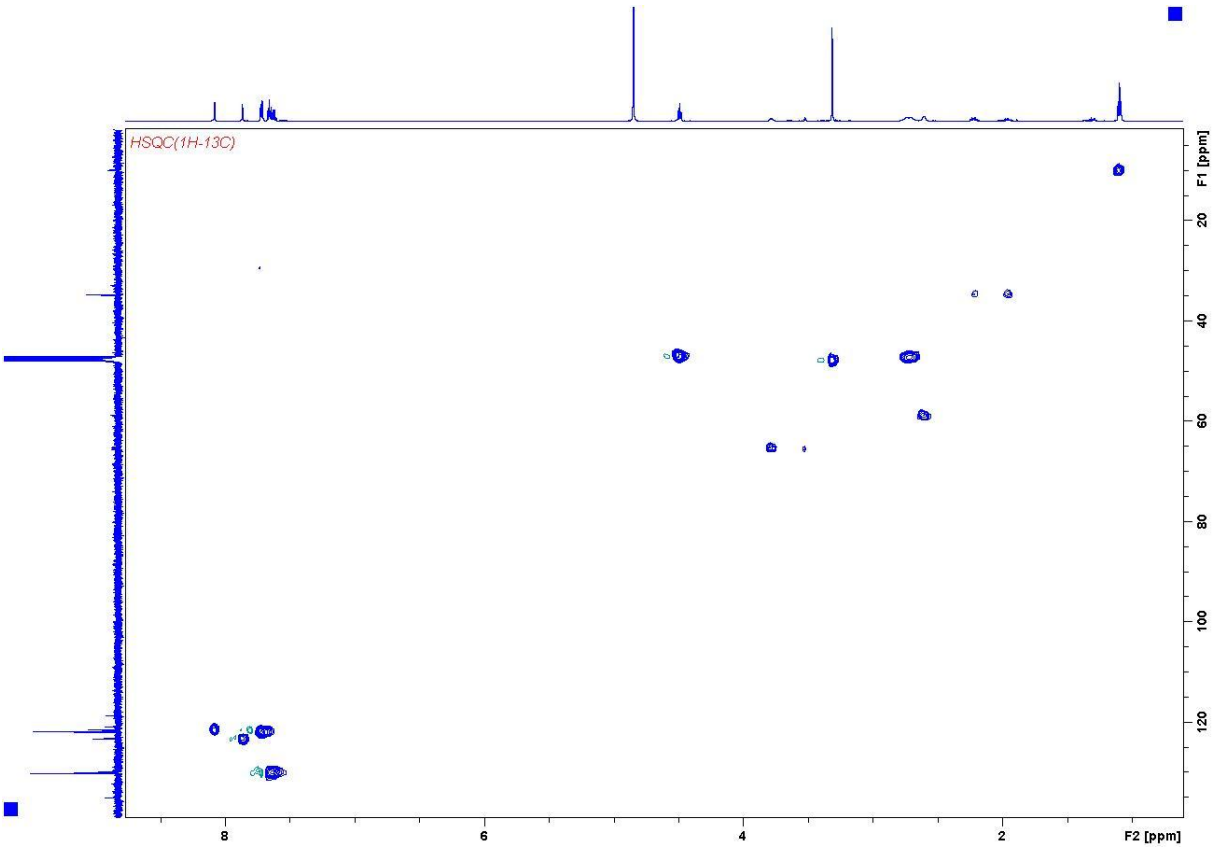
Monoepoxide **7a** (0.1 g, 0.2019 mmol, 1.0 eq.) and diethylamine (21 µL, 0.2 mmol) were stirred without solvent. The reaction kinetics was monitored by ^{1}H NMR at 40 °C for 12 h until the complete consumption of the monoepoxide and the formation of the product **P_4**.

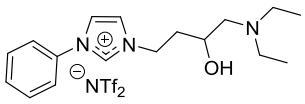
^{1}H NMR (MeOD, 500 MHz) δ 8.05-8.09 (m,1H, N-CH), 7.84-7.88 (m, 1H, N-CH), 7.68-7.74 (m, 2H, H-ar), 7.59-7.69 (m, 3H, H-ar), 4.48 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 3.68-3.76 (m, 1H, H-3), 2.53-2.68 (m, 4H, H-5), 2.49 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H, H-4), 2.17-2.25 (m, 1H, H-2), 1.88-1.98 (m, 1H, H-2), 1.04 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H, H-6). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 136.4 (C_q), 131.5 (C_{ar}), 131.4 (C_{ar}), 124.7 (N-CH), 123.3 (C_{ar}), 122.9 (N-CH), 121.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 66.7 (C-3), 60.3 (C-4), 48.3 (2C, C-1, C-5), 36.2 (C-2), 11.3 (C-6). ^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ -80.7. IR (neat) cm^{-1} 3147, 3108, 2974, 2827, 1553, 1347, 1329, 1179, 1133, 1052. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{26}N_3O$ $[M]^+$: 288.2078, found: 288.2076.



P$_4$

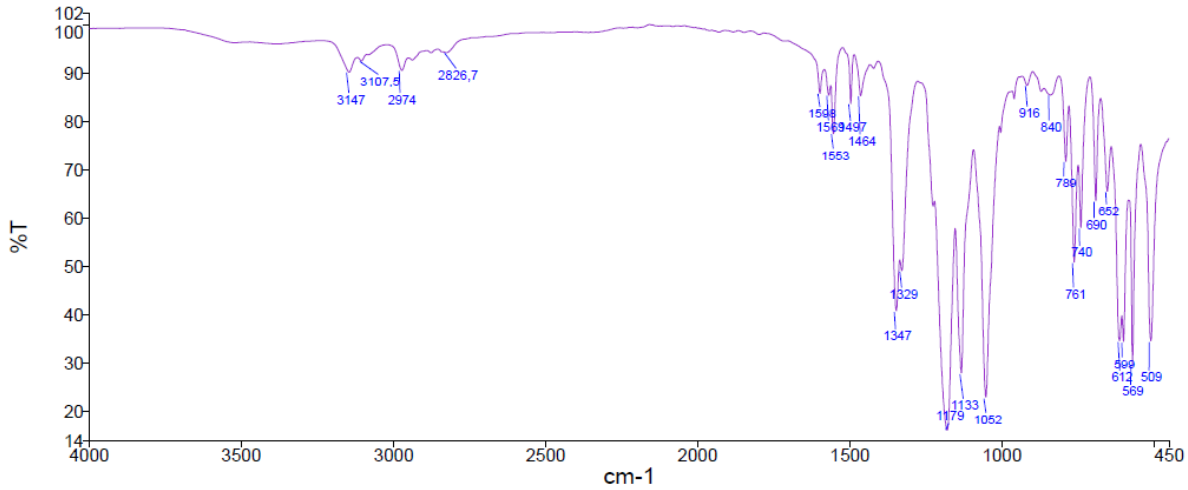

80.703
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
-140
-160
-180
-200
ppm


HSQC(1H-13C)
F1 [ppm]
20
40
60
80
100
120
8
6
4
2
F2 [ppm]

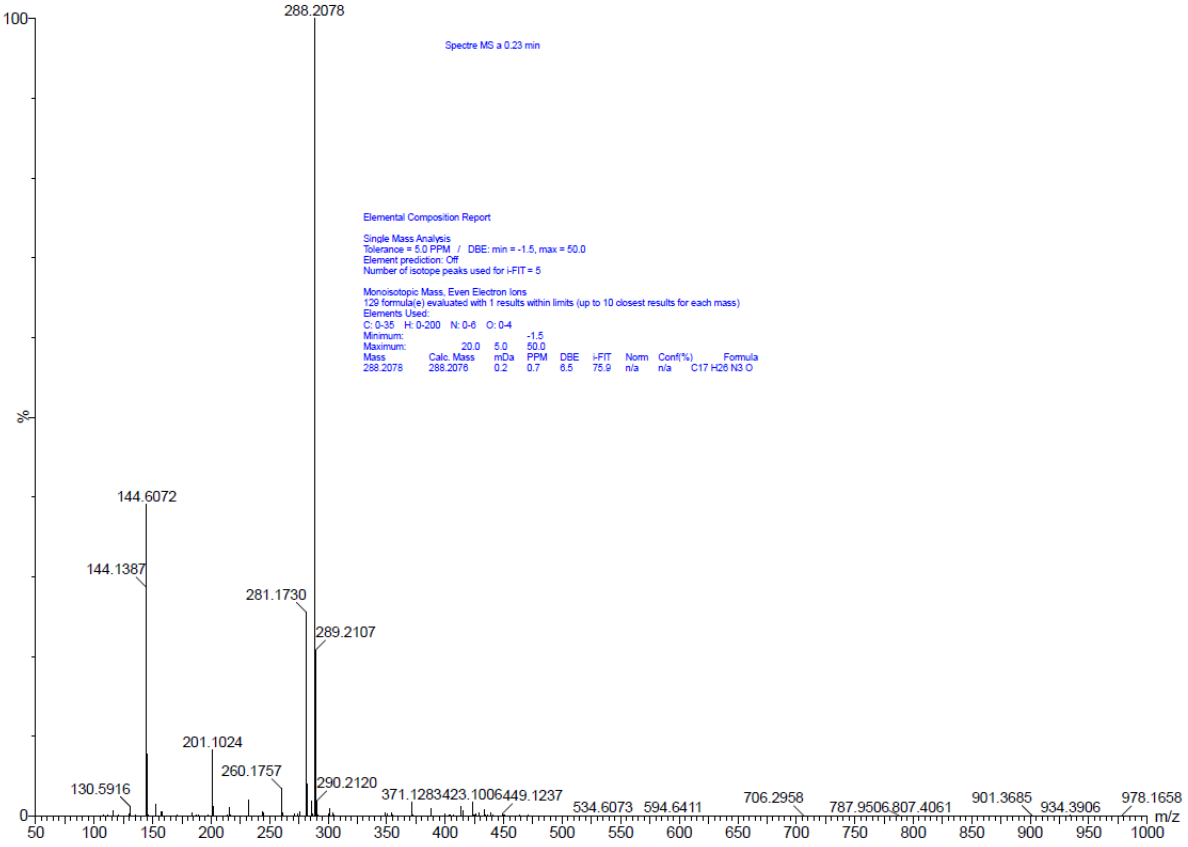


P4

IR spectrum of **P4** :



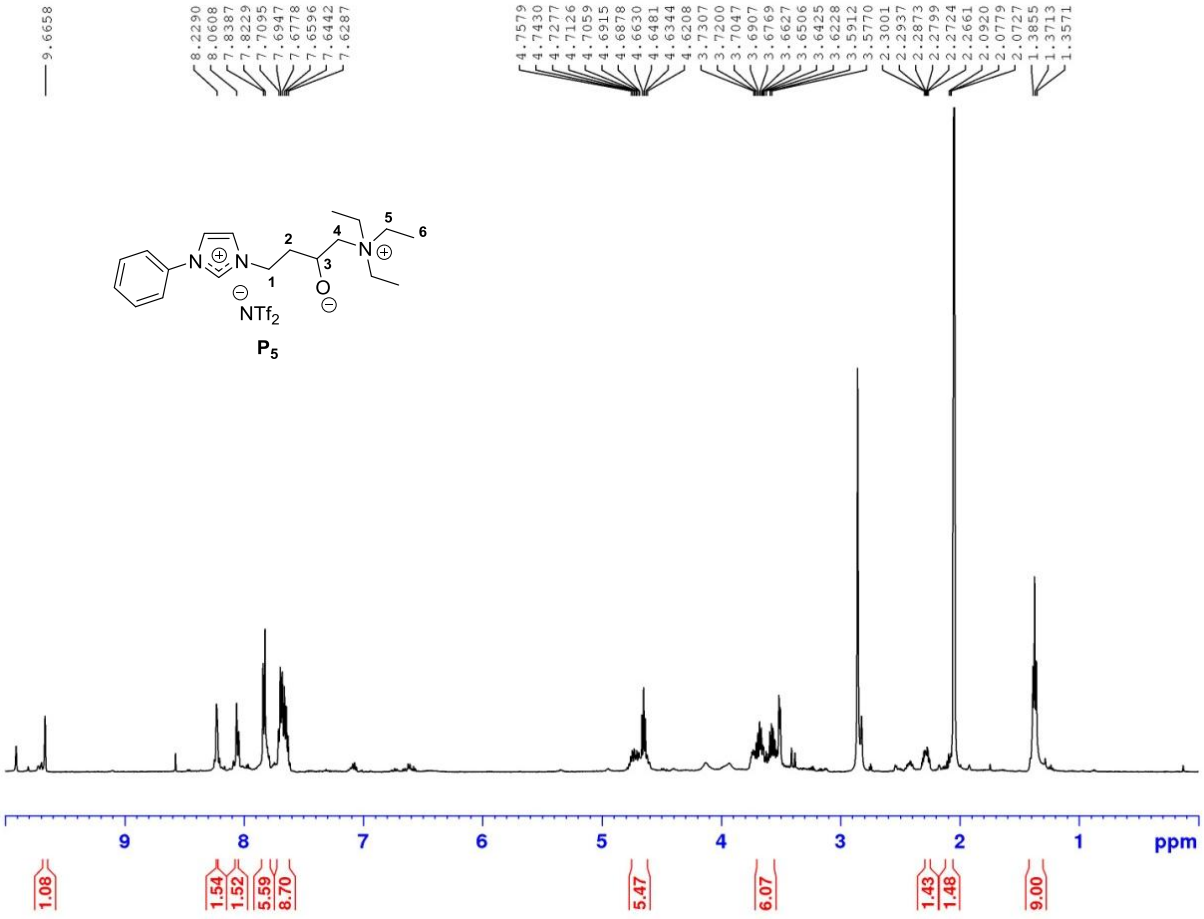
HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{17}H_{26}N_3O$ $[M]^+$: 288.2078, found: 288.2076.



3.3. Ring opening with the triethylamine

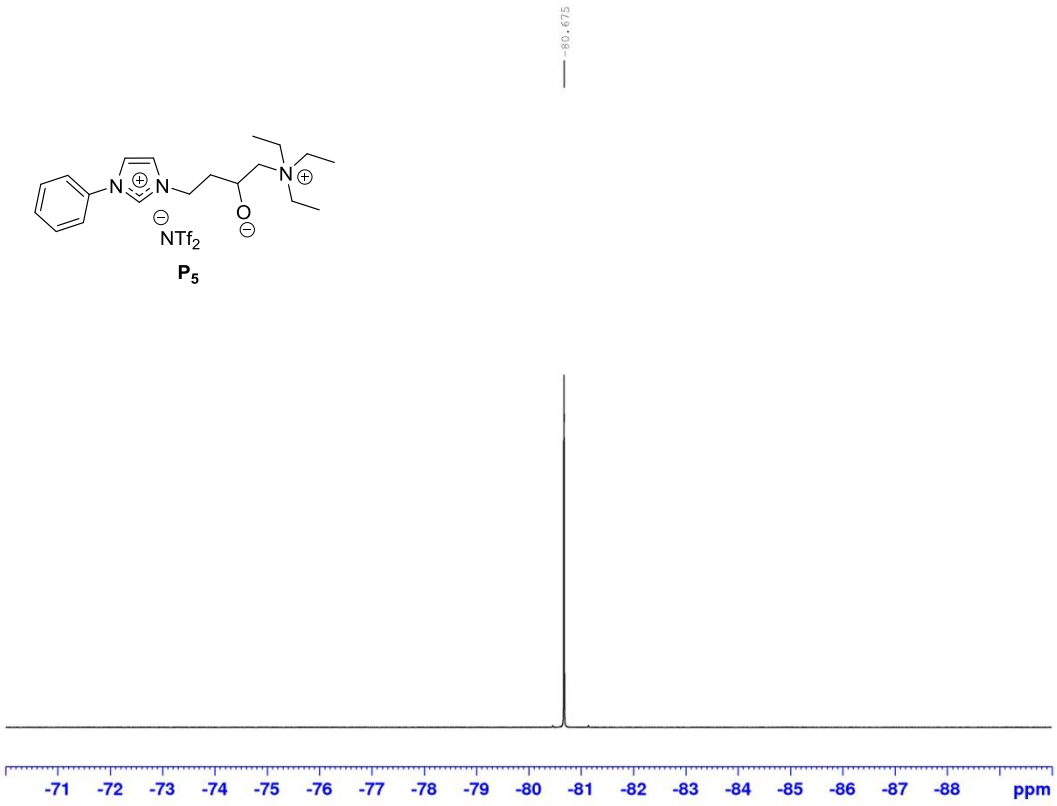
Monoepoxide **7a** (0.1 g, 0.2019 mmol, 1.0 eq.) and triethylamine (288 µL, 0.2019 mmol) were stirred without solvent. The reaction kinetics was monitored by ^{1}H NMR at room temperature for 10 h until the complete consumption of the monoepoxide and the formation of the product **P_5** with some impurities.

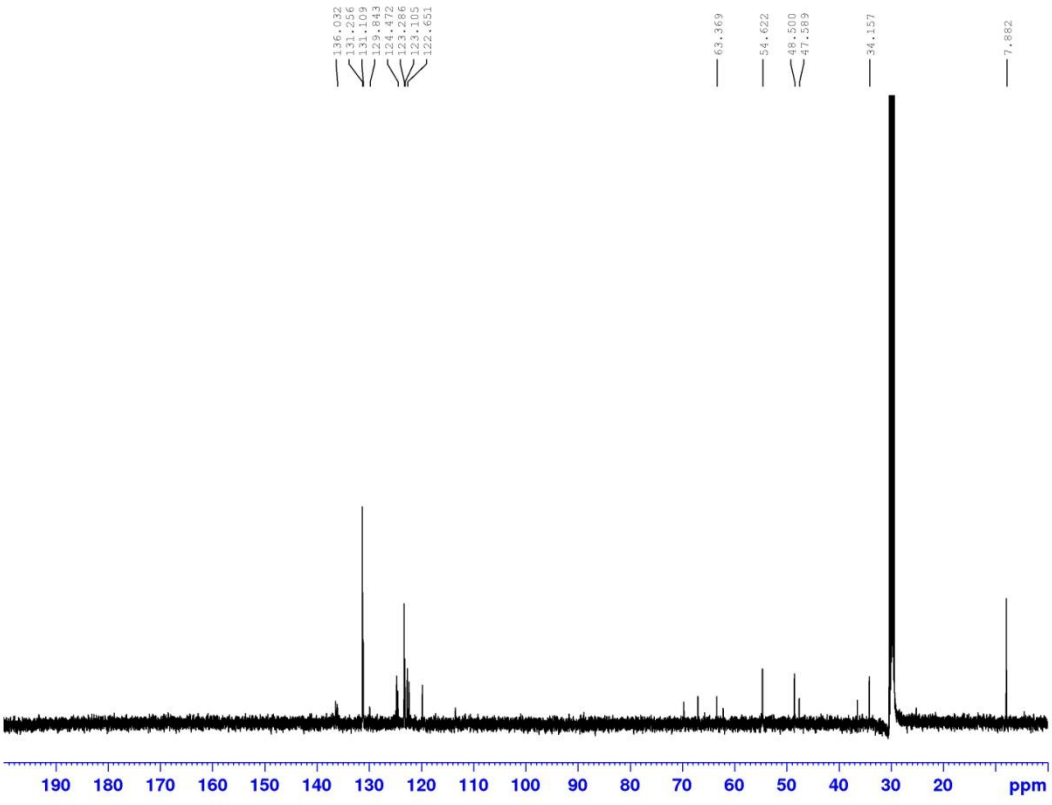
^{1}H NMR (500 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ 9.64-9.69 (m, 1H, N-CH-N), 8.20-8.25 (m, 1H, N-CH), 7.59-7.88 (m, H-ar), 4.58-4.79 (m, 5H, H-3, H-1, H-4), 3.52-3.71 (m, 6H, H-5), 2.24-2.32 (m, 1H, H-2), 2.05-12 (m, 1H, H-2), 1.31-1.42 (t, *J* = 7.07 Hz, 9H, H-6). ^{13}C NMR (126 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ 136.03 (N-CH-N), 131.3 (C_{ar}), 131.1 (C_{ar}), 129.8 (C_q) 124.5 (N-CH), 123.3 (Car), 122.7 (N-CH), 121.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 63.4 (C-3), 54.6 (C-5), 48.5 (C-1), 47.6 (C-4), 34.2 (C-2), 7.88 (C-6). ^{19}F NMR (471 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ -80.7. IR (neat) cm^{-1} 3388, 3148, 3108, 1598, 1554, 1346, 1328, 1179, 1132, 1051. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{19}H_{31}N_3O$ $[M]^{2+}$: 158.6234, found: 158.6239.

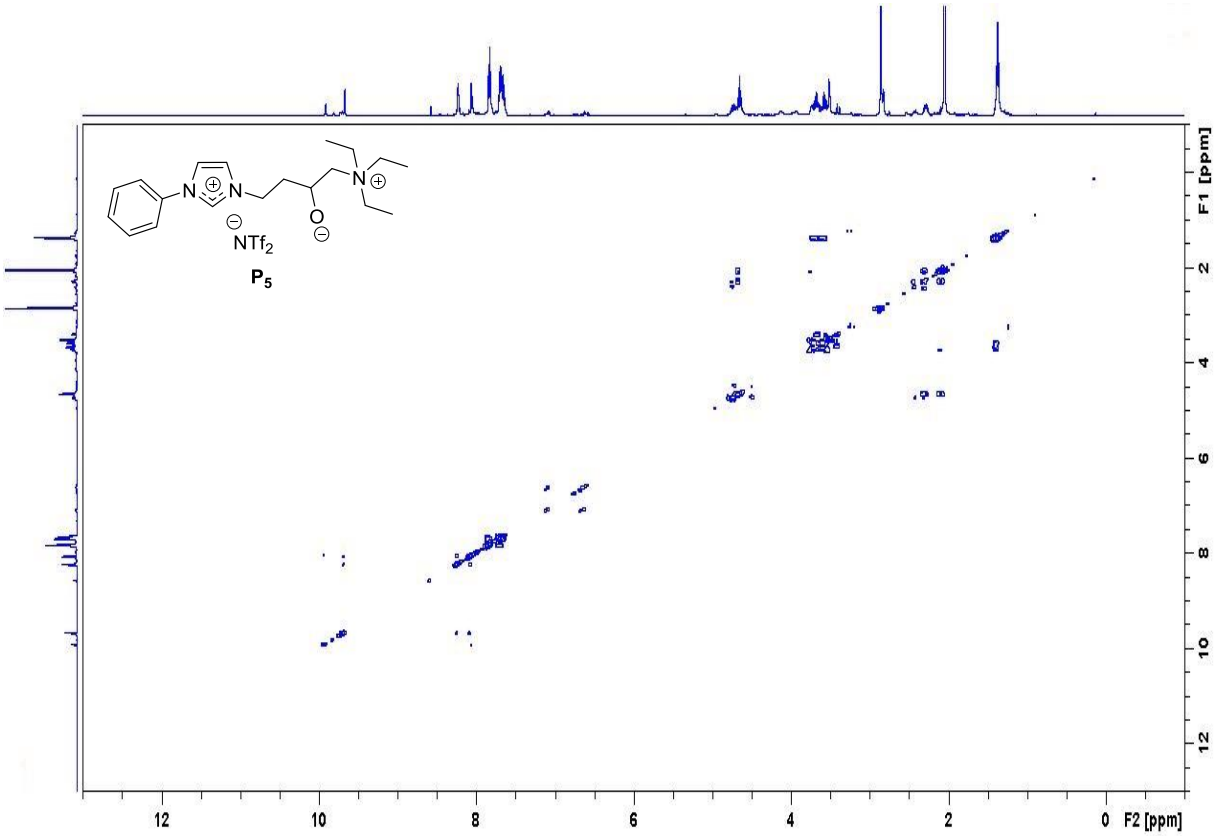


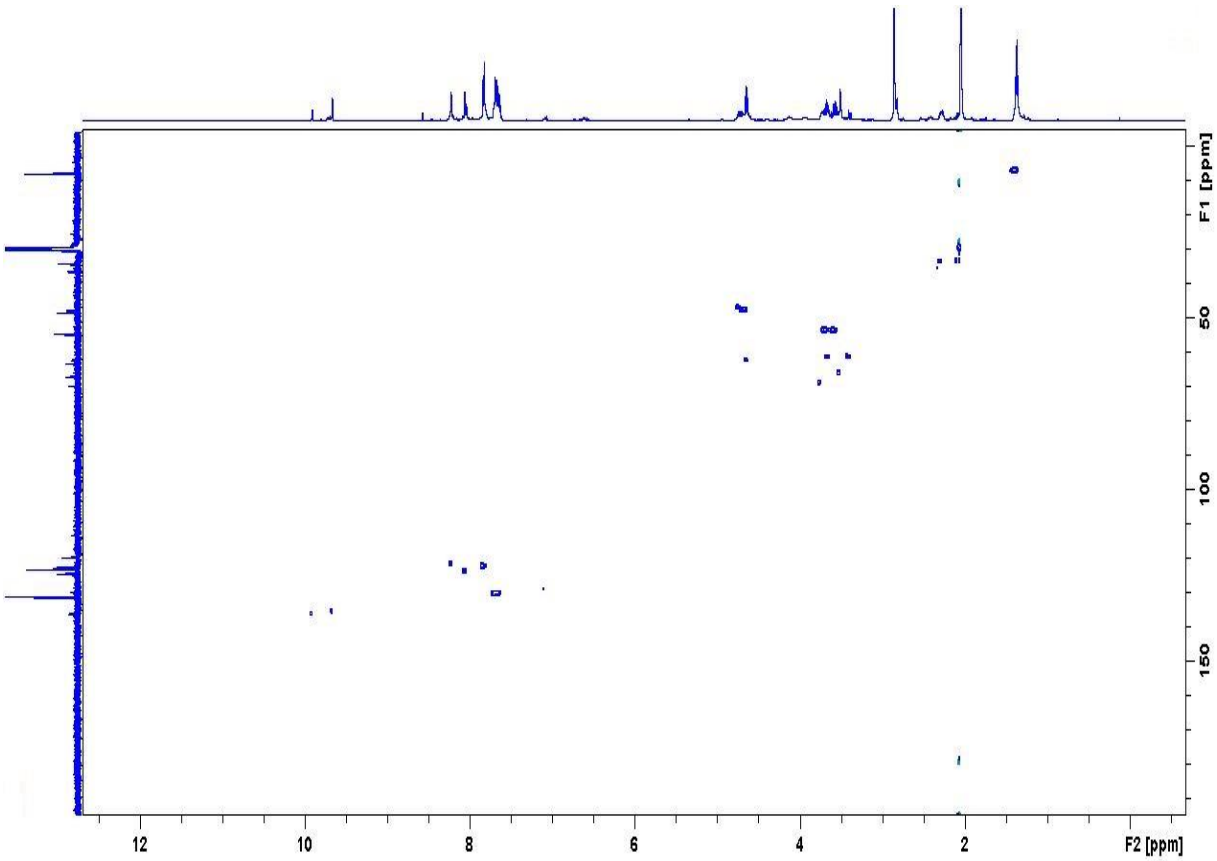
NTf_2

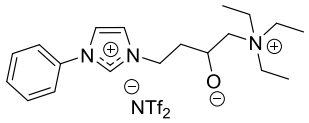
P_5


-80.675
-71 -72 -73 -74 -75 -76 -77 -78 -79 -80 -81 -82 -83 -84 -85 -86 -87 -88 ppm


136.032
131.256
131.109
129.843
124.472
123.286
123.155
122.651
63.369
54.622
48.500
47.589
34.157
7.882
190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 ppm

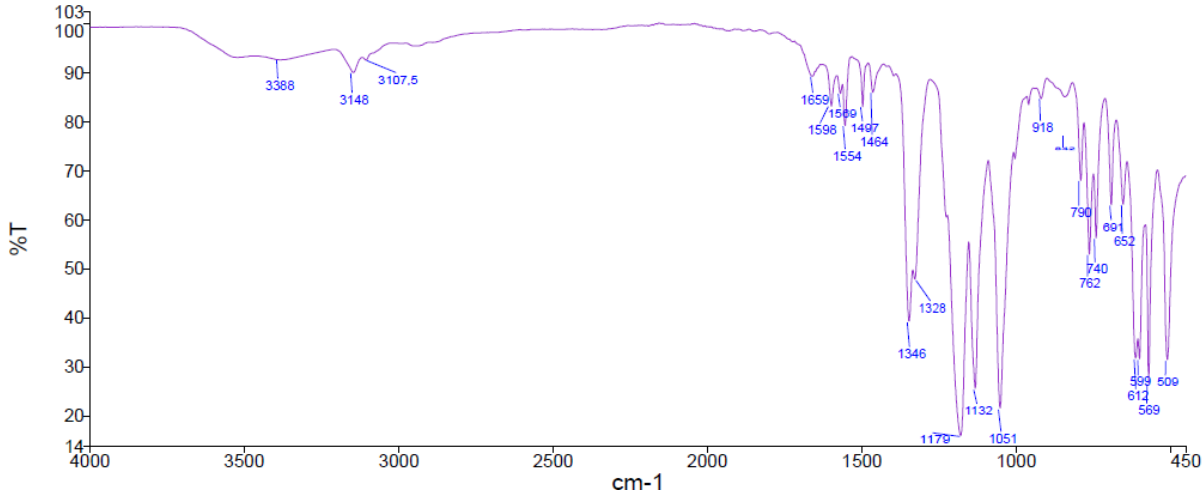

NTf2
P5
F1 [ppm]
F2 [ppm]


F1 [ppm]
F2 [ppm]

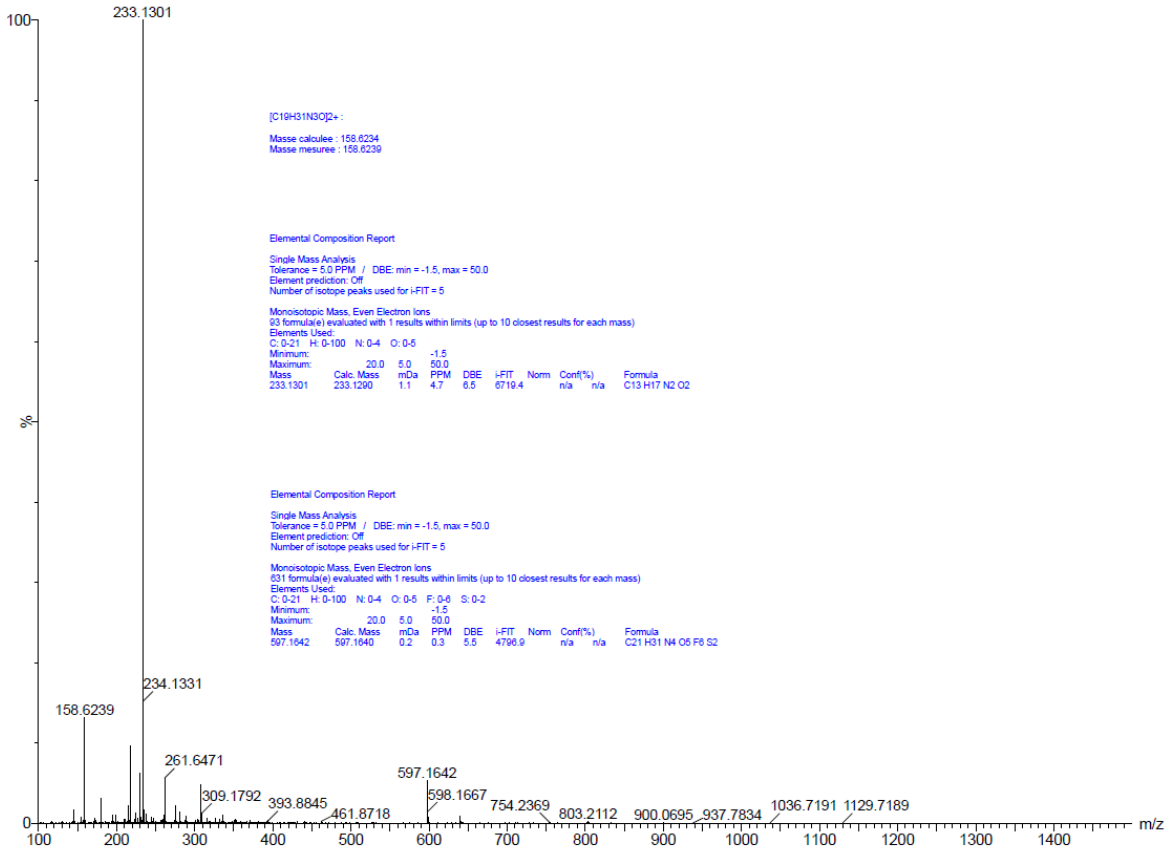


P5

IR spectrum of **P5** :



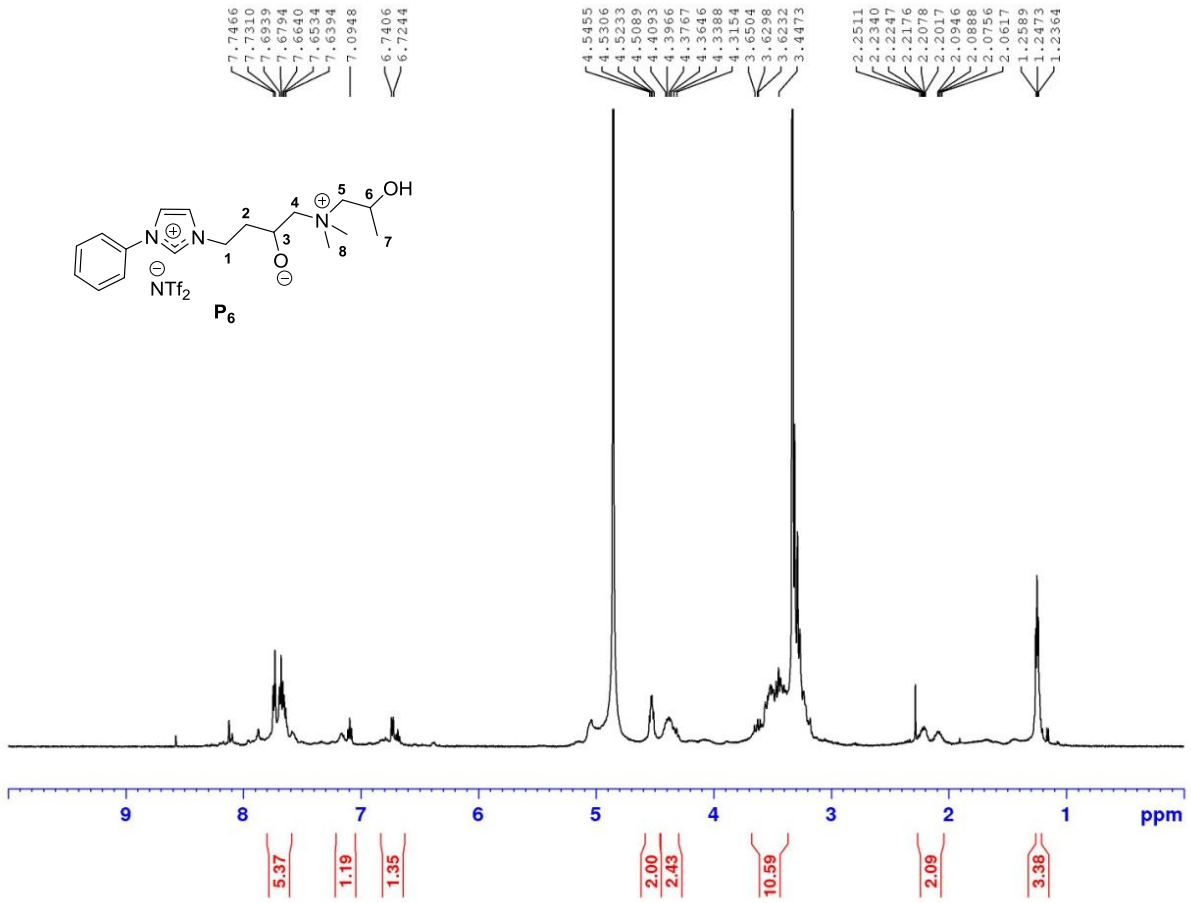
HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{19}H_{31}N_3O$ $[M]^{2+}$: 158.6234, found: 158.6239.



3.4. Ring opening with amino alcohols

First protocol : Monoepoxide (0.1 g, 0.2019 mmol, 1.0 eq.) and *N*,*N*-dimethylisopropanolamine (25 µL, 0.2019 mmol, 1.0 eq.) were stirred without solvent at room temperature. The ring opening reaction was monitored by ^{1}H NMR to afford product **P_6** with traces of impurities. The *N*-methyl group of Dimepranol deshelding during the reaction in accordance with the chemical shift of ammoniums in the literature.[209] See **Figure 13** in the chapter II of the part II.

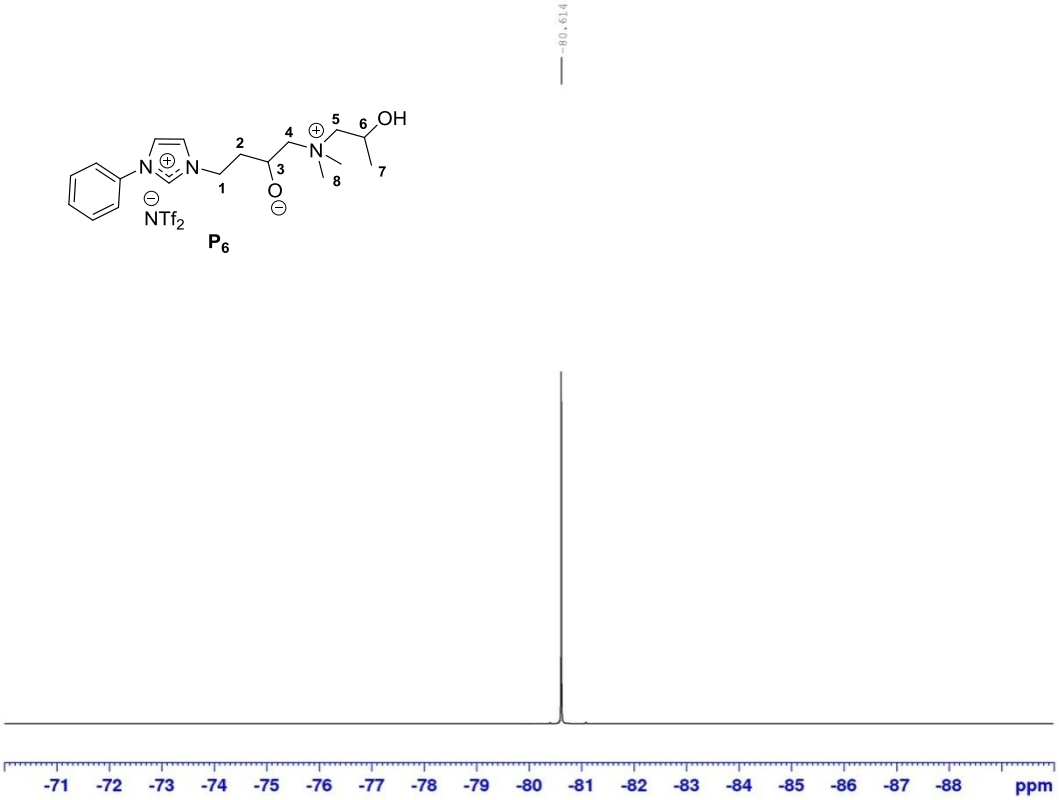
^{1}H NMR (500 MHz, MeOD) δ 7.57-7.79 (m, 5H, H-ar), 7.05-7.14 (m, 1H, N-CH), 6.70-6.73 (m, 1H, N-CH), 4.47-4.61 (m, 2H, H-1), 4.28-4.46 (m, 2H, H-3, H-6), 3.32-3.69 (m, 10H, H-4, H-5, H-8), 2.01-2.26 (m, 2H, H-2), 1.18-1.32 (m, 3H, H-7). ^{13}C NMR (126 MHz, MeOD) δ 130.2 (C_{ar}), 130.1 (C_{ar}), 128.8 (N-CH), 121.94 (C_{ar}), 121.1 (C_q), 121.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 115.3 (N-CH), 70.5 (C-5), 69.2 (C-4), 63.6 (C-3), 62.2 (C-6), 52.2 (C-8). ^{19}F NMR (471 MHz, MeOD) δ -80.6. IR (neat) cm^{-1} 3384, 3149, 2981, 1657, 1598, 1497, 1346, 1182, 1132, 1052. HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{18}H_{29}N_3O_2$ $[M]^{2+}$: 159.6130, found: 159.6126.

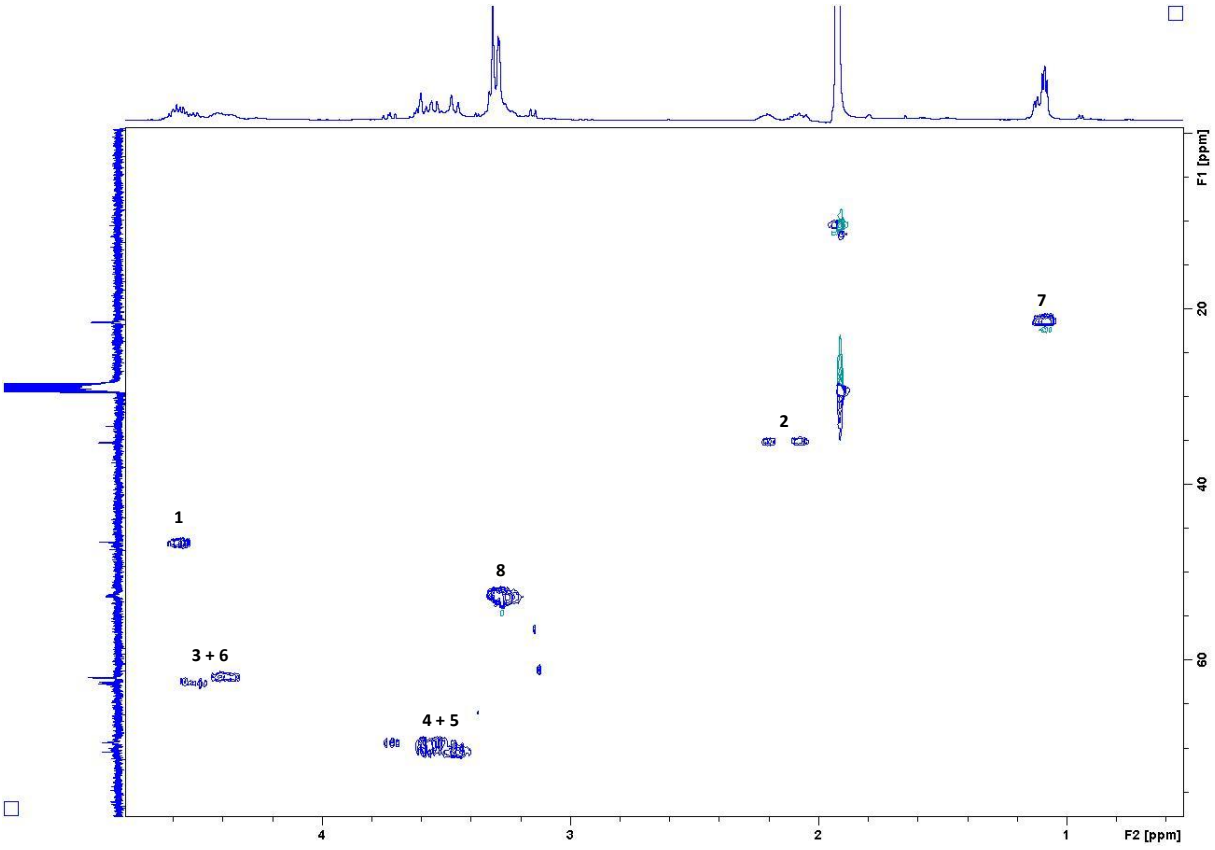


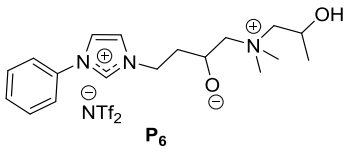
[209] Muhizi, T. Synthesis and Evaluation of the Antimicrobial Activity of Dodecyl Trimethyl Ammonium and N-(N, N-Dimethylamino) Propyl Glucosylamine. *Orient. J. Chem.* **2014**, *30*, 687-694. DOI: 10.13005/ojc/300239. (b) Kreke, P. J.; Magid, L. J.; Gee, J. C. ^{1}H and ^{13}C NMR Studies of Mixed Counterion, Cetyltrimethylammonium Bromide/Cetyltrimethylammonium Dichlorobenzoate, Surfactant Solutions: The Intercalation of Aromatic Counterions. *Langmuir* **1996**, *12*, 699-705. **DOI:** 10.1021/la9509662. (c) Yu, J.-S.; Wu, F.-G.; Zhou, Y.; Zheng, Y.-Z.; Yu, Z.-W. Selective recognition induced nanostructures in a cucurbit[7]uril-based host-guest system: micelles, nanorods, and nanosheets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8506-8510. DOI: 10.1039/c2cp40629b.

OH
1
2
3
4
5
6
7
8
NTf2

P_6

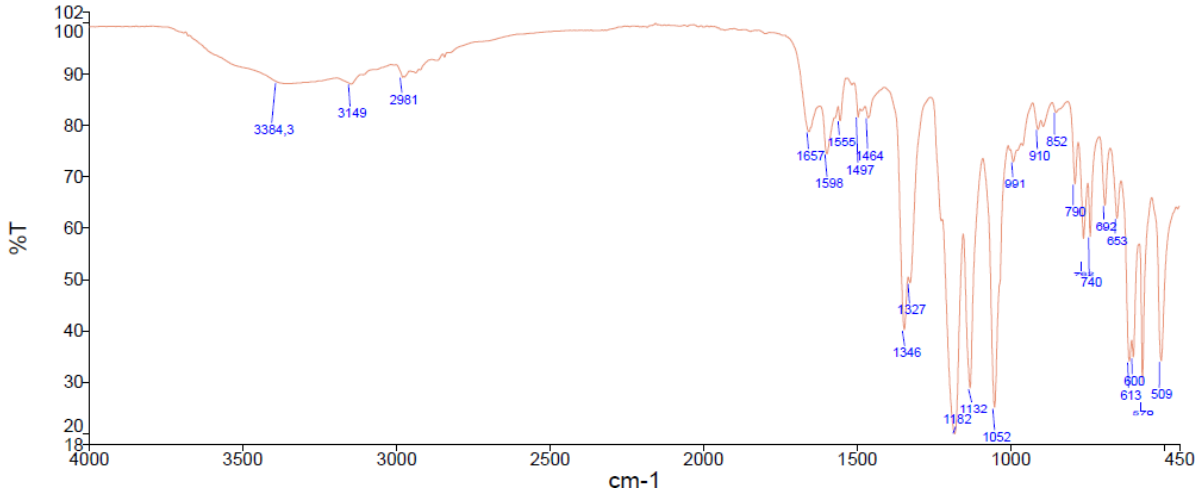

-80.614
-71 -72 -73 -74 -75 -76 -77 -78 -79 -80 -81 -82 -83 -84 -85 -86 -87 -88 ppm


F1 [ppm]
20
40
60
7
2
1
8
3 + 6
4 + 5
4
3
2
1
F2 [ppm]

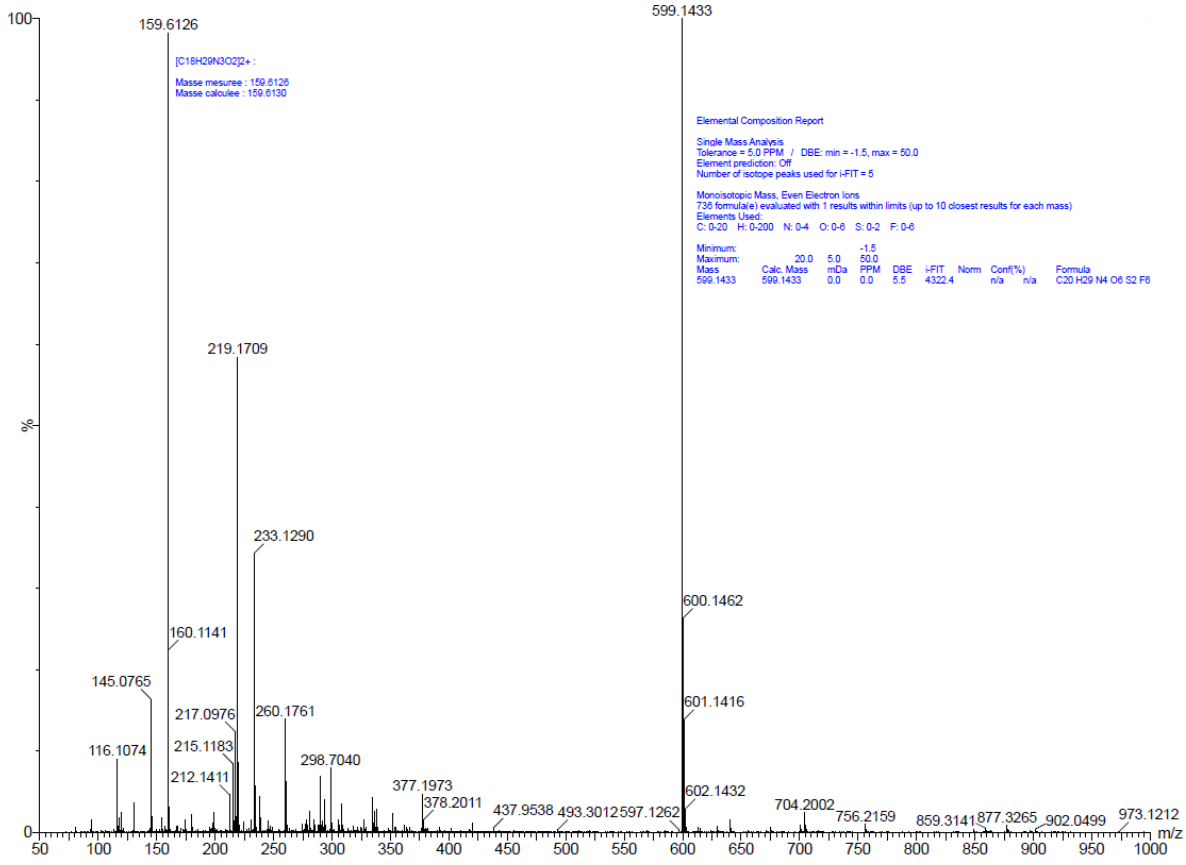


P6

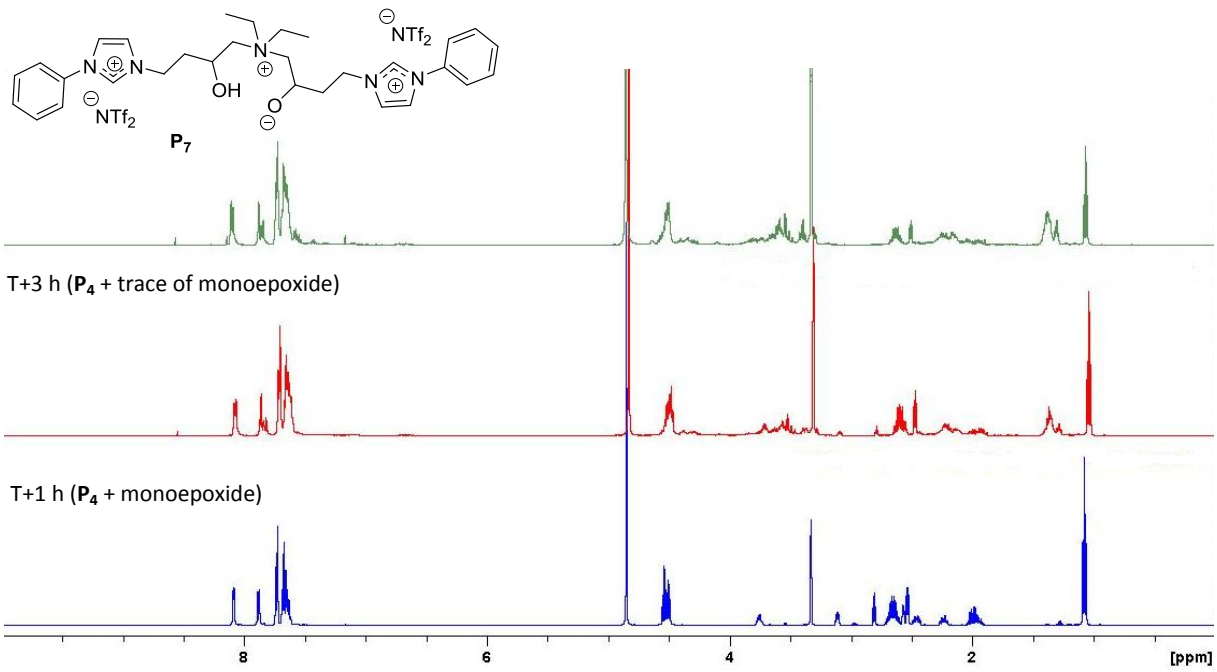
IR spectrum of **P6** :



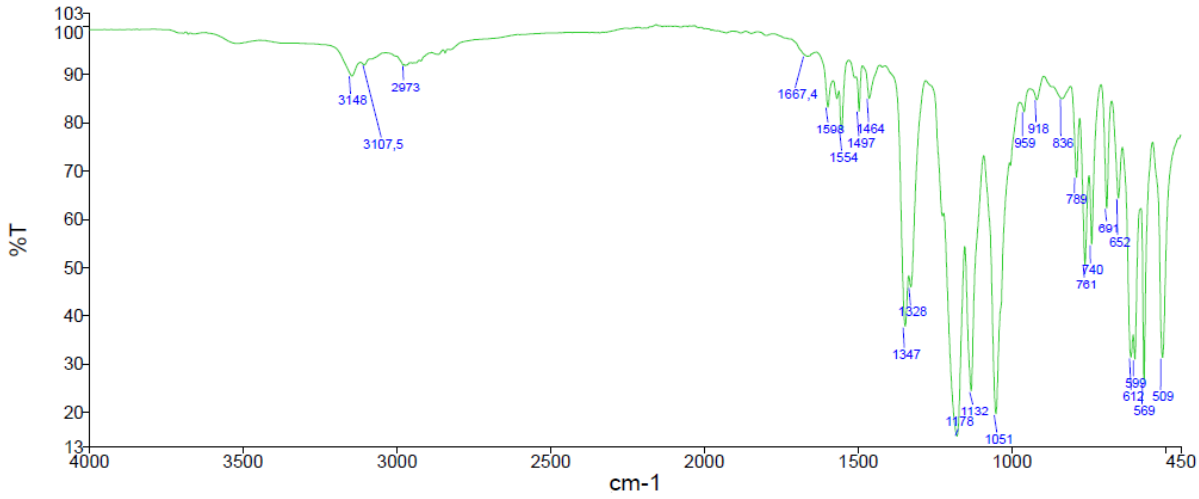
HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{18}H_{29}N_3O_2$ $[M]^{2+}$: 159.6130, found: 159.6126.



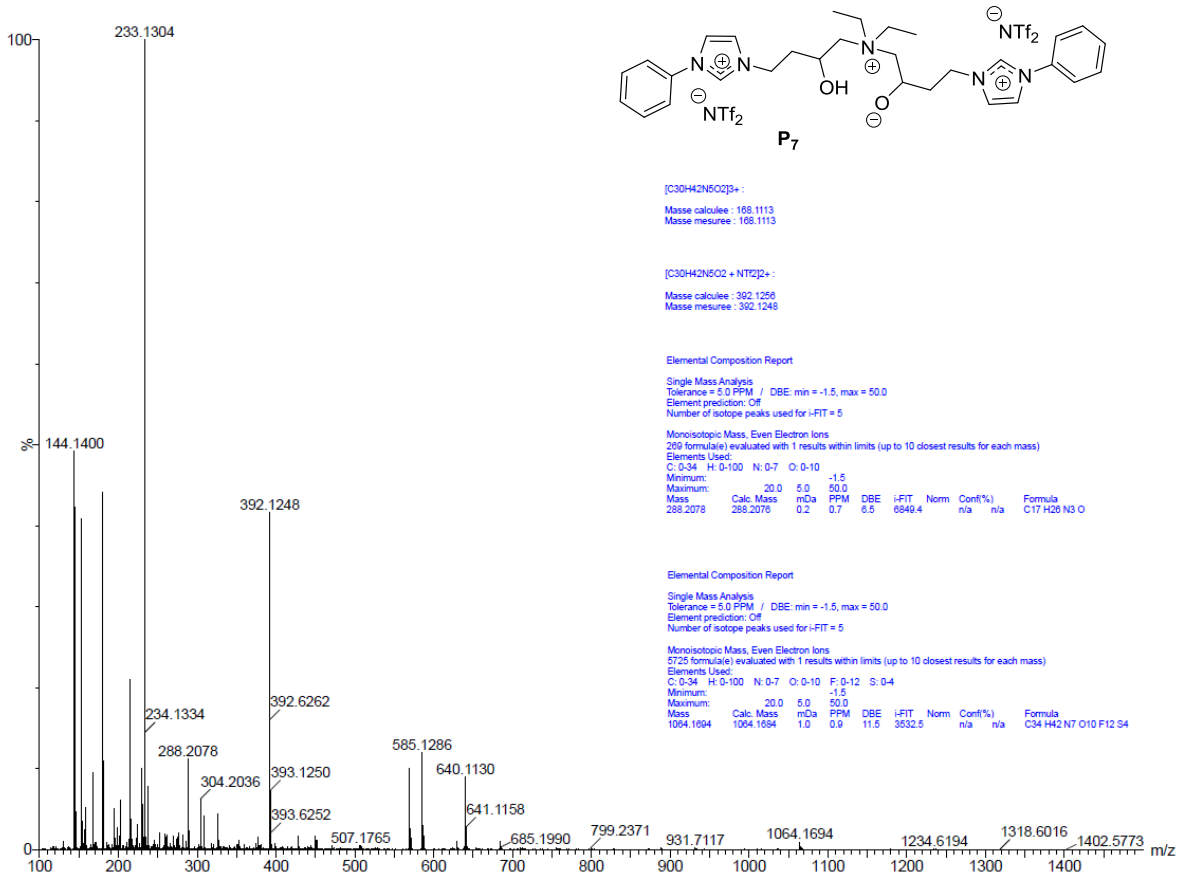
Second protocol : Monoepoxide **7a** (0.2 g, 0.40 mmol, 1.0 eq.) and diéthylamine (42 µL, 0.40 mmol, 1.0 eq.) were stirred without solvent at 40 °C for 12h. After complete formation of the product $\mathbf{P_4}$, monoepoxide **7a** (0.2 g, 0.40 mmol, 1.0 eq.) was added to afford the product $\mathbf{P_7}$ with impurities.

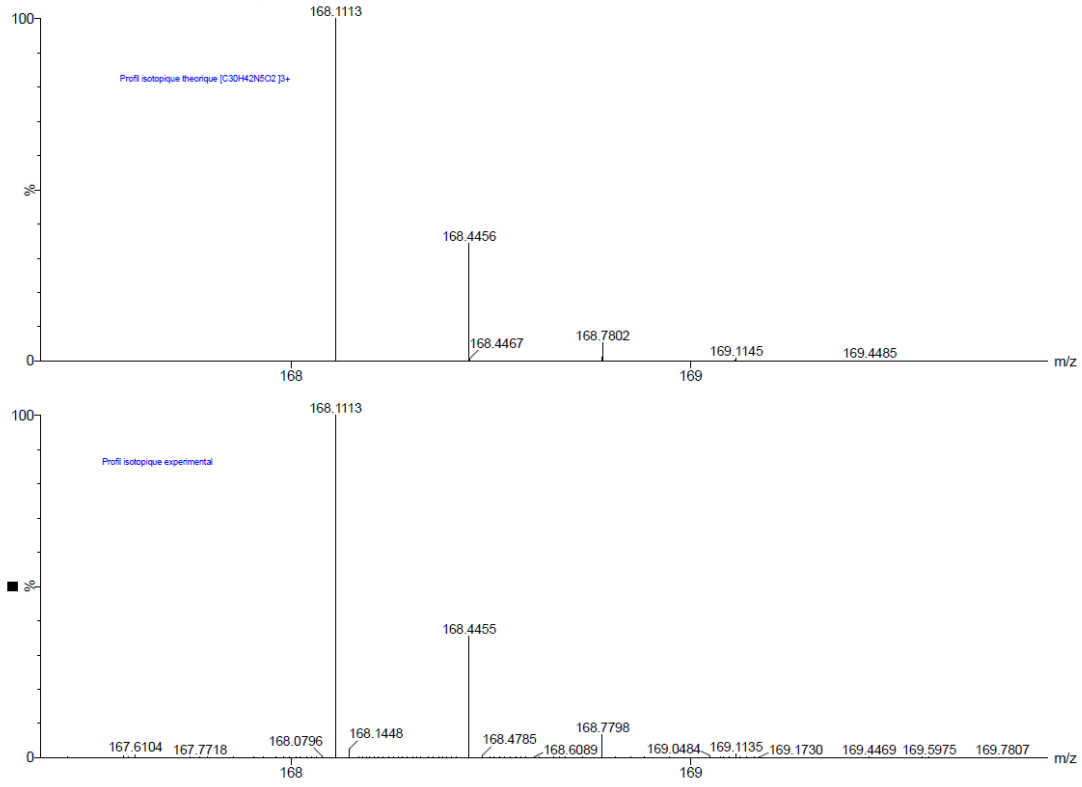


IR spectrum of $\mathbf{P_7}$:



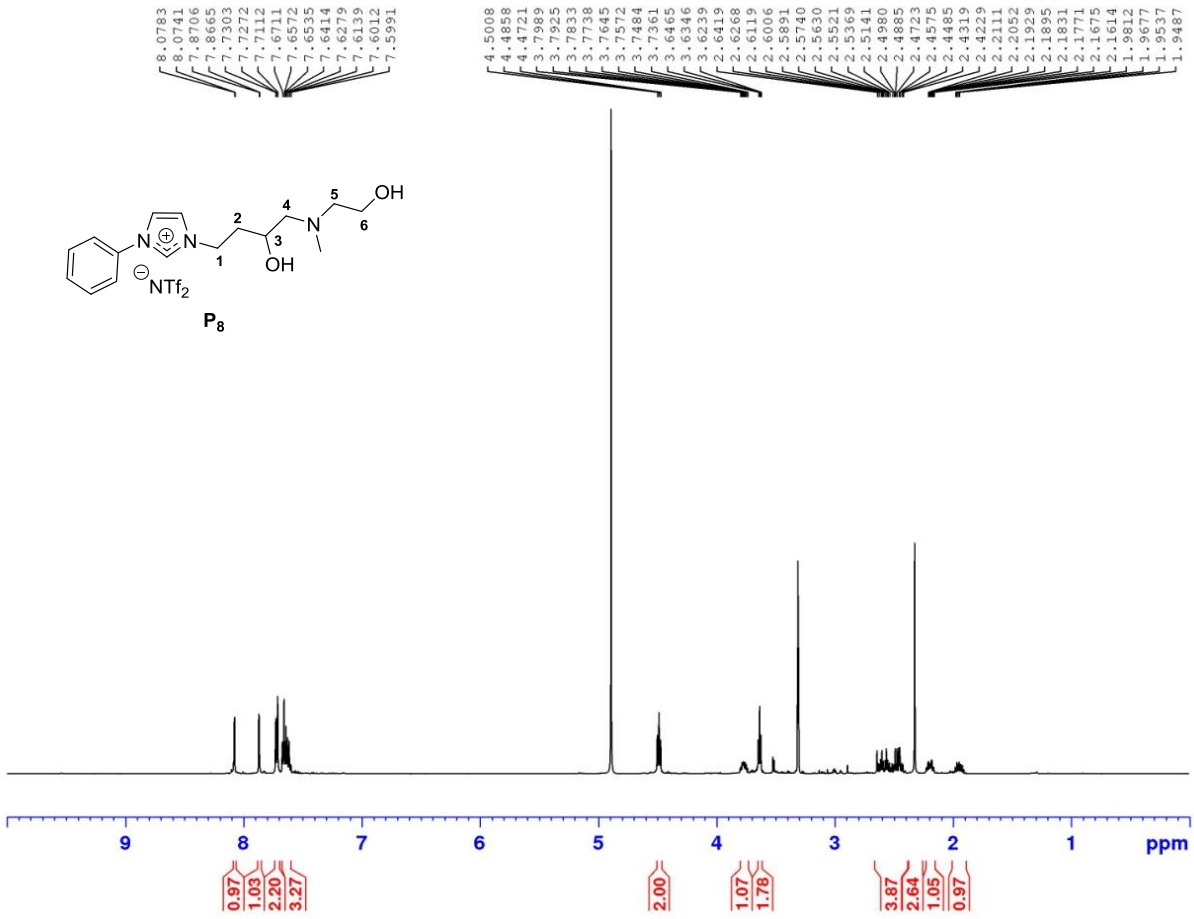
HRMS m/z (ESI): calcd. for $C_{30}H_{42}N_5O_2$ $[M]^{3+}$: 168.1113, found: 168.1113.





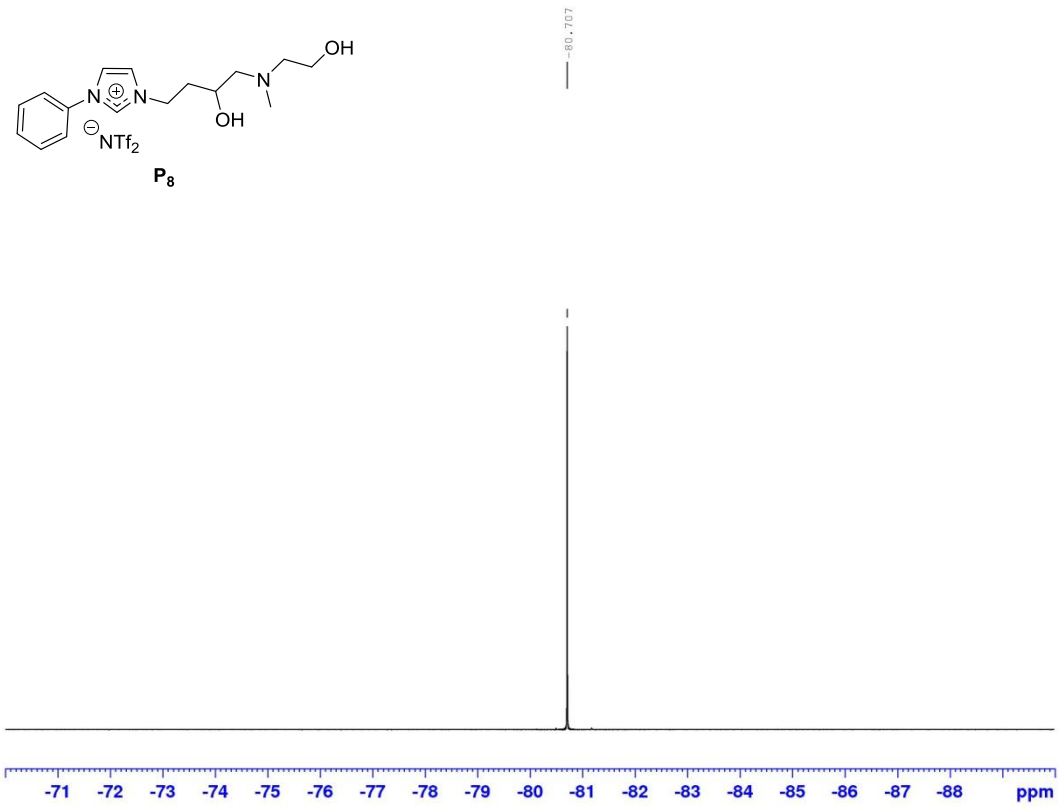
Third protocol : Monoepoxide **7a** (0.1 g, 0.2019 mmol, 1.0 eq.) and 2-(methylamino)ethanol (16 µL, 0.2019 mmol, 1.0 eq.) were stirred without solvent at 40 °C for 12 h to afford the product **P_8**.

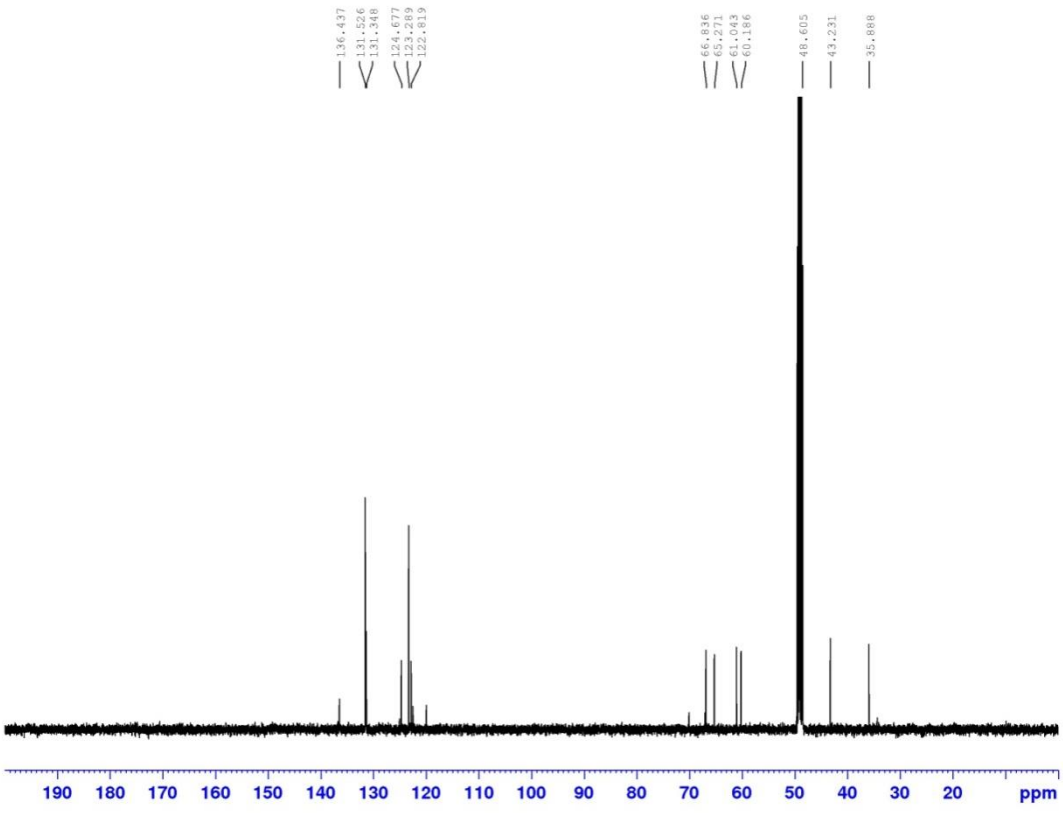
^{1}H NMR (500 MHz, MeOD) δ 8.08 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, N-CH), 7.87 (d, *J* = 2.02 Hz, 1H, N-CH), 7.69-7.74 (m, 2H, H-ar), 7.59-7.68 (m, 3H, H-ar), 4.49 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-1), 3.73-3.81 (m, 1H, H-3), 3.63 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H, H-6), 2.41-2.66 (m, 4H, H-5, H-4), 2.32 (s, 3H, CH_3), 2.15-2.24 (m, 1H, h-2), 1.89-2.02 (m, 1H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, MeOD) δ 136,4 (N-CH), 131.5 (C_{ar}), 131.3 (C_{ar}), 124.7 (N-CH), 123.3 (Car), 122.9 (C_q), 121.2 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 66.8 (C-5), 65.3 (C-4), 61.0 (C-2), 60.2 (C-1), 48.6 (C-7), 43.2 (C-3), 35.9 (C-6). ^{19}F NMR (471 MHz, MeOD) δ -80.7. IR (neat) cm^{-1} 3386, 3148, 2951, 2807, 1554, 1464, 1347, 1180, 1133, 1052. HRMS m/z (ESI) : calcd. for $C_{16}H_{24}N_3O_2$ $[M]^+$: 290.1869, found: 290.1873.

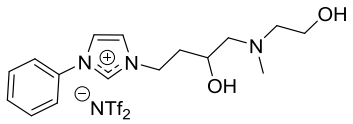


OH
N
N
OH
N
NTf2

P8

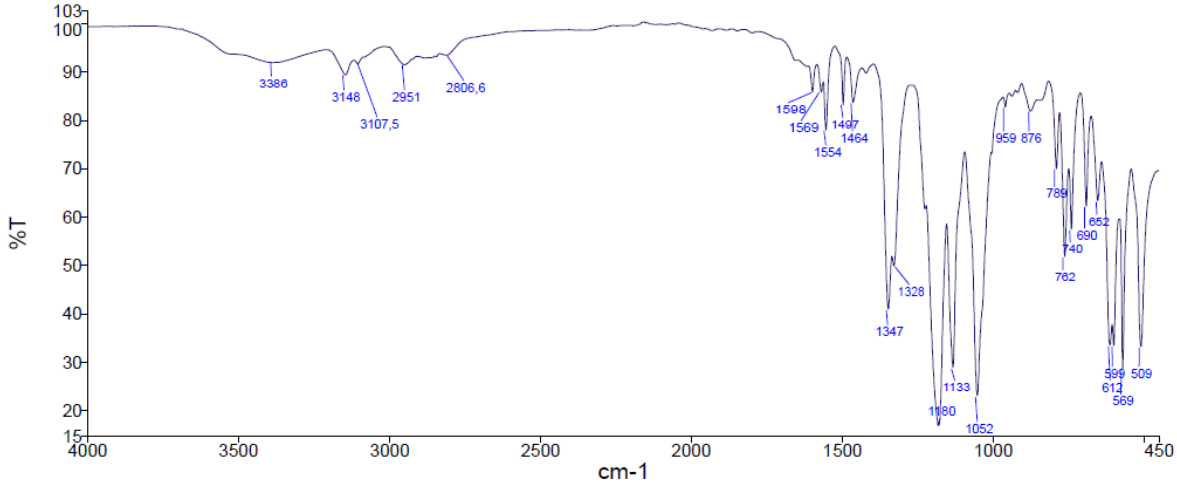

-80.707
-71 -72 -73 -74 -75 -76 -77 -78 -79 -80 -81 -82 -83 -84 -85 -86 -87 -88 ppm


136.437
131.526
131.348
124.677
123.289
122.819
66.836
65.271
61.043
60.186
48.605
43.231
35.888
190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 ppm

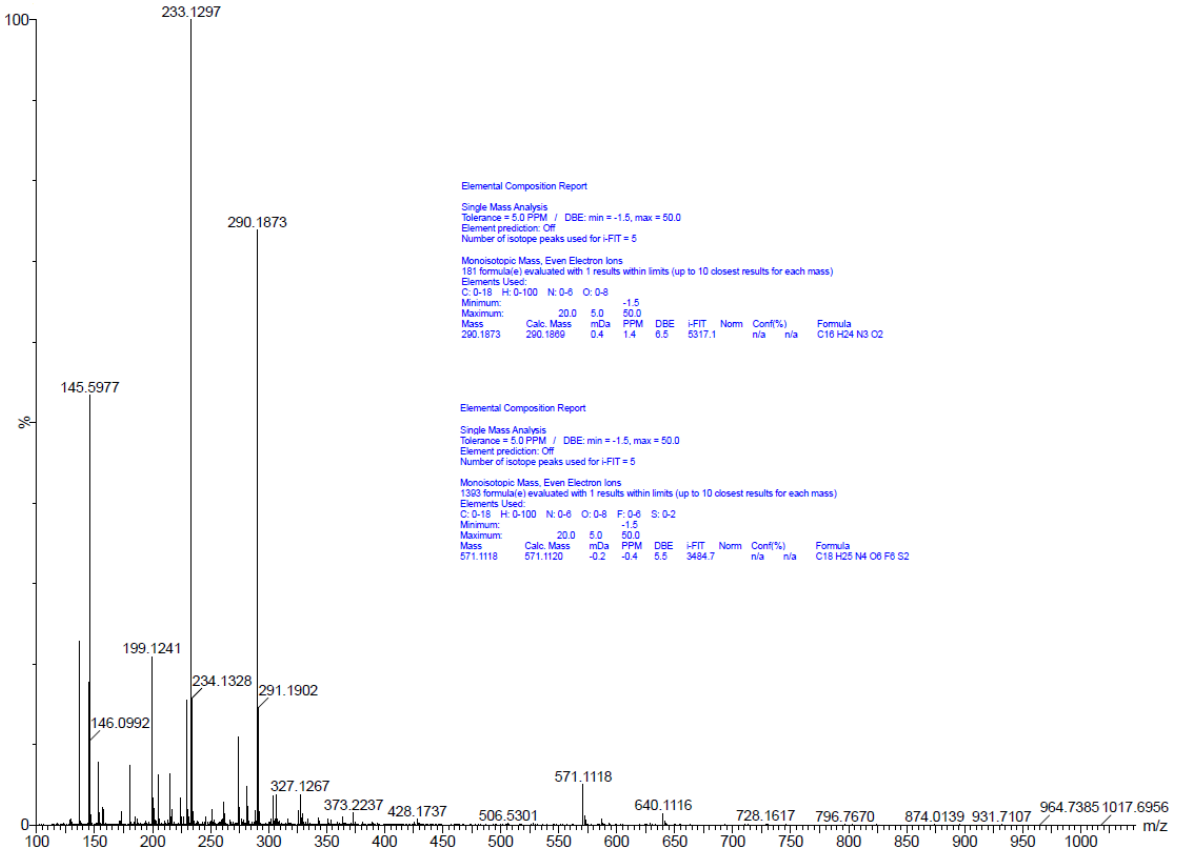


P8

IR spectrum of P_8 :

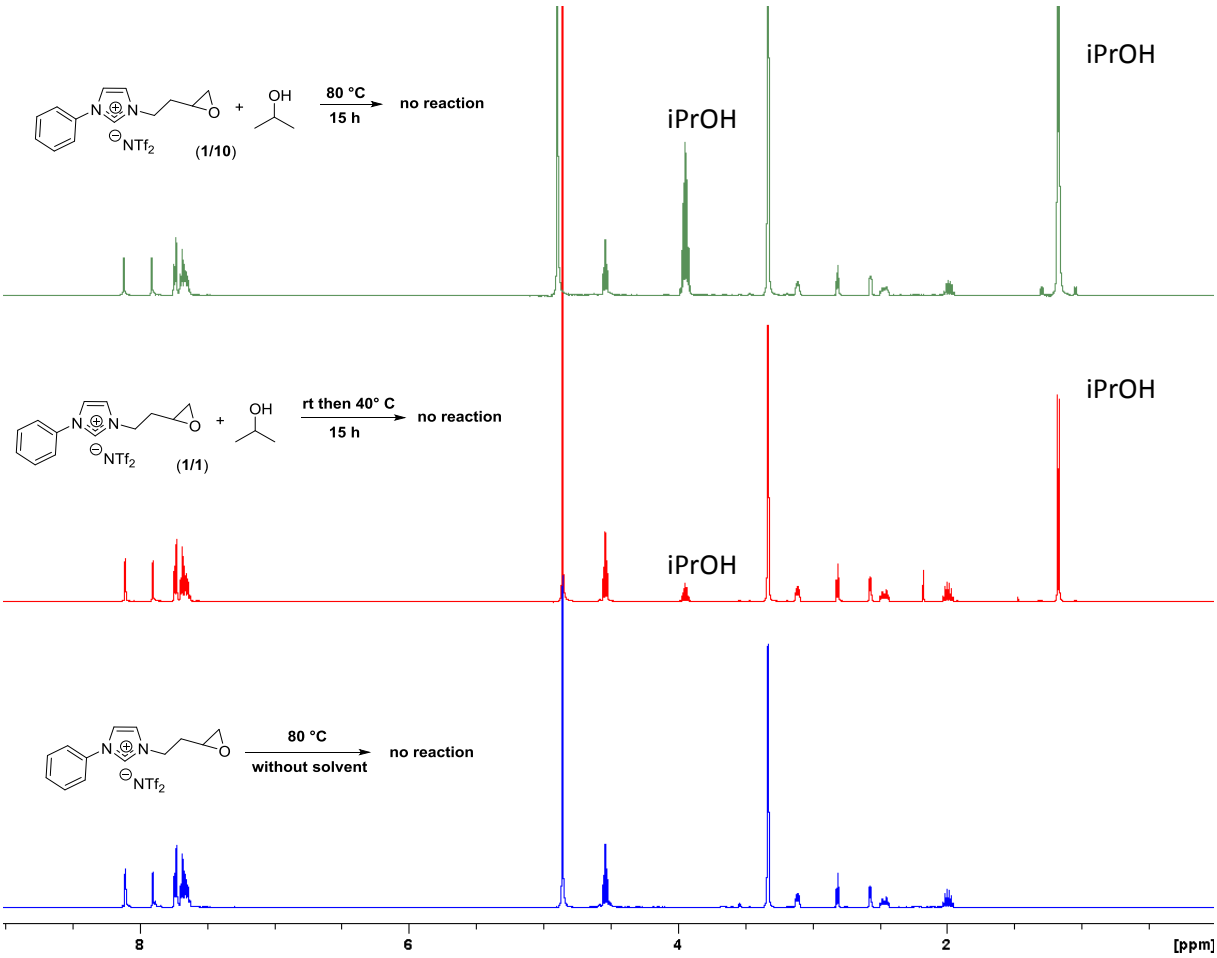


HRMS m/z (ESI) : calcd. for $C_{16}H_{24}N_3O_2$ $[M]^+$: 290.1869, found: 290.1873.



3.5. Test of the reactivity of the alcohol function with isopropanol

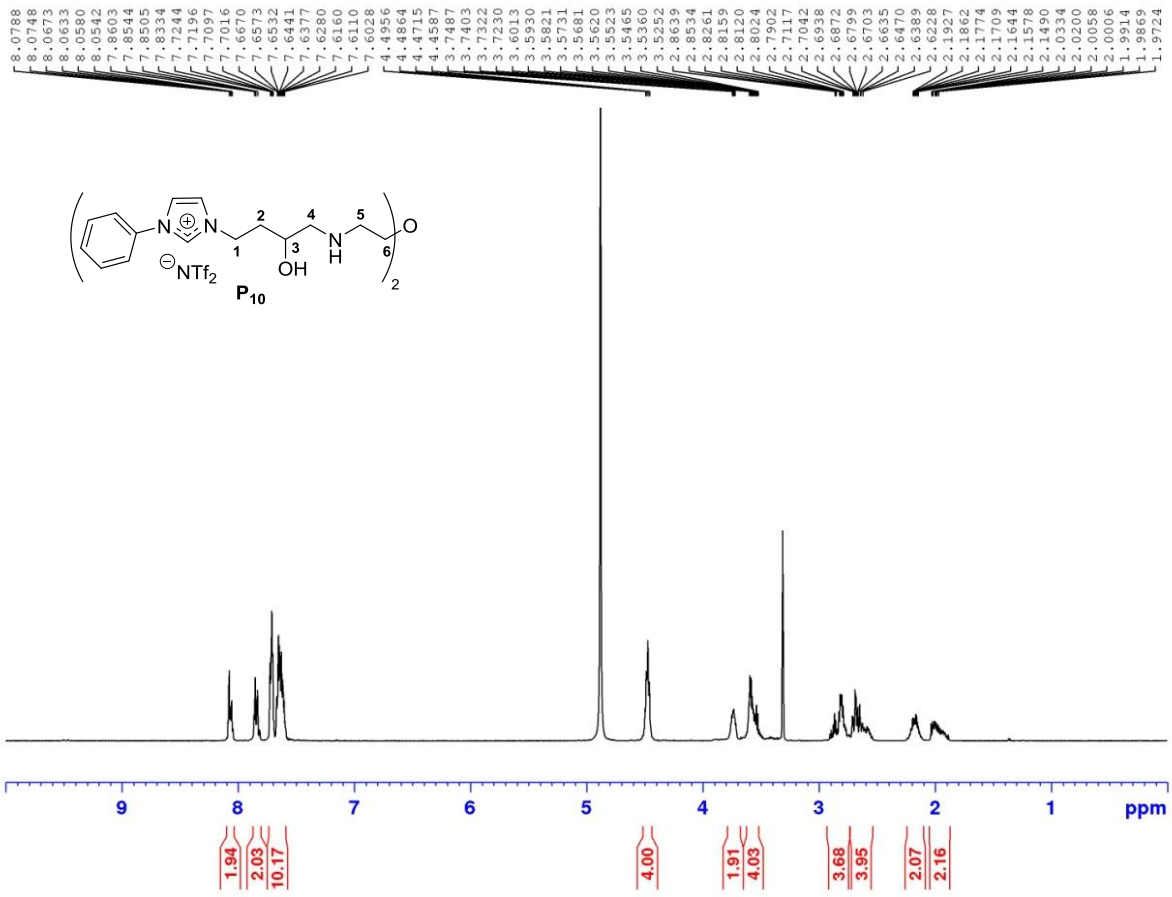
Monoepoxide (0.1 g, 0.2019 mmol, 1.0 eq.) and isopropanol (0 mL, 15 µL (1.0 eq.) or 0.15 mL (10 eq.)) were stirred without solvent for 15 h at room temperature, 40 °C and 80 °C. The ring opening reaction was not observed in all cases.



3.6. Reaction with the 2,2'-oxybis(ethylamine)

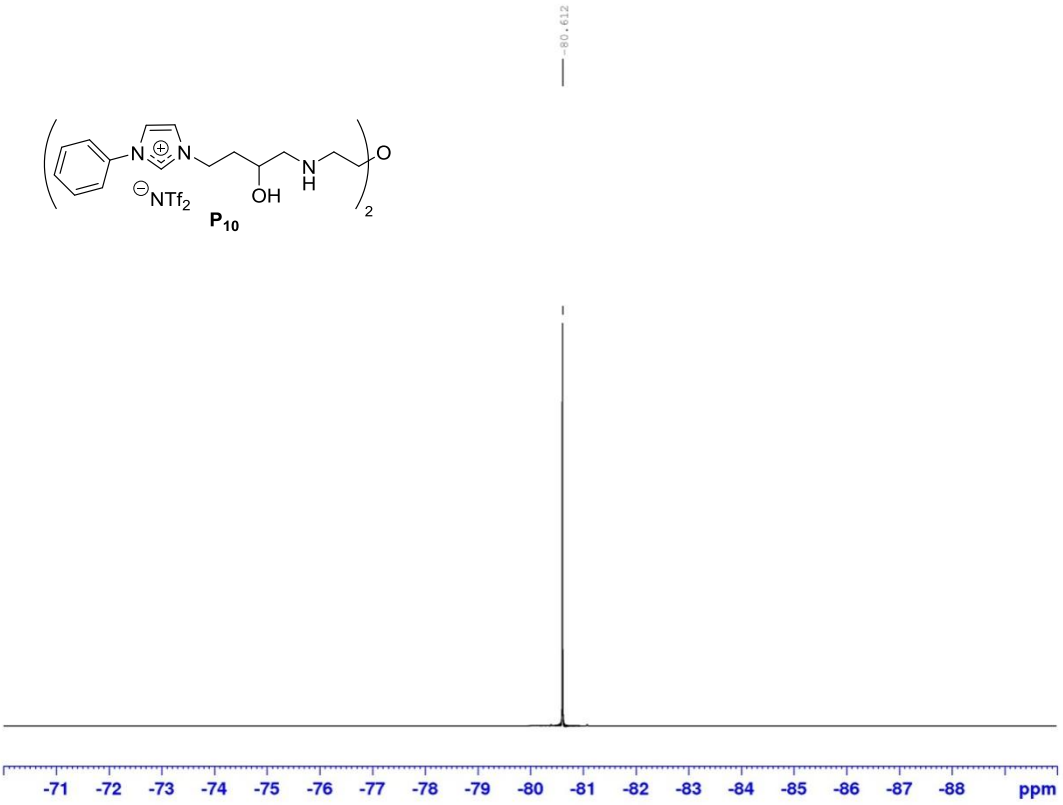
First protocol : Monoepoxide **7a** (0.3 g, 0.6056 mmol, 1.0 eq.) and 2,2'-oxybis(ethylamine) (33 µL, 0.3028 mmol, 0.5 eq.) were stirred without solvent at 40 °C for 7 h to afford the product **P_{10}**.

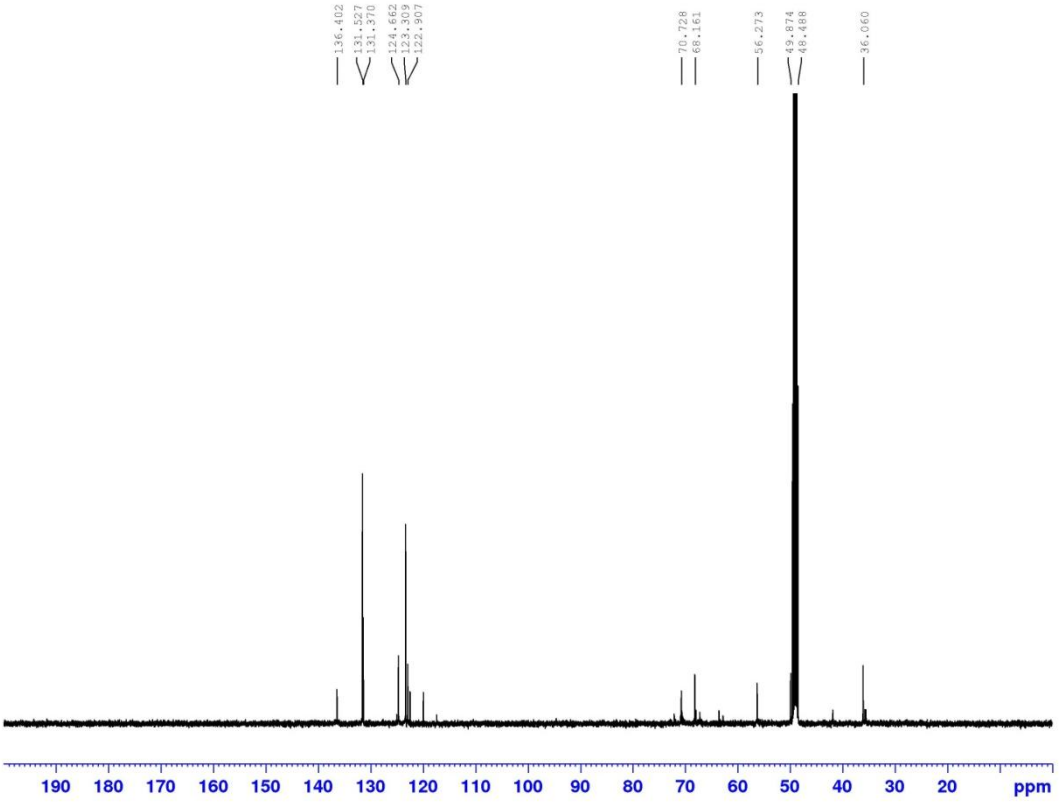
^{1}H NMR (500 MHz, MeOD) δ 8.03-8.10 (m, 2H, N-CH), 7.81-7.89 (m, 2H, N-CH), 7.58-7.74 (m, 10H, H-ar), 4.44-4.52 (m, 4H, H-1), 3.69-3.78 (m, 2H, H-3), 3.46-3.64 (m, 4H, H-6), 2.73-2.92 (m, 4H, H-5), 2.52-2.73 (m, 4H, H-4), 2.09-2.25 (m, 2H, H-2), 1.87-2.06 (m, 2H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, MeOD) δ 136.4 (C_q), 131,5 (C_{ar}), 131.4 (C_{ar}), 124.7 (N-CH), 123.3 (C_{ar}), 122.9 (N-CH), 121.2 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 70.7 (C-6), 68.2 (C-3), 56.3 (C-4), 49.9 (C-5), 48.5 (C-1), 36.1 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, MeOD) δ -80.6. IR (neat) cm^{-1} 3148, 3104, 2867, 1553, 1464, 1347, 1328, 1178, 1132, 1051. HRMS m/z (ESI) : calcd. for $C_{30}H_{42}N_6O_3$ $[M]^{2+}$: 267.1659, found: 267.1654.

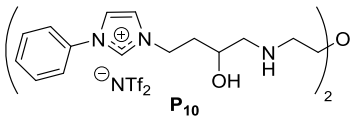


N
N
NTf2
OH
N
H
O
2

P$_{10}$

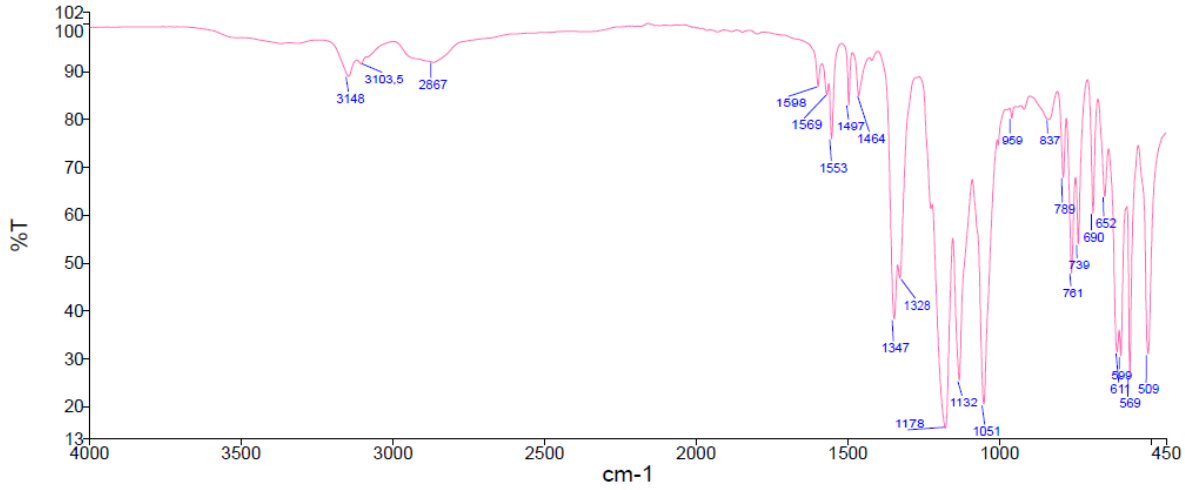

-80.612
-71 -72 -73 -74 -75 -76 -77 -78 -79 -80 -81 -82 -83 -84 -85 -86 -87 -88
ppm


136.402
131.527
131.370
124.662
123.309
122.907
70.728
68.161
56.273
49.874
48.488
36.060
190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20
ppm

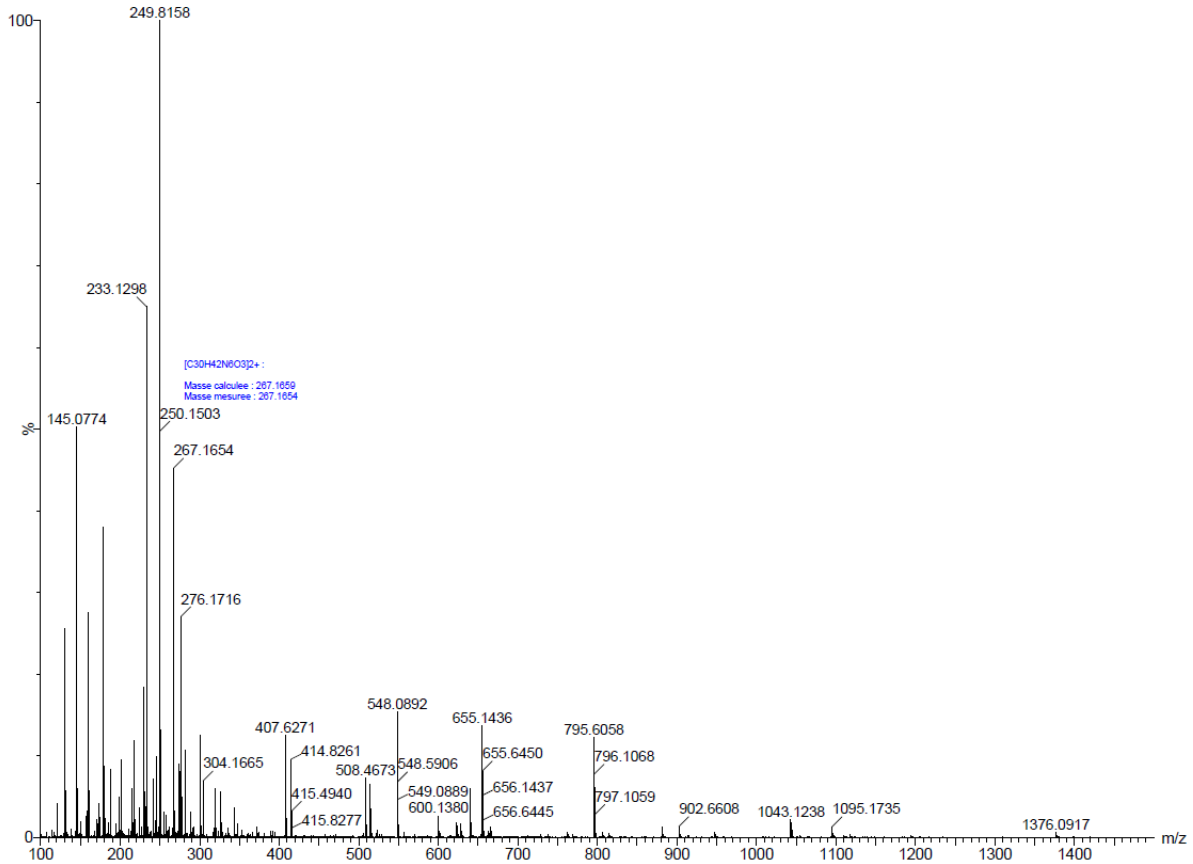


P10

IR spectrum of **P10** :

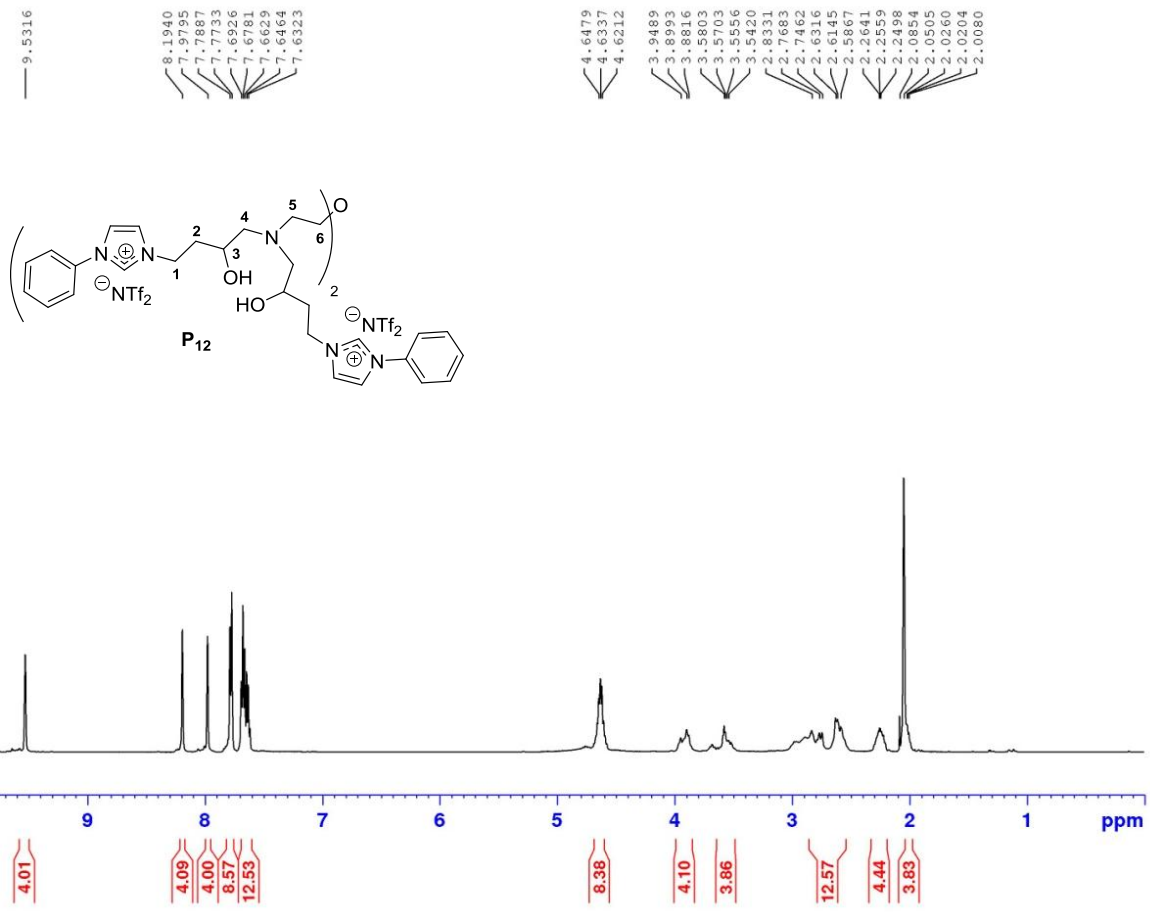


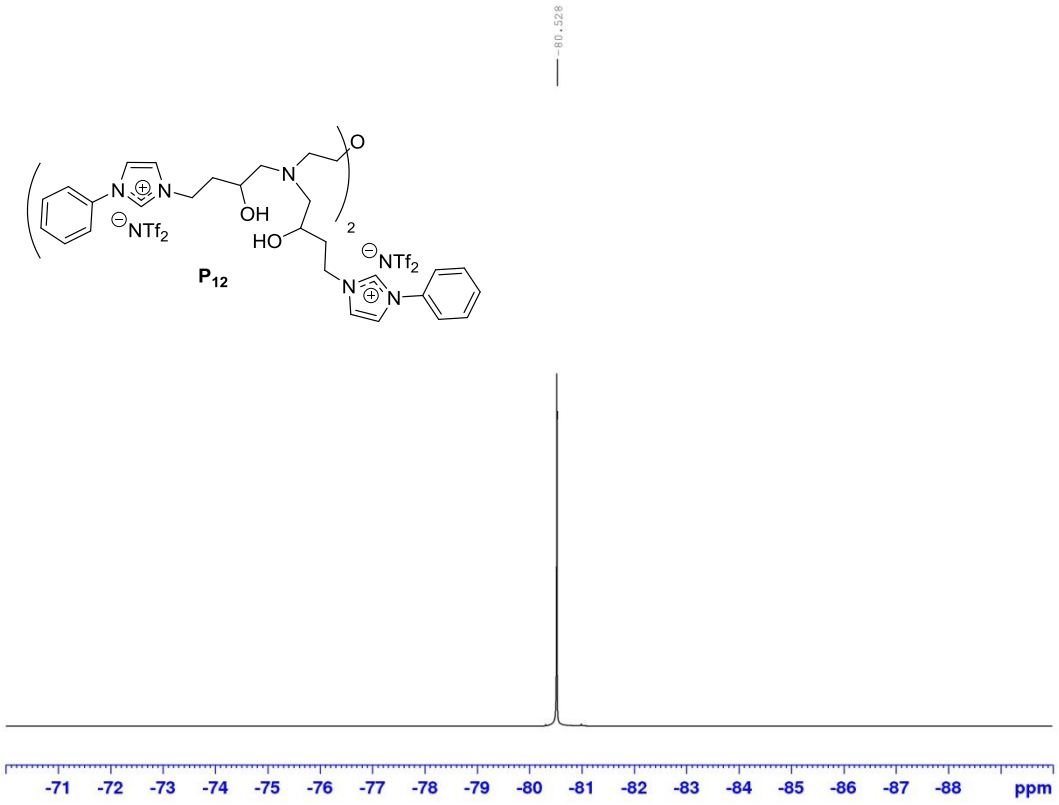
HRMS m/z (ESI) : calcd. for $C_{30}H_{42}N_6O_3$ $[M]^{2+}$: 267.1659, found: 267.1654.

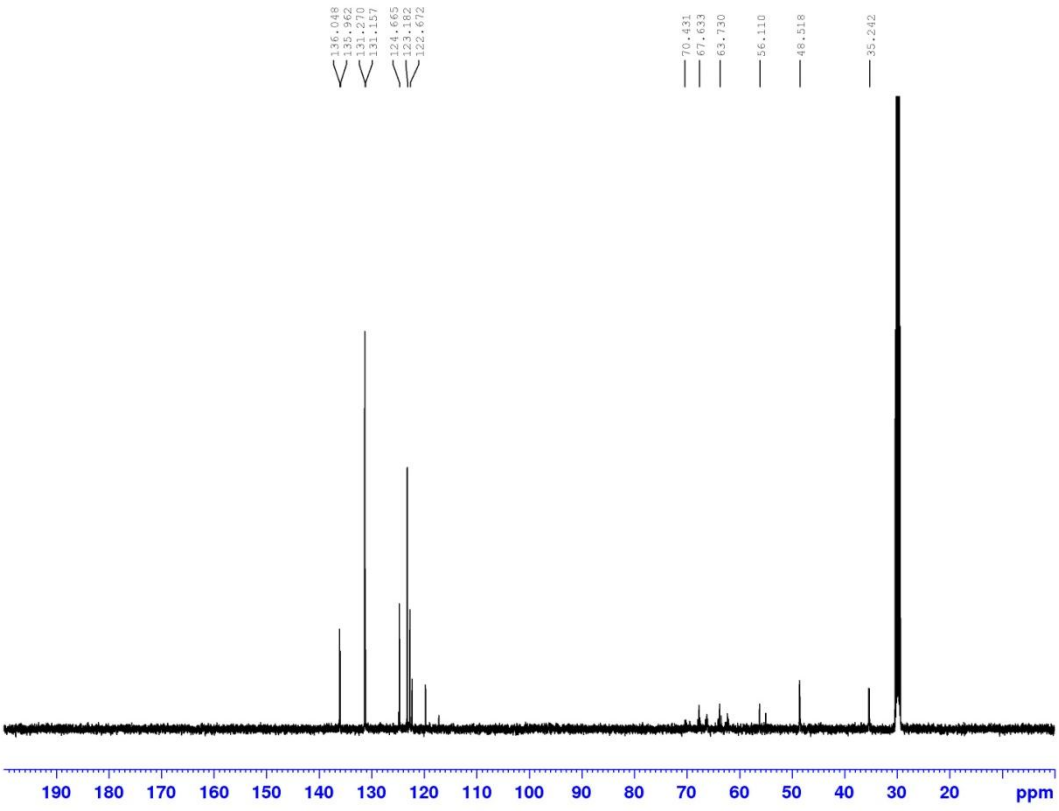


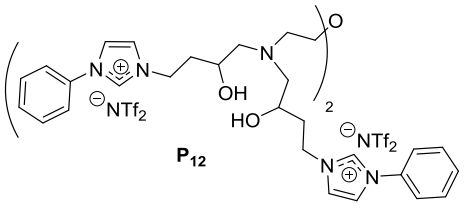
Second protocol : Monoepoxide **7a** (0.3 g, 0.6056 mmol, 1.0 eq.) and 2,2'-oxybis(ethylamine) (16.4 µL, 0.1514 mmol, 0.25 eq.) were stirred without solvent at 40 °C for 12 h to afford the product $\mathbf{P_{12}}$.

^{1}H NMR (500 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ 9.50-9.56 (s, 1H, N-CH-N), 8.17-8.23 (m, 4H, N-CH), 7. 96-8.01 (m, 4H, N-CH), 7.75-7.83 (m, 8H, H-ar), 7.60-7.71 (m, 12H, H-ar), 4.56-4.69 (m, 8H, H-1), 3.84-3.99 (m, 4H, H-3), 3.48-3.65 (m, 4H, H-6), 2.52-2.86 (m, 12H, H-5, H-4), 2.19-2.33 (m, 4H, H-2), 1.97-2.06 (m, 4H, H-2). ^{13}C NMR (126 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ 136.0 (N-CH-N), 131.3 (C_{ar}), 131.2 (C_{ar}), 124.7 (N-CH), 123.2 (C_{ar}), 122.7 (N-CH), 121.0 (q, J_{CF} = 322.4 Hz), 70.4 (C-6), 67.6 (C-3), 63.7 (C-4), 56.1 (C-5), 48.5 (C-1), 35.2 (C-2). ^{19}F NMR (471 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ -80.5. IR (neat) cm^{-1} 3422, 3148, 2883, 1553, 1497, 1464, 1347, 1178, 1132, 1051. HRMS m/z (ESI) : calcd. for $[C_{56}H_{72}N_{10}O_5]^{4+}$: 241.1422, found: 241.1407.



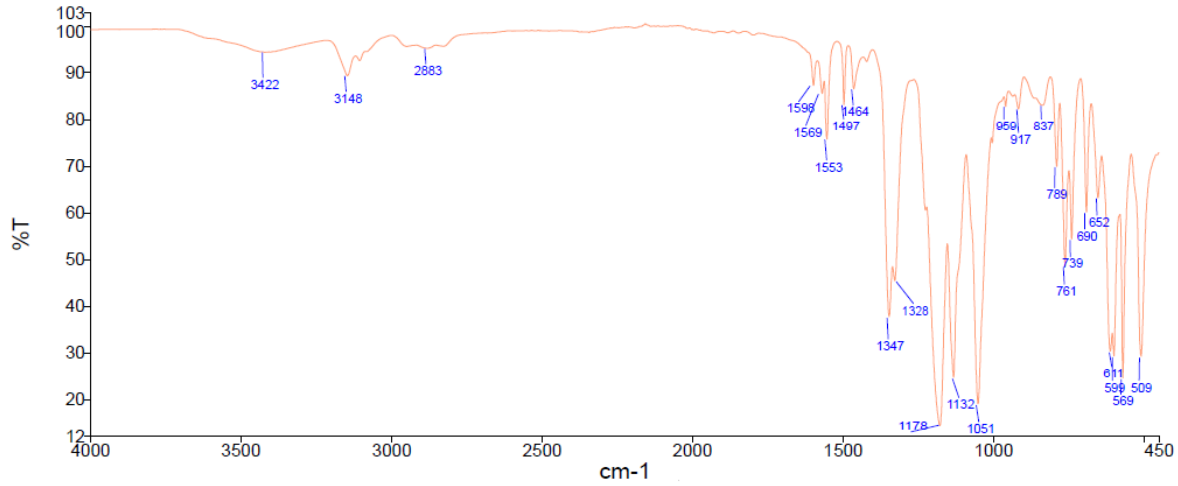

-80.528
P12
-71 -72 -73 -74 -75 -76 -77 -78 -79 -80 -81 -82 -83 -84 -85 -86 -87 -88 ppm


136.048
135.962
131.270
131.157
124.665
123.182
122.672
70.431
67.633
63.730
56.110
48.518
35.242
190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 ppm

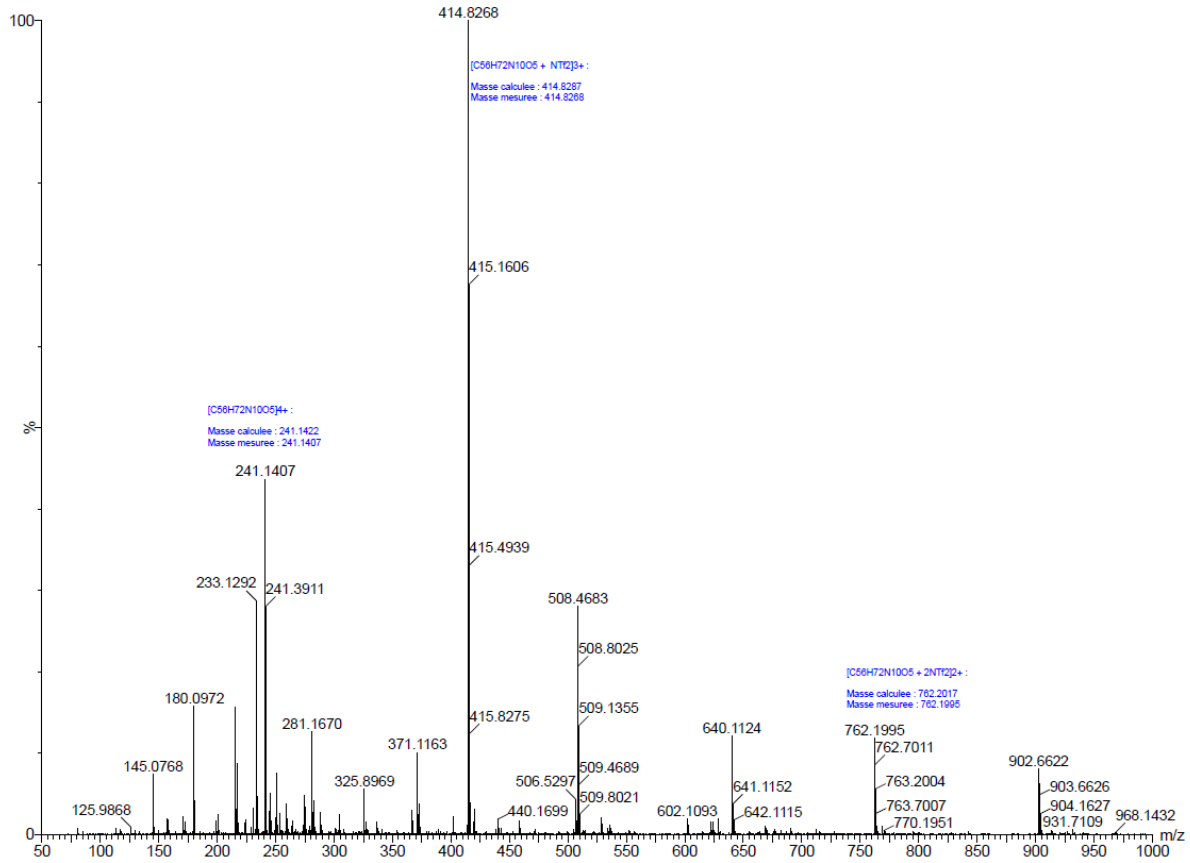


P12

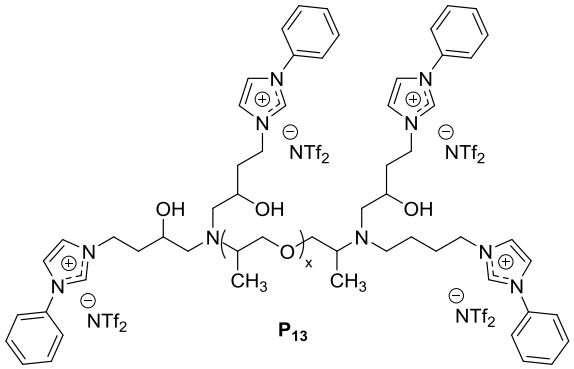
IR spectrum of **P12** :



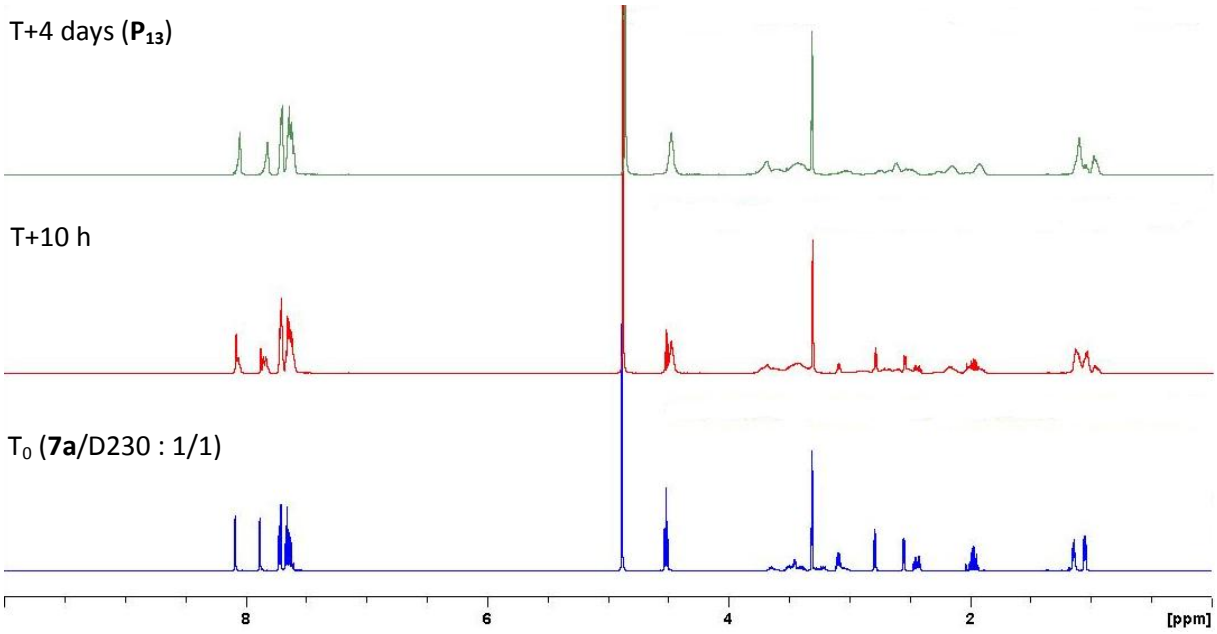
HRMS m/z (ESI) : calcd. for $[C_{56}H_{72}N_{10}O_5]^{4+}$: 241.1422, found: 241.1407.



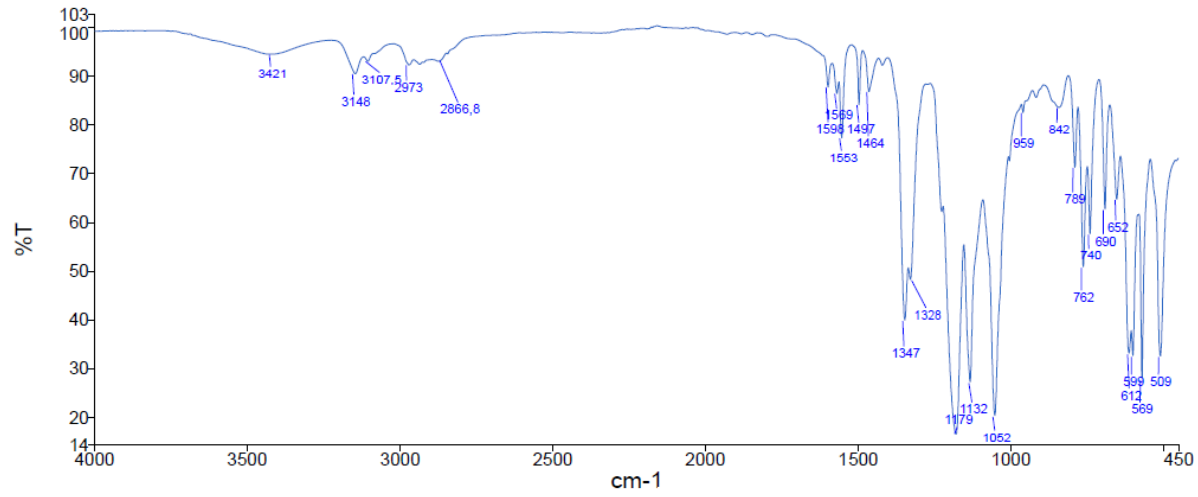
3.7. Reaction with the Jeffamine D230

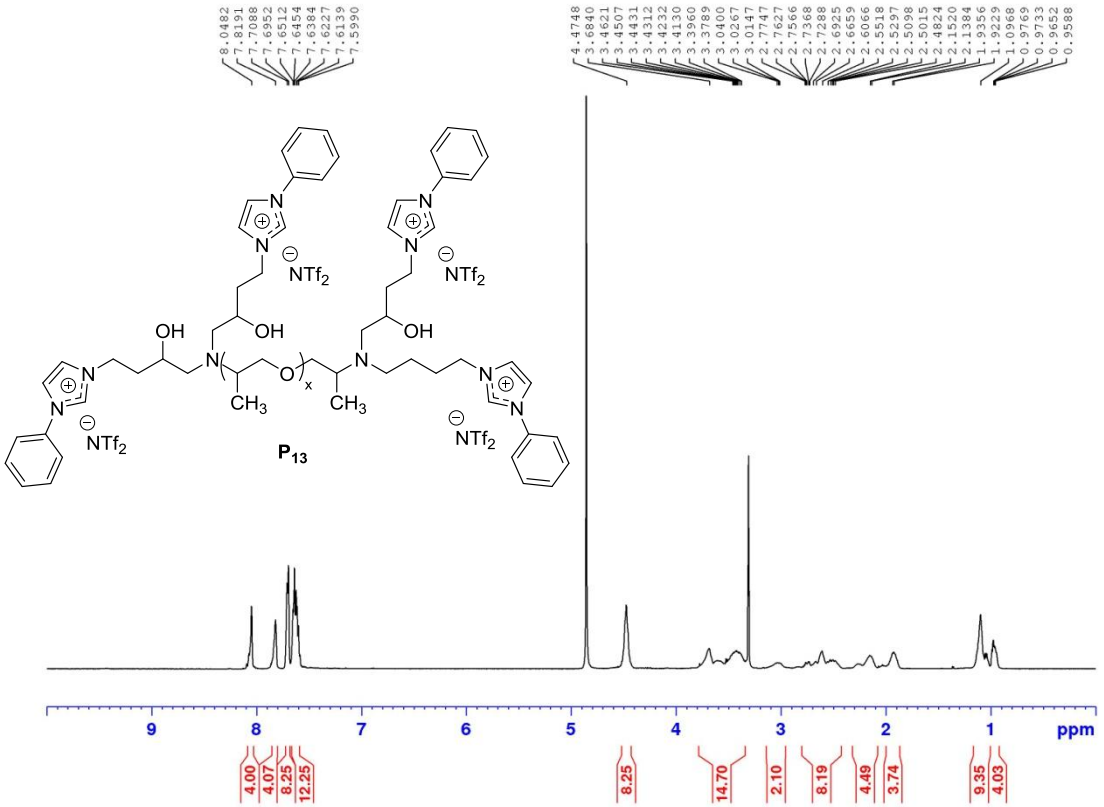


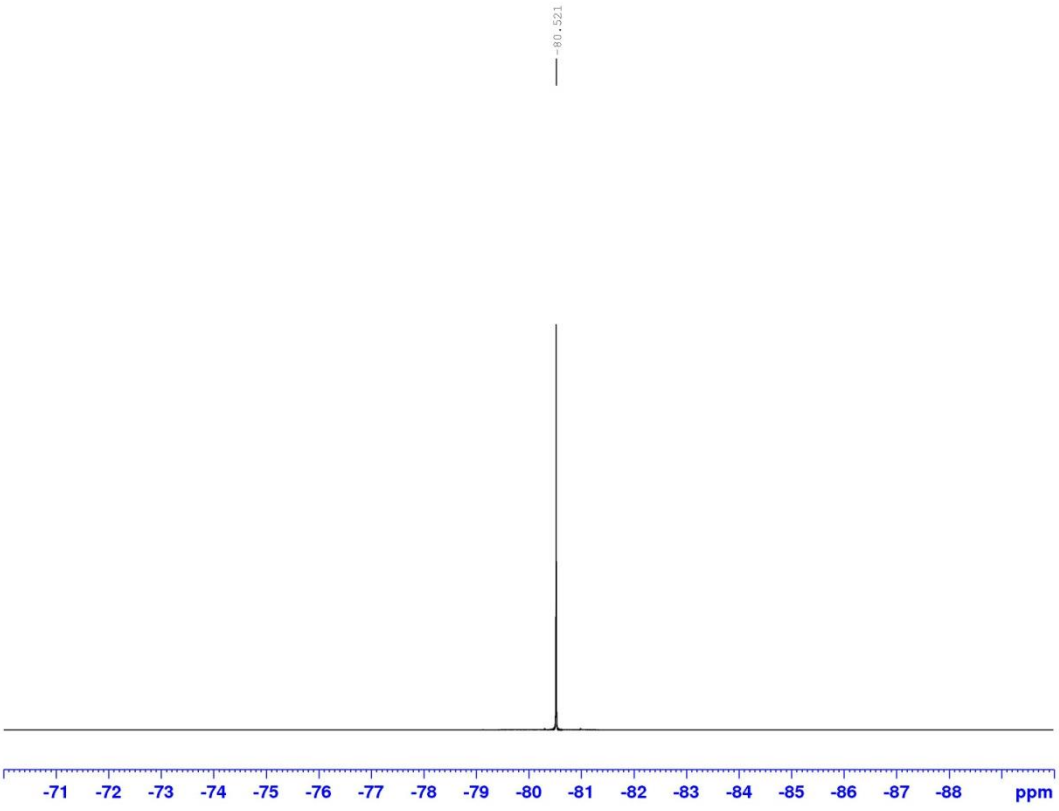
First protocol : Monoepoxide **7a** (0.3 g, 0.6055 mmol, 1.0 eq.) and Jeffamine D230 (36 mg, 0.6055 mmol, 1.0 eq.) were stirred without solvent at room temperature for 4 days to afford the product **P_{13}**. The consumption of monoepoxide was monitored by NMR ^{1}H.

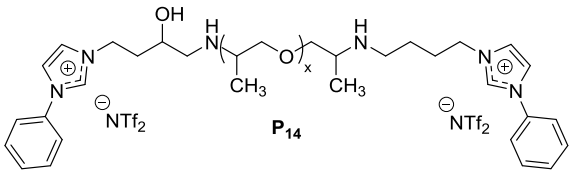


IR spectrum of P_{13} :



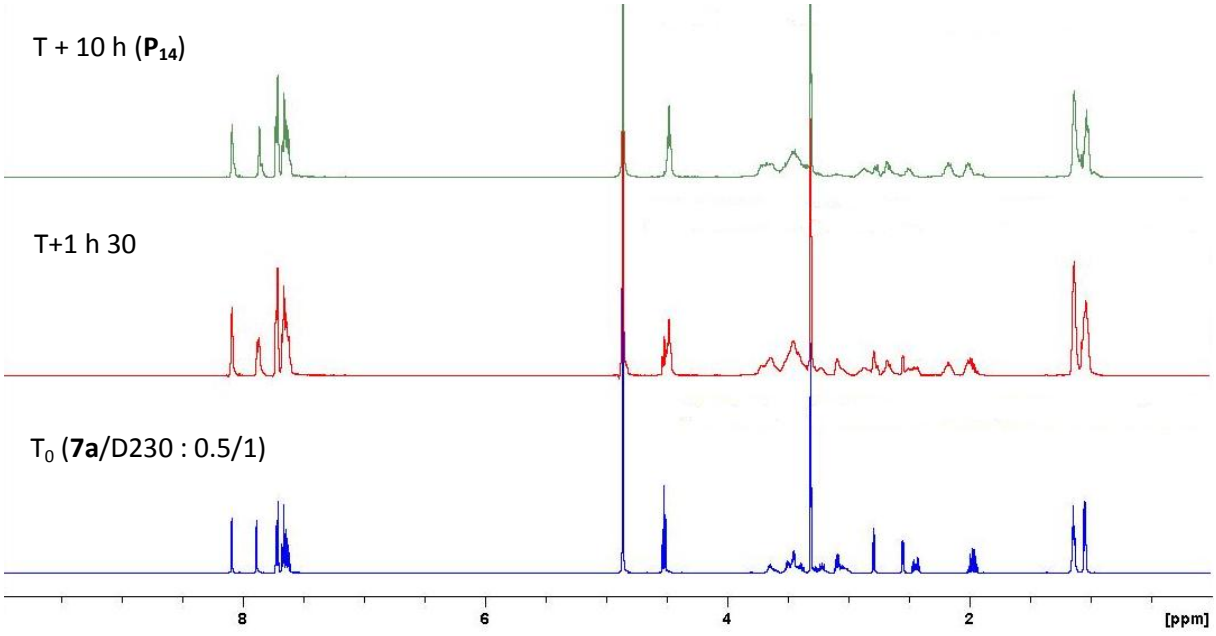

8.0482
7.8191
7.7088
7.6952
7.6512
7.6454
7.6384
7.6227
7.6139
7.5990
4.4748
3.6840
3.4621
3.4507
3.4431
3.4312
3.4232
3.4130
3.3960
3.3789
3.0400
3.0267
3.0147
2.7747
2.7627
2.7566
2.7368
2.7288
2.6925
2.6659
2.6066
2.5518
2.5297
2.5098
2.5015
2.4824
2.1520
2.1384
1.9356
1.9229
1.0968
0.9769
0.9733
0.9652
0.9588
NTf2
OH
CH3
x
P13
9
8
7
6
5
4
3
2
1
ppm
4.00
4.07
8.25
12.25
8.25
14.70
2.10
8.19
4.49
3.74
9.35
4.03


-80.521
-71
-72
-73
-74
-75
-76
-77
-78
-79
-80
-81
-82
-83
-84
-85
-86
-87
-88
ppm

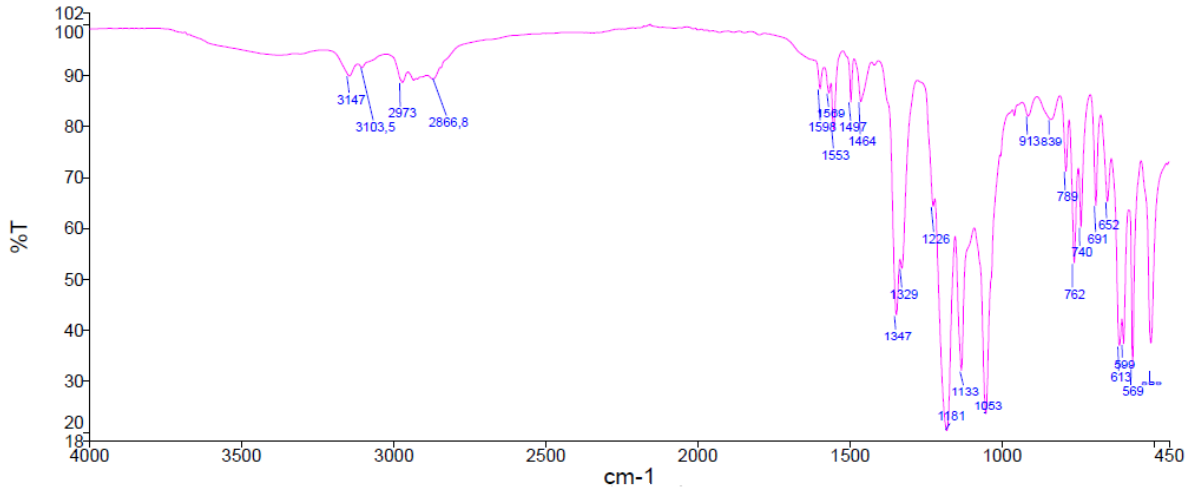


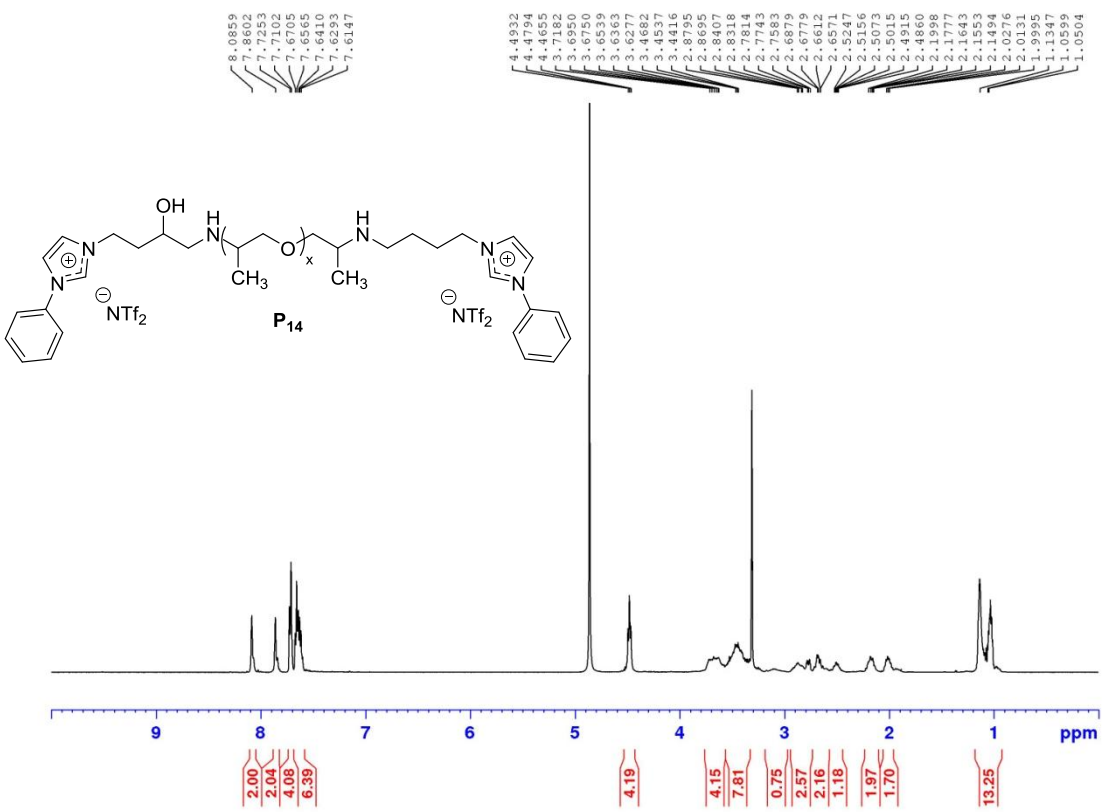
P14

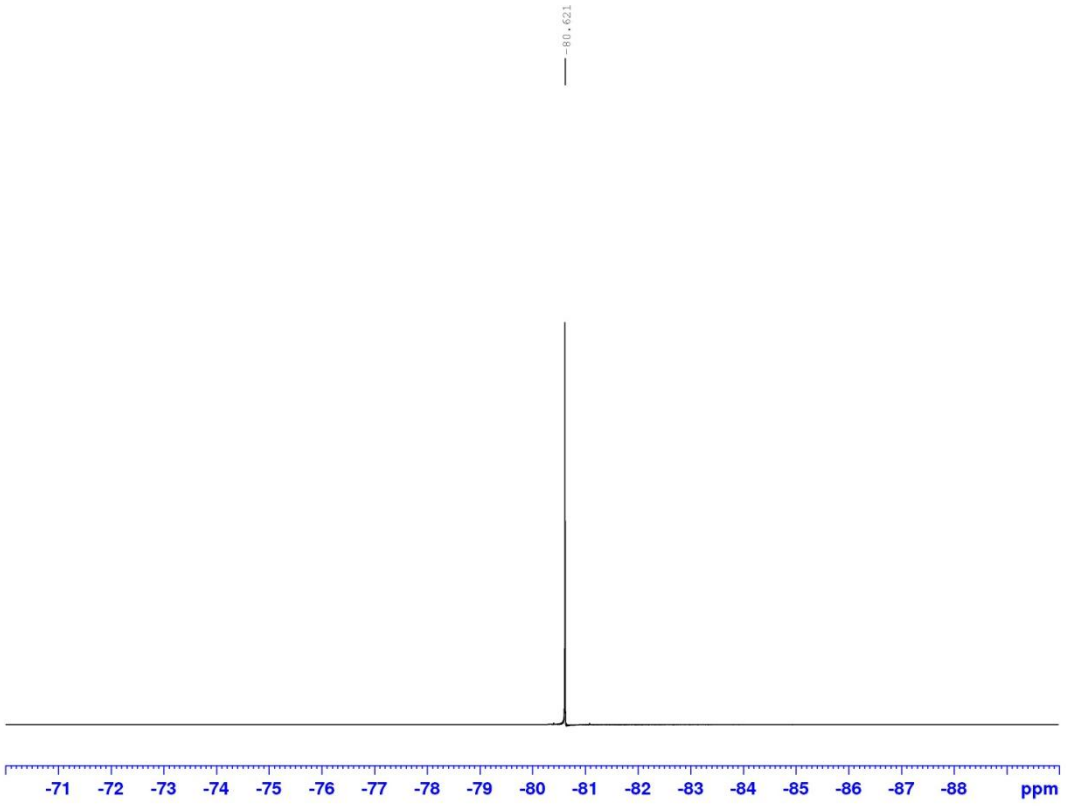
Second protocol : Monoepoxide **7a** (0.15 g, 0.3028 mmol, 0.5 eq.) and Jeffamine D230 (36 mg, 0.6055 mmol, 1.0 eq.) were stirred without solvent at room temperature for 10 h to afford the product **P_{14}**. The consumption of monoepoxide was monitored by NMR ^{1}H.



IR spectrum of **P_{14}** :




OH
H
N
O
x
CH3
CH3
N
N
NTf2
NTf2
P14
8.0859
7.8602
7.7253
7.7102
7.6705
7.6565
7.6410
7.6293
7.6147
4.4932
4.4794
4.4655
3.7182
3.6950
3.6750
3.6539
3.6363
3.6277
3.4682
3.4537
3.4416
2.8795
2.8695
2.8407
2.8318
2.7814
2.7743
2.7583
2.6879
2.6779
2.6612
2.6571
2.5247
2.5156
2.5073
2.5015
2.4915
2.4860
2.1998
2.1777
2.1643
2.1553
2.1494
2.1376
2.0131
1.9995
1.1347
1.0599
1.0504
9
8
7
6
5
4
3
2
1
ppm
2.00
2.04
4.08
6.39
4.19
4.15
7.81
0.75
2.57
2.16
1.18
1.97
1.70
13.25


-80.621
-71
-72
-73
-74
-75
-76
-77
-78
-79
-80
-81
-82
-83
-84
-85
-86
-87
-88
ppm

Partie II

Design de polyélectrolytes à partir de nouveaux monomères liquides ioniques imidazolium

Références

Références Partie II

[1] (a) Matsumoto, K.; Talukdar, B.; Endo, T. Preparation of networked polymer electrolytes by copolymerization of a methacrylate with an imidazolium salt structure and an ethyleneglycol dimethacrylate in the presence of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Polym. Bull.* **2011**, *66*, 779-784. DOI : 10.1007/s00289-010-0311-0. (b) Osada, I.; De Vries, H.; Scrosati, B.; Passerini, S. Ionic-liquid-based polymer electrolytes for battery applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 500-513. DOI: 10.1002/anie.201504971.

[2] Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271-4301. DOI: 10.1021/cr020731c.

[3] Djian, D.; Alloin,F.; Martinet, S.; Lignier, H.; Sanchez, J. Y. Lithium-ion batteries with high charge rate capacity: Influence of the porous separator. *J. Power Sources* **2007**, *172*, 416-421. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2007.07.018.

[4] Scrosati, B.; Garche, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419-2430. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.

[5] Saito, Y.; Okano, M.; Sakai, T.; Kamada, T. Lithium Polymer Gel Electrolytes Designed to Control Ionic Mobility. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6064-6068. DOI: 10.1021/jp412611a.

[6] (a) Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1629-1648. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007. (b) Qian, W.; Texter, J.; Yan, F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1124-1159. DOI: 10.1039/c6cs00620e.

[7]Hapiot, P.; Lagrost, C. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238-2264. DOI: 10.1021/cr0680686.

[8] (a) Yoshizawa, M.; Ohno, H. Molecular Brush Having Molten Salt Domain for Fast Ion Conduction. *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 889-890. DOI: 10.1246/cl.1999.889. (b) Hirao, M.; Ito, K.; Ohno, H. Preparation and polymerization of new organic molten salts; *N*-alkylimidazolium salt derivatives. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1291-1294. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00334-5.

[9] (a) Gonzalez, S.; Sauvant, M. V.; Vallet, J. Composition durcissable gélifiée chimiquement à base de résines époxy-amine et de liquide ionique. Brevet WO2010037918. 8 avril **2010**. (b) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **2009,** *8*, 621-629. DOI: 10.1038/nmat2448. (c) SOTTA, D., Liquides Ioniques Gélifiés pour les Batteries Lithium-ion, Thèse de Doctorat, Université de Picardie Jules Verne, **2011**.

[10] Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, *414***,** 359-367. DOI: 10.1038/35104644.

[11] Castan, P. Process for the manufacture of thermosetting synthetic resins by the polymerization of alkylene oxide derivatives. US Patent 2, 444, 333, **1948**.

[12] Mohan, P. A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2013***, 52,* 107-125. DOI: 10.1080/03602559.2012.727057.

[13] Dewprashad, B.; Eisenbraun, E. J. Fundamentals of Epoxy Formulation *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 290-294. DOI: 10.1021/ed071p290.

[14] Pham, H. Q.; Marks, M. J. Epoxy Resins. **2012** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. DOI: 10.1002/14356007.a09_547.pub2.

[15] Pascault, J.-P.; Williams, R. J. J. Epoxy Polymers: New Materials and Innovations. Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2010**. DOI : 10.1002/9783527628704.

[16] Shree Meenakshi, K.; Pradeep Jaya Sudhan, E. Development of novel TGDDM epoxy nanocomposites for aerospace and high performance applications – Study of their thermal and electrical behaviour. *Arabian J. Chem.* **2016**, *9*, 79-85. DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.05.020.

[17] Hagnauer, G. L.; Pearce, P. J. Effects of Impurities on Hydrolytic Stability and Curing Behavior. Epoxy Resin Chemistry II. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC. **1983**, *221*, 193-209. DOI: 10.1021/bk-1983-0221.ch010.

[18] Poussin, D.; Daviaud, R.; Vignollet, M. Matériau composite comportant une matrice de réseaux polymériques interpénétrés. FR2577169A1, **1986**.

[19] Jin, F.-L.; Li, X.; Park, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *29*, 1-11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.

[20] Garcia, F. G.; Soares, B. G.; Pita, V. J. R. R.; Sánchez, R.; Rieumont, J. Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 2047-2055. DOI: 10.1002/app.24895.

[21] Oleinik E.F. Epoxy-aromatic amine networks in the glassy state structure and properties. In: Dušek K. (eds) Epoxy Resins and Composites IV. Advances in Polymer Science, Springer, Berlin, Heidelberg **1986**, *80*, 49-99. DOI: 10.1007/3-540-16423-5_12.

[22] Soares, B. G.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gerard J.-F. Synthesis and Characterization of Epoxy/MCDEA Networks Modified with Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 826-834. DOI: 10.1002/mame.201000388.

[23] Moy, P.; Karasz, F. E. The Interactions of Water with Epoxy Resins. ACS Symposium Series 127 (Water in Polymers, Chapter 30, 505-513), S. P. Rowland, Ed. , American Chemical Society: Washington, DC, **1980**. DOI: 10.1021/bk-1980-0127.ch030.

[24] Okuhira, H.; Kii, T.; Ochi, M.; Takeyama, H. Characterization of epoxy resin hardening with ketimine latent hardeners. *J. Adhesion Sci. Technol.* **2004**, *18*, 205-211. DOI: 10.1163/156856104772759412.

[25] Bordoloi, B. K.; Khatri, C. A.; Zavatsky, J. Matériau adhésif ou d'étanchéité à durcissement latent activé par l'humidité. EP2049166B1, **2010**.

[26] Suzuki, K.; Matsu-Ura, N.; Horii, H.; Sugita, Y.; Sanda, F.; Endo, T. Diethyl Ketone-Based Imine as Efficient Latent Hardener for Epoxy Resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 1744-1749. DOI: 10.1002/app.10101.

[27] Ripplinger, E. B.; Turakhia, R. H. Polyamide hardeners for epoxy resins. US20150252012A1, **2015**.

[28] Hara, O.; Tree Bond Co., LDT, Three Bond Technical News Issued December 20, **1990**.

[29] Hong, S.-G.; Kuo, C.-W. The curing behavior of the epoxy/dicyandiamide (DICY)/2- methylimidazole system with intercalated clays. *e-Polymers* **2008**, 8, *134*. DOI: 10.1515/epoly.2008.8.1.1544.

[30] Hamerton, I. Recent Developments in Epoxy Resins. iSmithers Rapra Publishing. **1996**, *8*, 28. ISSN: 0889-3144.

[31] (a) Vàsquez, A.; Bentaleb, D.; Williams, R. J, J. Curing of diepoxides with ternary amines: Influence of temperature and initiator concentration on polymerization rate and glass transition temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43*, 967-976. DOI: 10.1002/app.1991.070430514. (b) Vàsquez, A.; Deza, R.; Williams, R. J, J. Molecular-mass distributions resulting from the homopolymerization of monoepoxides initiated by tertiary amines. *Polym. Bull.* **1992**, *28*, 459-465. DOI: 10.1007/BF00297340. (c) Matejka, L.; Podzimek, S.; Dušek, K. Differences in structure growth in amine curing of diglycidyl ether of bisphenol a and N,N-diglycidylaniline epoxy resins: Bifunctional models. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 473-480. DOI: 10.1002/pola.1995.080330314. (d) Matejka, L.; Dušek, K. Curing of diglycidylamine-based epoxides with amines: kinetic model and simultion of structure development. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 461-472. (e) Galante, M. J.; Vàsquez, A.; Williams, R. J. J. Macro- and microgelation in the homopolymerization of diepoxides initiated by tertiary amines. *Polym. Bull.* **1991**, *27*, 9-15. DOI: 10.1007/BF00296318.

[32] Dowbenko, R.; Anderson, C. C.; Chang, W.-H. Imidazole Complexes as Hardeners for Epoxy Adhesives. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1971**, *10*, 344-351. DOI: 10.1021/i360039a017.

[33] Heise, M. S.; Martin, G. C. Curing mechanism and thermal properties of epoxy-imidazole systems. *Macromolecules* **1989**, *22*, 99-104. DOI: 10.1021/ma00191a020**.**

[34] Ham, Y. R.; Kim, S. H.; Shin, Y. J.; Lee, D. H.; Yang, M.; Min, J. H.; Shin, J. S. A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin. *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 556-559. DOI: 10.1016/j.jiec.2010.03.022.

[35] Lei, D.; Ma, W.; Wang, L.; Zhang, D. Preparation of 2-ethyl-4-methylimidazole derivatives as latent curing agents and their application in curing epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42553. DOI: 10.1002/APP.42563.

[36] Arimitsu, K.; Fuse, S.; Kudo, K.; Furutani, M. Imidazole derivatives as latent curing agents for epoxy thermosetting resins. *Mater. Lett.* **2015**, *161*, 408-410. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.08.141.

[37] Wang, Y.; Liu, W.; Qiu, Y.; Wei, Y. A One-Component, Fast-Cure, and Economical Epoxy Resin System Suitable for Liquid Molding of Automotive Composite Parts. *Materials* **2018**, *11*, 685. DOI: 10.3390/ma11050685.

[38] Harris, J. J.; Temin, S. C. Proposed Mechanism for the Curing of Epoxy Resins with Amine-Lewis Acid Complexes or Salts. *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, *10*, 523-534. DOI: 10.1002/app.1966.070100402.

[39] (a) Sabra, A.; Lam, T. M.; Pascault, J. P.; Grenier-Loustalot, M. F.; Grenier, P. Characterization and behaviour of epoxy-based diaminodiphenylsulphone networks. *Polymer* **1987**, *28*, 1030-1036. DOI: 10.1016/0032-3861(87)90181-9. (b) Sung, C. S. P.; Pyun, E.; Sun, H. L. Characterization of epoxy cure by UV-visible and fluorescence spectroscopy: azo chromophoric labeling approach. *Macromolecules* 1986, 19, 2922-2932. DOI: 10.1021/ma00166a008. (c) Riccardi, C. C.; Adabbo, H. E.; Williams, R. J. J. Curing Reaction of Epoxy Resins with Diamines. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 2481-2492. DOI: 10.1002/app.1984.070290805. (d) Charlesworth, J. An Analysis of the Substitution Effects

Involved in Diepoxide-Diamine Copolymerization Reactions. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 621-628. DOI: 10.1002/pol.1980.170180221. (e) Dušek, K.; Ilavský, M.; Luňak, S. Curing of epoxy resins. I. Statistics of curing of diepoxides with diamines. *J. Polym. Sci.: Symp.* **1975**, *53*, 29-44. DOI: 10.1002/polc.5070530107. (f) Luňák, S.; Dušek, K. Curing of epoxy resins. II. Curing of bisphenol a diglycidyl ether with diamines. *J. Polym. Sci.: Symp.* **1975**, *53*, 45-55. DOI: 10.1002/polc.5070530108. (g) Horie, K.; Hiura, H.; Sawada, M.; Mita, I.; Kambe, H. Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines. *J. Polym. Sci.: Part 1-A* **1970**, *8*, 1357-1372. DOI: 10.1002/pol.1970.150080605.

[40] Wang, X.; Gillham, J. K. Competitive primary amine/epoxy and secondary amine/epoxy reactions: Effect on the isothermal time-to-vitrify. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43*, 2267-2277. DOI: 10.1002/app.1991.070431216.

[41] Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J. A kinetic scheme for an amine-epoxy reaction with simultaneous etherification. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 3445-3456. DOI: 10.1002/app.1986.070320208.

[42] Mezzenga, R.; Boogh, L.; Manson, J. A. E.; Pettersson, B. Effects of the branching architecture on the reactivity of epoxy-amine groups. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4373-4379. DOI: 10.1021/ma991906w.

[43] Rozenberg B.A. Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines. In: Dušek K. (eds) Epoxy Resins and Composites II. Advances in Polymer Science, vol 75. Springer, Berlin, Heidelberg, **1986**. DOI: 10.1007/BFb0017916.

[44] Ramos, J. A.; Pagani, N.; Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Goyanes, S. N.; Mondragon, I. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems. *Polymer* **2005**, *46*, 3323-3328. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.02.069.

[45] Barrère, C.; Dal Maso, F. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **1997**, *52*, 317-335. DOI: 10.2516/ogst:1997043.

[46] Viretto, A.; Galy, J. Development of Biobased Epoxy Matrices for the Preparation of Green Composite Materials for Civil Engineering Applications *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, 1700521. DOI: 10.1002/mame.201700521.

[47] Bouteiller, L.; Le Barny, P. Polymer-dispersed liquid crystals: Preparation, operation and application. *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 157-174. DOI: 10.1080/02678299608032820.

[48] Kiselev, A. D.; Yaroshchuk, O. V.; Dolgov, L. Ordering of droplets and light scattering in polymer dispersed liquid crystal films. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 7183-7197. DOI: 10.1088/0953-8984/16/41/002.

[49] Eladak, S.; Grisin, T.; Moison, D.; Guerquin, M.-J.; N'Tumba-Byn, T.; Pozzi-Gaudin, S.; Benachi, A.; Livera, G.; Rouiller-Fabre, V.; Habert, R. A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. *Fertility and Sterility* **2015**, *103*, 11-21. DOI: 10.1016/j.fertnstert.2014.11.005.

[50] (a) Rosenmai, A. K.; Dybdahl, M.; Pedersen, M.; van Vugt-Lussenburg,B. M. A.; Wedebye,E. B.; Taxvig,C.; Vinggaard, A. M. Are Structural Analogues to Bisphenol A Safe Alternatives? *Toxicological Sciences* **2014**, *139*, 35-47. DOI: 10.1093/toxsci/kfu030. (b) Maiorana, A.; Stephen Spinella, S.; Gross,

R. A. Bio-Based Alternative to the Diglycidyl Ether of Bisphenol A with Controlled Materials Properties. *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 1021-1031. DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00014.

[51] Epoxy Resin Committee - July 2015, EPOXY RESINS IN MARINE COATINGS ASSESSMENT OF POTENTIAL BPA EMISSIONS. www.epoxy-europe.eu

[52] Hao, Y.; Liu, F.; Han, E-H. Protection of epoxy coatings containing polyaniline modified ultra-short glass fibers. *Progress in Organic Coatings*. **2013**, *76*, 571-580. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.11.012.

[53] Johari, G. P. Electrical properties of epoxy resins. In: Ellis B. (eds) *Chemistry and Technology of Epoxy Resins.* Springer, Dordrecht, **1993**, 175-205. DOI: 10.1007/978-94-011-2932-9_6.

[54] El-Tantawy, F.; Kamada, K.; Ohnabe, H. In situ network structure, electrical and thermal properties of conductive epoxy resin–carbon black composites for electrical heater applications. *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 112-126. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00401-9.

[55] Yan, L. Plain concrete cylinders and beams externally strengthened with natural flax fabric reinforced epoxy composites. *Mater. Struct.* **2016**, *49*, 2083-2095. DOI: 10.1617/s11527-015-0635-1.

[56] Cinquin, J. Les composites en aérospatiale. Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites, AM5645v1, **2002**.

[57] Petrie, E. M. Epoxy Adhesives Formulations, ed. McGraw-Hill, **2006**.

[58] Matsumoto, K.; Endo, T. Confinement of Ionic Liquid by Networked Polymers Based on Multifunctional Epoxy Resins. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6981-6986. DOI: 10.1021/ma801293j.

[59] Deen, G. R.; Wei, T. T.; Fatt, L. K. New stimuli-responsive polyampholyte: Effect of chemical structure and composition on solution properties and swelling mechanism. *Polymer* **2016**, *104*, 91-103. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.09.094.

[60] Fasciani, C.; Panero, S.; Hassoun, J.; Scrosati, B. Novel configuration of poly(vinylidenedifluoride)-based gel polymer electrolyte for application in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2015**, *294*, 180-186. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.068.

[61] Xue, Z.; Heb, D.; Xie, X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19218-19253. DOI: 10.1039/C5TA03471J.

[62] Yang, L.-Y.; Wei, D.-X.; Xu, M.; Yao,Y.-F.; Chen, Q. Transferring Lithium Ions in Nanochannels: A PEO/Li^+ Solid Polymer Electrolyte Design. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3631-3635. DOI: 10.1002/anie.201307423.

[63] Armand, M. Polymer solid electrolytes - an overview. Solid State Ionics **1983**, *9-10*, 745-754. DOI: 10.1016/0167-2738(83)90083-8.

[64] LECLERE, M., Synthèse de (poly)électrolytes pour accumulateur Li-ion à haute densité d'énergie, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2016**.

[65] Ye, Y.-S.; Rick, J.; Hwang, B.-J. Ionic liquid polymer electrolytes. *J. Mater. Chem. A.* **2013**, *1*, 2719-2743. DOI: 10.1039/C2TA00126H.

[66] Mecerreyes, D. Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology, ed. Springer, **2015**. DOI: 10.1007/978-3-662-44903-5.

[67] Kim, G-T.; Appetecchi, G. B.; Alessandrini, F.; Passerini, S. Solvent-free, PYR_{1A}TFSI ionic liquid-based ternary polymer electrolyte systems I. Electrochemical characterization. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 861-869. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.

[68] Kim, G.-T.; Jeong, S. S.; Xue, M.-Z.; Balducci, A.; Winter, M.; Passerini, S.; Alessandrini, F.; Appetecchi, G. B. Development of ionic liquid-based lithium battery prototypes. *J. Power Sources* **2012**, *199*, 239-246. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.036.

[69] Yongxin, A.; Xinqun, C.; Pengjian, Z.; Lixia, L.; Geping, Y. Improved properties of polymer electrolyte by ionic liquid PP1.3TFSI for secondary lithium ion battery. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 383-389. DOI: 10.1007/s10008-011-1340-9.

[70] Fisher, A. S.; Khalid, M. B.; Widstrom, M.; Kofinas, P. Solid polymer electrolytes with sulfur based ionic liquid for lithium batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9767-9773. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.081.

[71] Choi, J.-W.; Cheruvally, G.; Kim, Y.-H.; Kim, J.-K.; Manuel, J.; Raghavan, P.; Ahn, J.-H.; Kim, K.-W.; Ahn, H.-J.; Choi, D. S.; Song, C. E. Poly(ethylene oxide)-based polymer electrolyte incorporating room-temperature ionic liquid for lithium batteries. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1235-1241. DOI: 10.1016/j.ssi.2007.06.006.

[72] Ferrari, S.; Quartarone, E.; Mustarelli, P.; Magistris, A.; Fagnoni, M.; Protti, S.; Gerbaldi, C.; Spinella, A. Lithium ion conducting PVdF-HFP composite gel electrolytes based on N-methoxyethyl- N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide ionic liquid. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 559-566. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.015.

[73] Sirisopanaporn, C.; Fernicola, A.; Scrosati, B. New ionic liquid-based membranes for lithium battery application. *J. Power Sources* **2009**, *186*, 490-495. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.036.

[74] Yang, P.; Cui, W.; Li, L.; Liu, L.; An, M. Characterization and properties of ternary P(VdF-HFP)-LiTFSI-EMITFSI ionic liquid polymer electrolytes. *Solid State Sciences* **2012**, *14*, 598-606. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.02.005.

[75] Yang, P.; Liu, L.; Li, L.; Hou, J.; Xu, Y.; Ren, X.; An, M.; Li, N. Gel polymer electrolyte based on polyvinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene and ionic liquid for lithium ion battery. *Electrochim. Acta* **2014**, *115*, 454-460. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.202.

[76] Kimura, K.; Matsumoto, H.; Hassoun, J.; Panero, S.; Scrosati, B.; Tominaga, Y. A QuaternaryPoly(ethylene carbonate)-Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-Ionic Liquid-Silica Fiber Composite Polymer Electrolyte for Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *175*, 134-140. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.117.

[77] Bhandary, R.; Schönhoff, M. Polymer effect on lithium ion dynamics in gel polymer electrolytes: Cationic versus acrylate polymer. *Electrochim. Acta* **2015**, *174*, 753-761. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.145.

[78] Feng, T.; Wu, F.; Wu, C.; Wang, X.; Feng, G.; Yang, H. A free-standing, self-assembly ternary membrane with high conductivity for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics* **2012**, *221*, 28-34. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.06.013.

[79] Appetecchi, G. B.; Kim, G.-T.; Montanino, M.; Carewska, M.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D.; De Meatza, I. Ternary polymer electrolytes containing pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids for lithium batteries. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3668-3675. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.146.

[80] Li, M.; Yang, L.; Fang, S.; Dong, S.; Hirano, S.-I.; Tachibana, K. Polymer electrolytes containing guanidinium-based polymeric ionic liquids for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 8662-8668. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.059.

[81] Yin, K.; Zhang, Z.; Yang, L.; Hirano, S-I. An imidazolium-based polymerized ionic liquid via novel synthetic strategy as polymer electrolytes for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **2014**, *258*, 150-154. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.057.

[82] Li, M.; Wang, L.; Yang, B.; Du, T.; Zhang, Y. Facile preparation of polymer electrolytes based on the polymerized ionic liquid poly((4-vinylbenzyl)trimethylammonium bis(trifluoromethanesulfonylimide)) for lithium secondary batteries. *Electrochim. Acta* **2014**, *123*, 296-302. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.179.

[83] Rymarczyk, J.; Carewska, M.; Appetecchi, G. B.; Zane, D.; Alessandrini, F.; Passerini, S. A novel ternary polymer electrolyte for LMP batteries based on thermal cross-linked poly(urethane acrylate) in presence of a lithium salt and an ionic liquid. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2153-2161. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.04.026.

[84] Rupp, B.; Schmuck, M.; Balducci, A.; Winter, M.; Kern, W. Polymer electrolyte for lithium batteries based on photochemically crosslinked poly(ethylene oxide) and ionic liquid. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2986-2990. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.06.022.

[85] Kim, G. T.; Appetecchi, G. B.; Carewska, M.; Joost, M.; Balducci, A.; Winter, M.; Passerini, S. UV cross-linked, lithium-conducting ternary polymer electrolytes containing ionic liquids. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6130-6137. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.079.

[86] Tigelaar, D. M.; Meador, M. A. B.; Bennett, W. R. Composite Electrolytes for Lithium Batteries: Ionic Liquids in APTES Cross-Linked Polymers. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4159-4164. DOI: 10.1021/ma062804q.

[87] Sotta, D.; Bernard, J.; Sauvant-Moynot, V. Application of electrochemical impedance spectroscopy to the study of ionic transport in polymer-based electrolytes. *Prog. Org. Coat.* **2010**, *69*, 207-214. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.04.011.

[88] Stepniak, I. Compatibility of poly(bisAEA4)-LiTFSIeMPPipTFSI ionic liquid gel polymer electrolyte with $Li_4Ti_5O_{12}$ lithium ion battery anode. *J. Power Sources* **2014**, *247*, 112-116. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.080.

[89] Stepniak, I.; Andrzejewska, E.; Dembna, A.; Galinski, M. Characterization and application of N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid–based gel polymer electrolyte prepared in situ by photopolymerization method in lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **2014**, *121*, 27-33. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.121.

[90] Liao, C.; Sun, X.-G.; Dai, S. Crosslinked gel polymer electrolytes based on polyethylene glycol methacrylate and ionic liquid for lithium ion battery applications. *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 889-894. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.027.

[91] Libo, L.; Jiesi, L.; Shuo, Y.; Shaowen, G.; Peixia, Y. Gel polymer electrolytes containing ionic liquids prepared by radical polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2014**, *459*, 136-141. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.06.004.

[92] Choi, J.-A.; Kang, Y.; Kim, D.-W. Lithium polymer cell assembled by in situ chemical cross-linking of ionic liquid electrolyte with phosphazene-based cross-linking agent. *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 359-364. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.083.

[93] Shin, J.-H.; Henderson, W. A.; Passerini, S. PEO-Based Polymer Electrolytes with Ionic Liquids and Their Use in Lithium Metal-Polymer Electrolyte Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A978-A983. DOI: 10.1149/1.1890701.

[94] Shirshova, N.; Bismarck, A.; Carreyette, S.; Fontana, Q. P. V.; Greenhalgh, E. S.; Jacobsson, P.; Johansson, P.; Marczewski, M. J.; Kalinka, G.; Kucernak, A. R. J.; Scheers, J.; Shaffer, M. S. P.; Steinke, J. H. G.; Wienrich, M. Structural supercapacitor electrolytes based on bicontinuous ionic liquid–epoxy resin systems. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 15300-15309. DOI: 10.1039/C3TA13163G.

[95] Nishimura, N.; Ohno, H. 15th anniversary of polymerised ionic liquids. *Polymer* **2014**, *55*, 3289-3297. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.02.042.

[96] (a) Jia, H.; Lian, P.; Liang, Y.; Zhu, Y.; Huang, P.; Wu, H.; Leng, X.; Zhou, H. Systematic Investigation of the Effects of Zwitterionic Surface-Active Ionic Liquids on the Interfacial Tension of a Water/Crude Oil System and Their Application To Enhance Crude Oil Recovery. *Energy Fuels* **2018**, *32*, 154-160. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02746. (b) Wang, J.; Wang, Z.; Wang, J.; Wang, S. Improving the water flux and bio-fouling resistance of reverse osmosis (RO) membrane through surface modification by zwitterionic polymer. *J. Memb. Sci.* **2015**, *493*, 188-199. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.06.036.

[97] Yuan, J.; Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. *Polymer* **2011**, *52*, 1469-1482. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.01.043.

[98] Vijayakrishna, K.; Jewrajka, S. K.; Ruiz, A.; Marcilla, R.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Gnanou, Y. Synthesis by RAFT and ionic responsiveness of double hydrophilic block copolymers based on ionic liquid monomer units. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6299-6308. DOI: 10.1021/ma800677h.

[99] Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. "Green" atom transfer radical polymerization: From process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270-2299. DOI: 10.1021/cr050947p.

[100] Vygodskii, Y. S.; Shaplov, A. S.; Lozinskaya, E. I.; Lyssenko, K. A.; Golovanov, D. G.; Malyshkina, I. A.; Gavrilova, N. D.; Buchmeiser, M. R. Conductive polymer electrolytes derived from poly(norbornene)s with pendant ionic imidazolium moieties. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 40-51. DOI: 10.1002/macp.200700378.

[101] Salamone, J. C.; Israel, S. C.; Taylor, P.; Snider, B. Synthesis and homopolymerization of vinylimidazolium salts. *Polymer* **1973**, *14*, 639-644. DOI: 10.1016/0032-3861(73)90039-6.

[102] Salamone, J. C.; Israel, S. C.; Taylor, P.; Snider, B. Polyvinylimidazolium salts of varying hydrophilic-hydrophobic character. *J. Polymer Sci.: Symposium* **1974**, *45*, 65-73. DOI: 10.1002/polc.5070450106.

[103] (a) Strauss, U. P.; Gershfeld, N. L. The Transition from Typical Polyelectrolyte to Polysoap. I. Viscosity and Solubilization Studies on Copolymers of 4-Vinyl-N-ethylpyridinium Bromide and 4-Vinyl-

N-n-dodecylpyridinium Bromide. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 747-753. DOI: 10.1021/j150519a013. (b) Strauss, U. P.; Gershfeld, N. L.; Crook, E. H. The Transition from Typical Polyelectrolyte to Polysoap. II. Viscosity Studies of Poly-4-vinylpyridine Derivatives in Aqueous KBr Solutions. *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 577-584. DOI: 10.1021/j150539a016.

[104] Ohno, H. Design of ion conductive polymers based on ionic liquids. *Macromol. Symp.* **2007**, *249–250*, 551–556. DOI: 10.1002/masy.200750435.

[105] Ohno H, Ito K. Room-temperature molten salt polymers as a matrix for fast ion conduction. *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 751-752. DOI: 10.1246/cl.1998.751.

[106] Yoshizawa, M.; Hirao, M.; Ito-Akita, K.; Ohno, H. Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1057-1062. DOI: 10.1039/B101079O.

[107] Yoshizawa, M.; Ogihara, W.; Ohno, H. Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers. *Polym. Adv. Technol*. **2002**, *13*, 589-594. DOI: 10.1002/pat.261.

[108] Ogihara, W.; Washiro, S.; Nakajima, H.; Ohno, H. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2614-2619. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.07.043.

[109] Döbbelin, M.; Azcune, I.; Bedu, M.; Ruiz de Luzuriaga, A.; Genua, A.; Jovanovski, V.; Cabañero, G.; Odriozola I. Synthesis of pyrrolidinium based poly(ionic liquid) electrolytes with poly(ethylene glycol) side chains. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1583-1590. DOI: 10.1021/cm203790z.

[110] Dimitrov-Raytchev, P.; Beghdadi, S.; Serghei, A.; Drockenmuller, E. Main-chain 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquid)s issued from AB + AB click chemistry polyaddition. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 34-38. DOI: 10.1002/pola.26326.

[111] (a) Zhang, Y.; Zhao, L.; Patra, P. K.; Hu, D.; Ying, J. Y. Colloidal poly-imidazolium salts and derivatives. *Nano Today* **2009**, 4, 13-20. DOI: 10.1016/j.nantod.2008.10.015. (b) Amarasekara, A. S.; Callis, B.; Wiredu, B. Synthesis and characterization of branched polymeric ionic liquids with imidazolium chloride segments. *Polym. Bull.* **2012**, *68*, 901-908. DOI 10.1007/s00289-011-0578-9.

[112] Schüler, F.; Kerscher, B.; Beckert, F.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. Hyperbranched polymeric ionic liquids with onion-like topology as transporters and compartmentalized systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 455-458. DOI: 10.1002/anie.201205130.

[113] Ohno, H.; Yoshizawa, M.; Ogihara, W. Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 255-261. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.091.

[114] (a) Kohno Y.; Ohno, H. Key Factors to Prepare Polyelectrolytes Showing Temperature-Sensitive Lower Critical Solution Temperature-type Phase Transitions in Water. *Aust. J. Chem.* **2011*, 65***, 91-94. DOI : 10.1071/CH11378. ; (b) Kohno, Y.; Deguchi, Y.; Ohno, H. Ionic liquid-derived charged polymers to show highly thermoresponsive LCST-type transition with water at desired temperatures. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11883-11885. DOI: 10.1039/C2CC36913C.

[115] Men, Y.; Li, X-H.; Antonietti, M.; Yuan, J. Poly(tetrabutylphosphonium 4-styrenesulfonate): a poly(ionic liquid) stabilizer for graphene being multi-responsive. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 871-873. DOI: 10.1039/C2PY20011B.

[116] Kohno, Y.; Saita, S.; Men, Y.; Yuan, J.; Ohno, H. Thermoresponsive polyelectrolytes derived from ionic liquids. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2163-2178. DOI: 10.1039/C4PY01665C.

[117] Juger, J.; Meyer, F.; Vidal, F.; Chevrot, C.; Teyssié, D. Synthesis, polymerization and conducting properties of an ionic liquid-type anionic monomer. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 128-131. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.10.096.

[118] Shaplov, A. S.; Vlasov, P. S.; Armand, M.; Lozinskaya, E. I.; Ponkratov, D. O.; Malyshkina, I. A.; Vidal, F.; Okatova, O. V.; Pavlov, G. M.; Wandrey, C.; Godovikov, I. A.; Vygodskii, Y. S. Design and synthesis of new anionic "polymeric ionic liquids" with high charge delocalization. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2609-2618. DOI: 10.1039/C1PY00282A.

[119] Shaplov, A. S.; Ponkratov, D. O.; Vlasov, P. S.; Lozinskaya, E. I.; Komarova, L. I.; Malyshkina, I. A.; Vidal, F.; Nguyen, G. T. M.; Armand, M.; Wandrey, C.; Vygodskii, Y. S. Synthesis and Properties of Polymeric Analogs of Ionic Liquids. *Polym. Sci. Ser. B* **2013**, *55*, 122-138. DOI: 10.1134/S1560090413030044.

[120] (a) Deavin, O. I.; Murphy, S.; Ong, A. L.; Poynton, S. D.; Zeng, R.; Herman, H.; Varcoe, J. R. Anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells: comparison of pendent benzyltrimethylammonium- and benzylmethylimidazolium-head-groups. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8584-8597. DOI: 10.1039/C2EE22466F. (b) Luo, Y.; Guo, J.; Wang, C.; Chu, D. An acrylate-polymer-based electrolyte membrane for alkaline fuel cell applications. *ChemSusChem* **2011**, 4, 1557-1560. DOI: 10.1002/cssc.201100287. (c) Li, W. ; Fang, J. ; Lv, M.; Chen, C.; Chi, X.; Yang, Y.; Zhang, Y. Novel anion exchange membranes based on polymerizable imidazolium salt for alkaline fuel cell applications. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11340-11346. DOI: 10.1039/C1JM11093D.

[121] (a) Lin, B.; Qiu, L.; Lu, J.; Yan, F. Cross-linked alkaline ionic liquid-based polymer electrolytes for alkaline fuel cell applications. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6718-6725. DOI: 10.1021/cm102957g. (b) Qiu, B.; Lin, B.; Si, Z;. Qiu, L.; Chu, F.; Zhao, J.; Yan, F. Bis-imidazolium-based anion-exchange membranes for alkaline fuel cells. *J. Power Sources* **2012**, *217*, 329-335. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.041. (c) Qiu, B.; Lin, B.; Qiu, L.; Yan, F. Alkaline imidazolium- and quaternary ammonium-functionalized anion exchange membranes for alkaline fuel cell applications. ***J. Mater. Chem.*** **2012**, ***22***, 1040-1045. DOI: 10.1039/c1jm14331j.

[122] (a) Azaceta, E.; Marcilla, R.; Sanchez-Diaz, A.; Palomares, E.; Mecerreyes, D. Synthesis and characterization of poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium) iodide polymers for quasi-solid electrolytes in dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 42-46. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.01.058. (b) Zhao, J.; Shen, X.; Yan, F.; Qiu, L.; Lee, S.; Sun, B. Solvent-free ionic liquid/poly(ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Mater.Chem.* **2011**, *21*, 7326-7330. DOI: 10.1039/C1JM10346F.

[123] Chen, X.; Zhao, J.; Zhang, J.; Qiu, L.; Xu, D.; Zhang, H.; Han, X.; Sun, B.; Fu, G.; Zhang, Y.; Yan, F. Bis-imidazolium based poly(ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18018-18024. DOI: 10.1039/C2JM33273F.

[124] Li, M.; Yang, L.; Fang, S.; Dong, S.; Hirano, S.-I.; Tachibana, K. Polymerized ionic liquids with guanidinium cations as host for gel polymer electrolytes in lithium metal batteries. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 259-264. DOI: 10.1002/pi.3181.

[125] Green, O.; Grubjesic, S.; Lee, S.; Firestone, M. A. The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials. *Polymer Reviews* **2009**, *49*, 339-360. DOI: DOI: 10.1080/15583720903291116.

[126] Lu, J.; Yan, F.; Texter, J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 431-448. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.001.

[127] Texter J. Anion responsive imidazolium-based polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1996−2014. DOI: 10.1002/marc.201200525.

[128] Zhang, Y.; Chen, X.; Lan, J.; You, J.; Chen, L. Synthesis and biological applications of imidazolium-based polymerized ionic liquid as a gene delivery vector. *Chem. Biol. Drug. Des.* **2009**, *74*, 282-288. DOI: 10.1111/j.1747-0285.2009.00858.x.

[129] Allen, M. H; Green, M. D.; Getaneh, H. K.; Miller, K. M.; Long, T. E. Tailoring charge density and hydrogen bonding of imidazolium copolymers for efficient gene delivery. *Biomacromolecules* **2011**, 12, 2243-2250. DOI: 10.1021/bm2003303.

[130] Hemp, S. T.; Allen, M. H.; Green, M. D.; Long, T. E. Phosphonium-containing polyelectrolytes for nonviral gene delivery. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 231-238. DOI: 10.1021/bm201503a.

[131] Lopez M. S.-P.; Mecerreyes, D.; Lopez-Cabarcos, E.; Lopez-Ruiz, B. Amperometric glucose biosensor based on polymerized ionic liquid microparticles. *Biosens. Bioelectron.* **2006**, *21*, 2320–2328. DOI: 10.1016/j.bios.2006.02.019.

[132] Xiao, C.; Chu, X.; Wu, B.; Pang, H.; Zhang, X.; Chen, J. Polymerized ionic liquid-wrapped carbon nanotubes: the promising composites for direct electrochemistry and biosensing of redox protein. *Talanta* **2010**, 80, 1719-1724. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.10.012.

[133] Chu, X.; Wu, B.; Xiao, C.; Zhang, X.; Chen, J. A new amperometric glucose biosensor based on platinum nanoparticles/polymerized ionic liquid-carbon nanotubes nanocomposites. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2848-2852. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.12.057.

[134] Zhao, Q.; Anderson, J. L. Highly selective GC stationary phases consisting of binary mixtures of polymeric ionic liquids. *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 79-87. DOI: 10.1002/jssc.200900591.

[135] Hsieh, Y.-N.; Ho, W.-Y.; Horng, R. S.; Huang, P.-C.; Hsu, C.-Y.; Huang, H.-H.; Kuei, C.-H. Study of Anion Effects on Separation Phenomenon for the Vinyloctylimidazolium Based Ionic Liquid Polymer Stationary Phases in GC. *Chromatographia* **2007**, *66*, 607-611. DOI: 10.1365/s10337-007-0334-3.

[136] López-Darias, J.; Pinoa, V.; Meng, Y.; Anderson, J. L; Afonsoa, A. M. Utilization of a benzyl functionalized polymeric ionic liquid for the sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons; parabens and alkylphenols in waters using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–flame ionization detection. *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 7189-7197. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.09.016.

[137] Li, J.; Han, H.; Wang, Q.; Liu, X.; Jiang, S. Polymeric ionic liquid as a dynamic coating additive for separation of basic proteins by capillary electrophoresis**.** *Anal. Chim. Acta* **2010**, *674*, 243-248. DOI: 10.1016/j.aca.2010.06.044.

[138] Zhao, Q.; Yin, M.; Zhang, A. P.; Prescher, S.; Antonietti, M.; Yuan, J. Hierarchically Structured Nanoporous Poly(Ionic Liquid) Membranes: Facile Preparation and Application in Fiber-Optic pH Sensing. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5549-5552. DOI: 10.1021/ja402100r.

[139] Li, Y.; Li, G.; Wang, X.; Zhu, Z.; Ma, H.; Zhang, T.; Jin, J. Poly(ionic liquid)-wrapped single-walled carbon nanotubes for sub-ppb detection of CO_2. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8222-8224. DOI: 10.1039/c2cc33365a.

[140] Dai, Z.; Noble, R. D.; Gin, D. L.; Zhang, X.; Deng, L. Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO_2 separation. *J. Membrane Sci.* **2016**, *497*, 1-20. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.08.060.

[141] Jue, M. L.; Lively, R. P. Targeted gas separations through polymer membrane functionalization. *React. Funct. Polym.* **2015**, *86*, 88-110. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.002.

[142] Zulfiqar, S.; Sarwar, M. I.; Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids for CO_2 capture and separation: Potential, progress and challenges. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6435-6451. DOI: 10.1039/C5PY00842E.

[143] Xie, Y.; Zhang, Z.; Jiang, T.; He, J.; Han, B.; Wu, T.; Ding, K. CO_2 Cycloaddition Reactions Catalyzed by an Ionic Liquid Grafted onto a Highly Cross-Linked Polymer Matrix. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7255-7258 DOI: 10.1002/anie.200701467.

[144] Xiong, Y.; Wang, Y.; Wang, H.; Wang, R. A facile one-step synthesis to ionic liquid-based cross-linked polymeric nanoparticles and their application for CO2 fixation. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2306-2315. DOI: 10.1039/C1PY00201E.

[145] Kuzmicz, D.; Coupillaud, P.; Men, Y.; Vignolle, J.; Vendraminetto, G.; Ambrogi, M.; Taton, D.; Yuan, J. Functional mesoporous poly(ionic liquid)-based copolymer monoliths: From synthesis to catalysis and microporous carbon production. *Polymer* **2014**, *55*, 3423-3430. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.04.032.

[146] Pinaud, J.; Vignolle, J.; Gnanou, Y.; Taton, D. Poly(*N*-heterocyclic-carbene)s and their CO_2 Adducts as Recyclable Polymer-Supported Organocatalysts for Benzoin Condensation and Transesterification Reactions. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1900-1908. DOI: 10.1021/ma1024285.

[147] Coupillaud, P.; Pinaud, J.; Guidolin, N.; Vignolle, J.; Fèvre, M.; Veaudecrenne, E.; Mecerreyes, D.; Taton, D. Poly(ionic liquid)s Based on Imidazolium Hydrogen Carbonate Monomer Units as Recyclable Polymer Supported *N*-Heterocyclic Carbenes: Use in Organocatalysis. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 4530-4540. DOI: 10.1002/pola.26869.

[148] Coupillaud, P.; Vignolle, J.; Mecerreyes, D.; Taton, D. Post-polymerization modification and organocatalysis using reactive statistical poly(ionic liquid)-based copolymers. *Polymer* **2014**, *55*, 3404-3414. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.02.043.

[149] Mu, X.-D.; Meng, J.-Q.; Li, Z.-C.; Kou, Y. Rhodium Nanoparticles Stabilized by Ionic Copolymers in Ionic Liquids: Long Lifetime Nanocluster Catalysts for Benzene Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9694-9695. DOI: 10.1021/ja051803v.

[150] Yang, J.; Qiu, L.; Liu, B.; Peng, Y.; Yan, F.; Shang, S. Synthesis of Polymeric Ionic Liquid Microsphere/Pt Nanoparticle Hybrids for Electrocatalytic Oxidation of Methanol and Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4531-4538. DOI: 10.1002/pola.24895.

[151] Zhao, Q.; Zhang, P.; Antonietti, M.; Yuan, J. Poly(ionic liquid) Complex with Spontaneous Micro-/Mesoporosity: Template-Free Synthesis and Application as Catalyst Support. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11852-11855. DOI: 10.1021/ja303552p.

[152] Gu, Y.; Favier, I.; Pradel, C.; Gin, D. L.; Lahitte, J.-F.; Noble, R. D.; Gomez, M.; Remigy, J.-C. High catalytic efficiency of palladium nanoparticles immobilized in a polymer membrane containing poly(ionic liquid) in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *J. Membrane Sci.* **2015**, *492*, 331-339. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.05.051.

[153] Gu, Y.; Zhang, S.; Martinetti, L.; Lee, K. H.; McIntosh, L. D.; Frisbie, C. D.; Lodge, T. P. High Toughness, High Conductivity Ion Gels by Sequential Triblock Copolymer Self-Assembly and Chemical Cross-Linking. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9652-9655. DOI**:** 10.1021/ja4051394.

[154] Saricilar, S.; Antiohos, D.; Shu, K.; Whitten, P. G.; Wagner, K.; Wang, C.; Wallace, G. G. High strain stretchable solid electrolytes. *Electrochem. Commun.* **2013**, *32*, 47-50. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.03.035.

[155] Tang, B.; White, S. P.; Frisbie, C. D.; Lodge, T. P. Synergistic Increase in Ionic Conductivity and Modulus of Triblock Copolymer Ion Gels. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4942-4950. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00882.

[156] Soares, B. G.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gerard, J.-F. Preparation of epoxy/MCDEA networks modified with ionic liquids. *Polymer* **2012**, *53*, 60-66. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.11.043.

[157] Soares, B.G.; Silva, A. A.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. New Epoxy/Jeffamine networks modified with ionic liquids. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 39834. DOI: 10.1002/app.39834.

[158] (a) Silva, A. A.; Livi, S.; Netto, D. B.; Soares, B.G.; Duchet, J., Gérard, J.-F. New epoxy systems based on ionic liquid. *Polymer* **2013**, *54*, 2123-2129. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.021. (b) Livi, S.; Silva, A. A.; Thimont, Y.; Nguyen, T. K. L.; Soares, B.G.; Gérard, J.-F.; Duchet-Rumeau, J. Nanostructured thermosets from ionic liquid building block-epoxy prepolymer mixtures. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 28099-28106. DOI: 10.1039/c4ra03643c.

[159] Rahmathullah, M. A. M.; Jeyarajasingam, Merritt, B.; VanLandingham, M.; McKnight, S. H.; Palmese, G. R. Room temperature ionic liquids as thermally latent initiators for polymerization of epoxy resins. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3219-3221. DOI: 10.1021/ma802669k.

[160] Kowalczyk, K.; Spychaj, T. Ionic liquids as convenient latent hardeners of epoxy resins. *Polimery* **2003**, *48*, 833-835. ISSN: 0032-2725.

[161] Andrieu, X.; Boeuve, J. P.; Vicédo, T. New conducting polymer networks. *J. Power Sources* **1993**, *44*, 445-451. DOI: 10.1016/0378-7753(93)80187-T.

[162] Liang, W.-J.; Chen, T.-Y.; Kuo, P.-L. Solide polymer electrolytes. VII. Preparation and ionic conductivity of gelled polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) diglycidyl ether cured with α,ω-diamino poly(propylene oxide). *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 1264-1270. DOI: 10.1002/app.13716.

[163] Unal, B.; Klein, R. J.; Yocca, K. R.; Hedden, R. C. Influence of DGEBA crosslinking on Li^+ ion conduction in poly(ethyleneimine) gels. *Polymer* **2007**, *48*, 6077-6085. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.08.003.

[164] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Ion Conductive Networked Polymers Based on an Ionic Liquid Epoxide Having a Quaternary Ammonium Salt Structure. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4580-4584. DOI: 10.1021/ma900508q.

[165] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers with Lithium Counter Cations from a Difunctional Epoxide Containing Poly(ethylene glycol) and an Epoxide Monomer Carrying a Lithium Sulfonate Salt Moiety. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3113-3118. DOI: 10.1002/pola.24092.

[166] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers by Copolymerization of Monoepoxy-Substituted Lithium Sulfonylimide and Diepoxy-Substituted Poly(ethylene glycol), and Their Properties. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. **2011**, *49*, 1874-1880. DOI: 10.1002/pola.24614.

[167] Washiro, S.; Yoshizawa, M.; Nakajima, H.; Ohno, H. Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids. *Polymer* **2004**, *45*, 1577-1582. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.01.003.

[168] Altava, B.; Compañ, V.; Andrio, A.; del Castillo, L. F.; Mollá, S.; Burguete, M. I.; García-Verdugo, E.; Luis, S.V. Conductive films based on composite polymers containing ionic liquids absorbed on crosslinked polymeric ionic-like liquids (SILLPs). *Polymer* **2015**, *72*, 69-81. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.07.009.

[169] Shaplov, A. S.; Ponkratov, D. O.; Vlasov, P. S; Lozinskaya, E. I; Gumileva, L. V.; Surcin, C.; Morcrette, M.; Armand, M.; Aubert, P.-H.; Vidal, F.; Vygodskii, Y. S. Ionic semi-interpenetrating networks as a new approach for highly conductive and stretchable polymer materials. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2188-2198. DOI: 10.1039/c4ta05833j.

[170] Nguyen, T. K. L.; Livi, S.; Pruvost, S.; Soares, B. G.; Duchet-Rumeau, J. Ionic Liquids as Reactive Additives for the Preparation and Modification of Epoxy Networks. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 3463–3471. DOI: 10.1002/pola.27420.

[171] Leclère, M.; Livi, S.; Maréchal, M.; Picard, L.; Duchet-Rumeau, J. The properties of new epoxy networks swollen with ionic liquids. ***RSC Adv.*** **2016**, ***6***, 56193-56204. DOI: 10.1039/C6RA08824D.

[172] Leclère, M.; Bernard, L.; Livi, S.; Bardet, M.; Guillermo, A.; Picard, L.; Duchet-Rumeau, J. Gelled Electrolyte Containing Phosphonium Ionic Liquids for Lithium-Ion Batteries. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 435. DOI: 10.3390/nano8060435.

[173] Matsumoto, K.; Endo, T. Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers. *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 278-282. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.018.

[174] Matsumoto, K.; Endo, T. Synthesis of Networked Polymers by Copolymerizationof Monoepoxy-Substituted Lithium Sulfonylimide and Diepoxy-Substituted Poly(ethylene glycol), and Their Properties. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1874-1880. DOI: 10.1002/pola.24614.

[175] Matsumoto, K.; Endo, T. Preparation and Properties of Ionic-Liquid-Containing Poly(ethylene glycol)-Based Networked Polymer Films Having Lithium Salt Structures. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3582-3587. DOI: 10.1002/pola.24795.

[176] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Carlisle, T. K.; Swanson, A. K.; Noble R. D.; Gin, D. L. Cross-linked ionic resins and gels from epoxide-functionalized imidazolium ionic liquid monomers. *Polymer*. **2014**, *55*, 3305-3313. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.04.039.

[177] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Barton, J. A.; Gin, D. L.; Noble R. D. Effect of Monomer Structure on Curing Behavior, CO2 Solubility, and Gas permeability of Ionic Liquid-Based Epoxy-Amine Resins and Ion-gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4396-4406. DOI: 10.1021/ie5035122.

[178] Nguyen, T. K. L.; Obadia, M. M.; Serghei, A.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Drockenmuller, E. 1,2,3-Triazolium-Based Epoxy-Amine Networks: Ion-Conducting Polymer Electrolytes. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1168-1174. DOI: 10.1002/marc.201600018.

[179] Koch, V. R.; Nanjundiah, C.; Appetecchi, G. B.; Scrosati, B. The interfacial stability of Li with two new solvent-free ionic liquids: 1, 2-dimethyl-3-propylimidazolium imide and methide. *J. Electrochem Soc.* **1995**, *142*, 116-118. DOI: 10.1149/1.2044332.

[180] Papageorgiou, N.; Athanassov, Y.; Armand, M.; Bonhote, P.; Pettersson, H.; Azam, A.; Grätzel, M. The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications. *J. Electrochem Soc.* **1996**, *143*, 3099-3108. DOI: 10.1149/1.1837171.

[181] (a) Joo, M.; Shin, J.; Kim, J.; You, J. B.; Yoo, Y.; Kwak, M. J.; Oh, M. S.; Im, S. G. One-Step Synthesis of Cross-Linked Ionic Polymer Thin Films in Vapor Phase and Its Application to an Oil/Water Separation Membrane. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2329-2337. DOI: 10.1021/jacs.6b11349. (b) Dou, H.; Jiang, B.; Xiao, X.; Xu, M.; Tantai, X.; Wang, B.; Sun, Y.; Zhang, L. Novel Protic Ionic Liquid Composite Membranes with Fast and Selective Gas Transport Nanochannels for Ethylene/Ethane Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, *10*, 13963-13974. DOI: 10.1021/acsami.8b00123.

[182] Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. Poly(ionic liquid)s: An update. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1009-1036. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.04.002.

[183] Tang, H.; Tang, J.; Ding, S.; Radosz, M.; Shen, Y. Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1432-1443. DOI: 10.1002/pola.20600.

[184] (a) Gu, Y.; Lodge, T. P. Synthesis and gas separation performance of triblock copolymer ion gels with a polymerized ionic liquid mid-block. *Macromolecules*. **2011**, *44*, 1732-1736. DOI: 10.1021/ma2001838. (b) Green, M. D.; Choi, J. H.; Winey, K. I.; Long, T. E. Synthesis of imidazolium-containing ABA triblock copolymers: role of charge placement, charge density, and ionic liquid incorporation. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4749-4757. DOI: 10.1021/ma300185b. (c) Dimitrov-Raytchev, P.; Beghdadi, S.; A. Serghei, A.; Drockenmuller, E. Main-chain 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquid)s issued from AB + AB click chemistry polyaddition. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, **2013**, *51*, 34-38. DOI: 10.1002/pola.26326. (d) Mudraboyina, B. P.; Obadia, M. M.; Allaoua, I.; Sood, R.; Serghei, A.; Drockenmuller, E. 1,2,3-Triazolium-Based Poly(ionic liquid)s with Enhanced Ion Conducting Properties Obtained through a Click Chemistry Polyaddition Strategy. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1720-1726. DOI: 10.1021/cm500021z.

[185] Liang, W.-J.; Kuo, C.-L.; Lin, C.-L.; Kuo, P.-L. Solid polymer electrolytes. IV. Preparation and characterization of novel crosslinked epoxy-siloxane polymer complexes as polymer electrolytes. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem*. **2002**, *40*, 1226-1235. DOI: 10.1002/pola.10204.

[186] Zhang, W.; Yuan, J. Poly (1-Vinyl-1,2,4-triazolium) Poly (Ionic Liquid)s: Synthesis and the Unique Behavior in Loading Metal Ions. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1124-1129. DOI: 10.1002/marc.201600001.

[187] Chardin, C.; Rouden, J.; Livi, S.; Baudoux, J. Dimethyldioxirane (DMDO) as a valuable oxidant for the synthesis of polyfunctional aromatic imidazolium monomers bearing epoxides. *Green Chem*. **2017**, *19*, 5054-5059. DOI: 10.1039/C7GC02372C.

[188] Amaral, C. R.; Rodriguez, R. J. S.; Garcia, F. G.; Junior, L. P. B.; Carvalho, E. A. Impact of Aliphatic Amine Comonomers on DGEBA Epoxy Network Properties. *Polym. Eng. Sci.* **2014**, *54*, 2132-2138. DOI: 10.1002/pen.23751.

[189] (a) Shechter, L.; Wynstra, J.; Kurkjy, R. P. Glycidyl ether reactions with amines. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 94-97. DOI: 10.1021/ie50553a029. (b) Smith, I. T. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. *Polymer* **1961**, *2*, 95-108. DOI: 10.1016/0032-3861(61)90010-6.

[190] (a) Maka, H.; Spychaj, T.; Pilawka, R. Epoxy Resin/Ionic Liquid Systems: The Influence of Imidazolium Cation Size and Anion Type on Reactivity and Thermomechanical Properties. *Ind. Eng. Chem.* Res. **2012**, *51*, 5197-5206. DOI: 10.1021/ie202321j. (b) Maka, H.; Spychaj, T.; Zencker, M. High performance epoxy composites cured with ionic liquids. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *31*, 192-198. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.06.023.

[191] (a) Muhizi, T. Synthesis and Evaluation of the Antimicrobial Activity of Dodecyl Trimethyl Ammonium and N-(N, N-Dimethylamino) Propyl Glucosylamine. *Orient. J. Chem.* **2014**, *30*, 687-694. DOI: 10.13005/ojc/300239. (b) Kreke, P. J.; Magid, L. J.; Gee, J. C. ^{1}H and ^{13}C NMR Studies of Mixed Counterion, Cetyltrimethylammonium Bromide/Cetyltrimethylammonium Dichlorobenzoate, Surfactant Solutions: The Intercalation of Aromatic Counterions. *Langmuir* **1996**, *12*, 699-705. DOI: 10.1021/la9509662. (c) Yu, J.-S.; Wu, F.-G.; Zhou, Y.; Zheng, Y.-Z.; Yu, Z.-W. Selective recognition induced nanostructures in a cucurbit[7]uril-based host-guest system: micelles, nanorods, and nanosheets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8506-8510. DOI: 10.1039/c2cp40629b.

[192] Owens, D. K.; Wendt, R. C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741-1747. DOI: 10.1002/app.1969.070130815.

[193] (a) Triantafillidis, C. S.; LeBaron, P. C.; Pinnavaia, T. J. Homostructured Mixed Inorganic−Organic Ion Clays: A New Approach to Epoxy Polymer−Exfoliated Clay Nanocomposites with a Reduced Organic Modifier Content. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4088-4095. DOI: 10.1021/cm0202862. (b) De Nograro, F. F.; Guerrero, P.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I. Effects of chemical structure of hardener on curing evolution and on the dynamic mechanical behavior of epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 177-192. DOI: 10.1002/app.1995.070560208.

[194] (a) Cai, H.; Li, P.; Sui, G.; Yu, Y.; Li, G.; Yang, X.; Ryu, S. Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC. *Thermochim. Acta* **2008**, *473*, 101-105. DOI: 10.1016/j.tca.2008.04.012. (b) Yang, G.; Fu, S.-Y.; Yang, J.-P. Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines. *Polymer* **2007**, *48*, 302-310. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.11.031.

[195] Park. J.; Jana, S. C. Adverse effects of thermal dissociation of alkyl ammonium ions on nanoclay exfoliation in epoxy–clay systems. *Polymer* **2004**, *45*, 7673-7679. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.08.075.

[196] McDanel, W. M.; Cowan, M. G.; Barton, J. A.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Effect of Monomer Structure on Curing Behavior, CO_2 Solubility, and Gas Permeability of Ionic Liquid-Based Epoxy–Amine Resins and Ion-Gels. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4396-4406. DOI: 10.1021/ie5035122.

[197] McAninch, I. M.; Palmese, G. R.; Lenhart, J. L.; La Scala, J. J. Characterization of epoxies cured with bimodal blends of polyetheramines. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 1621-1631. DOI: 10.1002/app.39322.

[198] (a) Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Pham, T.-N.; Gérard, J.-F. A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites. *J. Coll. Int. Sci.* **2010**, *349*, 424-433. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.09.036. (b) Xie, W.; Gao, Z.; Pan, W.-P.; Hunter, D.; Singh, A.; Vaia, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2979-2990. DOI: 10.1021/cm010305s.

[199] Stoeffler, K.; Lafleur, P. G.; Denault, J. Thermal decomposition of various alkyl onium organoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposites' properties. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1332-1350. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.029.

[200] Nguyen, T. K. L.; Livi, S.; Soares, B. G.; Pruvost, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Ionic liquids: A new route for the design of epoxy networks. *ACS Sustainable Chem*. *Eng*. **2016**, *4*, 481-490. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00953.

[201] (a) Almeida, H. F. D.; Lopes-da-Silva, J. A.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. Surface tension and refractive index of pure and water-saturated tetradecyltrihexylphosphonium-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *57*, 372-379. DOI: 10.1016/j.jct.2012.09.004. (b) Carvalho, P. J.; Neves, C. M. S. S.; Coutinho, J. A. P. Surface tensions of bis (trifluoromethylsulfonyl)imide anion-based ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3807-3812. DOI: 10.1021/je100253m.

[202] (a) Lins, L. C.; Livi, S.; Duchet-Rumeau, J.; Gérard, J.-F. Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butylene-adipate-*co*-terephtalate)/poly(lactic acid) (PBAT/PLA). *RSC Adv.* **2015**, *5*, 59082-59092. DOI: 10.1039/C5RA10241C. (b) Livi, S.; Bugatti, V.; Soares, B. G.; Duchet-Rumeau, J. Structuration of ionic liquids in a poly(butylene-adipate-*co*-terephthalate) matrix: its influence on the water vapour permeability and mechanical properties. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3758-3762. DOI: 10.1039/C4GC00969J.

[203] Chen, X.; Pan, J.; Zhao, Y.; Liao, M.; Peng, H. Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Energy. Mater.* **2018**, *8*, 1702184. DOI: 10.1002/aenm.201702184.

[204] (a) Stephan, A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 21-42. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017. (b) Meyer, W. H. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 439-448. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I.

[205] (a) Pitawala, J.; Kim, J.-K.; Jacobsson, P.; Koch, V.; Croce, F.; Matic, A. Phase behaviour, transport properties, and interactions in Li-salt doped ionic liquids. *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 71-80. DOI: 10.1039/C1FD00056J. (b) Lin, R.; Taberna, P.-L.; Fantini, S.; Presser, V.; Pérez, C. R.; Malbosc, F.; Rupesinghe, N. L.; Teo, K. B. K.; Gogotsi, Y.; Simon, P. Capacitive Energy Storage from −50 to 100 °C Using an Ionic Liquid Electrolyte. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2396-2401. DOI: 10.1021/jz201065t.

[206] (a) Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Serghei, A.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C–N Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6078-6083. DOI: 10.1021/jacs.5b02653. (b) Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Serghei, A.; Phan, T. N. T.; Gigmes, D.; Drockenmuller, E. Enhancing properties of

anionic poly(ionic liquid)s with 1,2,3-triazolium counter cations. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 658-662. DOI: 10.1021/mz500310j.

[207] Wang, X.; Zhu, H.; Girard, G. M. A.; Yunis, R.; MacFarlane, D. R.; Mecerreyes, D.; Bhattacharyya, A. J.; Howlett, P. C.; Forsyth, M. Preparation and characterization of gel polymer electrolytes using poly(ionic liquids) and high lithium salt concentration ionic liquids. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 23844-23852. DOI: 10.1039/C7TA08233A.

[208] Porcarelli, L.; Vlasov, P. S.; Ponkratov, D. O.; Lozinskaya, E. I.; Antonov, D. Y.; Nair, J.R.; Gerbaldi, C.; Mecerreyes, D.; Shaplov, A. S. Design of ionic liquid like monomers towards easy-accessible single-ion conducting polymer electrolytes. *Eur. Pol. J.* **2018**, *107*, 218-228. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.014.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le développement de nouveaux monomères ioniques afin de mettre en œuvre des matériaux électrolytes innovants. Le projet a ainsi été mis en place grâce à l'expertise en chimie organique du LCMT de Caen et celle dans le domaine des matériaux de l'IMP de Lyon.

De part leurs remarquables propriétés, les liquides ioniques sont récemment apparus comme une réelle source d'inspiration pour la communauté scientifique. Un intérêt croissant est porté sur les poly(liquides ioniques) qui permettent de conférer de bonnes propriétés aux matériaux polymères. Les réseaux à base de monomères époxydes dont la préparation est relativement simple, sont notamment reconnus pour accueillir les LIs et présentent généralement d'excellentes propriétés. Ainsi, notre recherche s'est orientée vers l'accès à des prépolymères époxy inédits, autre que le traditionnel DGEBA, présentant un cœur ionique imidazolium. Dans ce contexte, la mise au point d'une stratégie efficace et robuste pour accéder à des monomères ioniques polyfonctionnels et porteurs d'époxydes est devenue un réel enjeu pour le développement de nouveaux réseaux époxy à fort potentiel d'applications.

En première partie de ce mémoire, une nouvelle voie d'accès à des monomères ioniques a été mise au point et optimisée avec succès par l'intermédiaire d'une méthodologie d'oxydation performante et flexible. Par une étude des principaux oxydants accessibles à un faible coût ou par une méthode de synthèse simple, le diméthyldioxirane (DMDO) s'est montré être l'agent oxydant le plus efficace pour réaliser une oxydation complète d'imidazoliums porteurs d'alcènes terminaux. Ainsi, cette oxydation est possible en un temps relativement court sur un grand nombre de sels fonctionnalisés et dans des conditions douces avec la génération d'acétone en tant qu'unique sous-produit inerte et volatil de la réaction. A partir de cette recherche fondamentale, nous avons pu développer de nombreuses séquences rapides et efficaces pour la préparation de nouveaux composés ioniques. La procédure de synthèse est directement transposable à une plus grande échelle.

A partir des résultats de l'étude précédente et de l'obtention de prépolymères ioniques de structures différentes, une analyse du comportement thermique par ATG et DSC de ces sels diépoxydes a été réalisée afin d'évaluer et identifier les monomères les plus prometteurs. Au cours de cette étude, la plupart des sels ont montré une excellente pureté et stabilité thermique (> 350-400 °C) nous permettant de conclure sur leur potentiel en tant que monomère liquide ionique. Leur température de transition vitreuse est généralement comprise entre -52 et -26 °C, à l'exception du sel bis-imidazolium qui présente une Tg de -10 °C.

Suite à ces résultats prometteurs pour la génération de PILs cationiques, nous avons également élargi l'étude aux anions qui interviennent d'une manière non négligeable aux propriétés finales des monomères puis des PILs. La littérature étant beaucoup moins abondante concernant l'accès aux analogues du bis(trifluorométhane)sulfonimide (TFSI), la synthèse d'anions sulfonimides représente un réel défi pour l'optimisation des propriétés vis-à-vis des deux partenaires ioniques du sel. Ainsi, plusieurs synthèses ont été mises au point pour accéder à des analogues sulfonimides porteurs d'un ou deux aryles et fonctionnalisés par des fonctions de type éther ou fluorés et finalement porteurs d'époxydes. Un sel monoépoxyde composé d'un anion possédant deux époxydes a notamment été préparé. L'analyse de la stabilité thermique de ces nouveaux sels permet

d'envisager de nouvelles perspectives pour la réalisation de PILs cationiques et/ou anioniques originaux.

La **Figure 48** résume les principaux sels développés au cours de ces travaux de thèse.

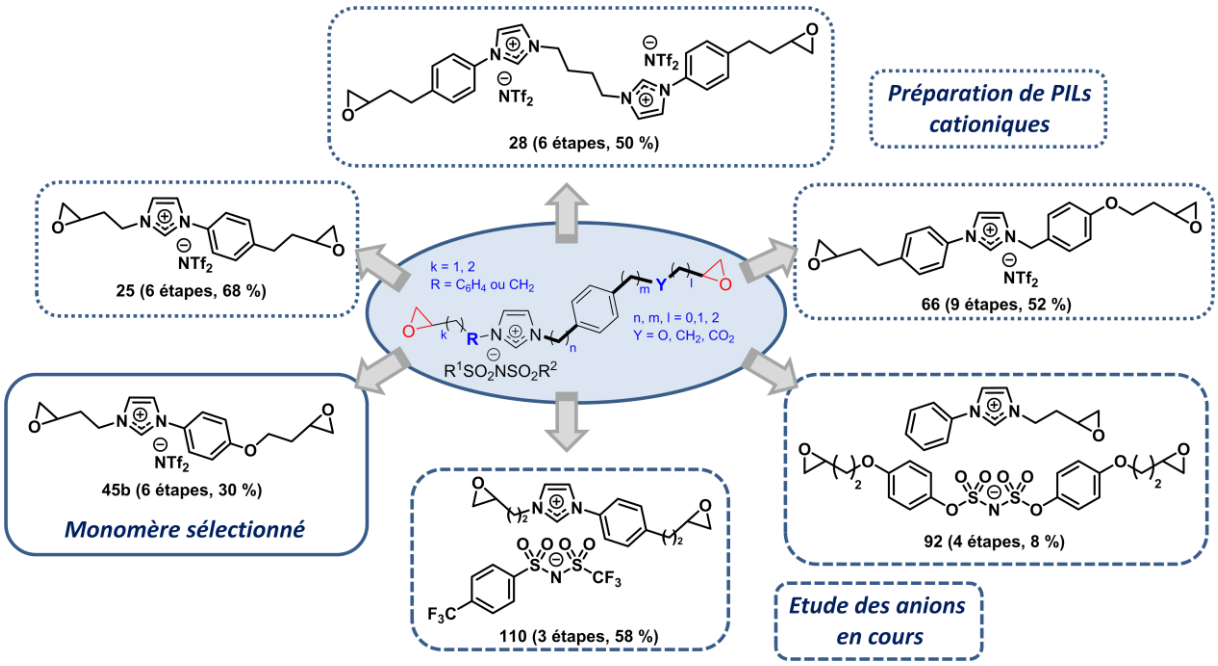


Figure 48 : Principaux sels étudiés pour la préparation de réseaux époxy

Dans la seconde partie du mémoire et afin d'aborder la synthèse de PILs inédits, une étude mécanistique a été réalisée pour identifier les sites actifs et la cinétique de la réaction entre les fonctions présentes au début de la polymérisation et celles qui se forment au cours du processus. A l'aide d'un substrat modèle monoépoxyde et d'amines primaires, secondaires, tertiaires et d'aminoalcools, des analyses par spectroscopie RMN ont été conduites afin d'envisager plus précisément le processus de réticulation entre un sel et un durcisseur porteur d'une amine primaire. A l'issue de ces études menées à différentes températures, nous avons pu émettre un mécanisme reposant sur l'ouverture partielle de l'époxyde par l'amine primaire qui conduit très rapidement à une seconde réaction d'addition entre l'amine secondaire formée et un époxyde n'ayant pas réagi. Ces deux réactions sont prédominantes dans ce processus d'ouverture d'époxydes. Néanmoins, les amines tertiaires résultantes peuvent également réagir pour conduire minoritairement à la formation de sels d'ammonium quaternaire. Au cours de cette étude, il a été montré que les alcools secondaires issus de l'ouverture de l'époxyde ne participent que très modérément au processus pour une température inférieure à 120 °C. Il est a noté qu'au cours de la réaction, le noyau imidazolium ne participe pas à l'ouverture de l'époxyde puisque le chauffage de celui-ci sans durcisseur n'a pas conduit à une modification du spectre RMN confirmant sa bonne stabilité thermique.

Suite à cette étude, nous avons préparé et caractérisé un nouveau réseau époxy-amine à base du monomère ionique monoaryle et diépoxyde **45b** qu'il est possible de réaliser à grande échelle. Ce système présente des propriétés thermiques prometteuses avec une Tg de -38 °C pour ce monomère. La réaction entre ce prépolymère époxy et le durcisseur amine, Jeffamine D230, a conduit au système réticulé après une cuisson de 2 h à 80 °C et de 3 h 120 °C. L'analyse DSC du

mélange **45b**/D230 a révélé une meilleure réactivité du monomère ionique comparé à la DGEBA. Un pic exothermique est observé à plus basse température (103 °C) que celui du prépolymère conventionnel (120 °C). L'exothermie du système étudié (230 $J.g^{-1}$) est également inférieure à celle du réseau DGEBA/D230 (550-600 $J.g^{-1}$). De plus, deux pics endothermiques sont observés à 240 °C et 260 °C. L'ensemble de ces pics (exothermiques et endothermiques) reflète la présence simultanée d'amines tertiaires issues de la seconde réaction d'addition époxyde-amine et d'ammoniums. Une excellente réactivité entre le sel et la Jeffamine D230 a aussi été confirmée par FTIR avec une conversion de 96 % après application du protocole de réticulation. L'étude des propriétés thermomécaniques par AMD, DSC et MET a permis de conclure sur la préparation d'un réseau homogène avec une température de transition vitreuse de 55 °C. L'ATG a montré une excellente stabilité thermique du réseau (> 300 °C) malgré l'apparition de deux températures de dégradation au maximum de la courbe dérivée. En relation avec le mécanisme réactionnel proposé, la première dégradation (290 °C) s'explique par la formation d'un ammonium durant la polymérisation. La dégradation du réseau, correspondant à la deuxième température de dégradation (440 °C), s'est révélée supérieure à celle du réseau conventionnel DGEBA/D230 (370 °C), d'où une meilleure stabilité thermique pour le réseau développé. Par ailleurs, la diminution de la composante polaire pour ce nouveau système a mené à une énergie de surface plus faible par rapport à celle d'un réseau DGEBA/D230. Ainsi, le réseau développé présente un comportement plus hydrophobe (33 $mJ.m^{-2}$). Les propriétés barrières à l'eau, anti-corrosion et anti-bactérienne pourront également être étudiées afin d'évaluer le potentiel de ces nouveaux matériaux multifonctionnels. Enfin, nous avons étudié les propriétés électriques du réseau permettant de déterminer des conductivités ioniques de $7{,}39.10^{-8}$ $S.m^{-1}$ à 35 °C et $4{,}53.10^{-6}$ $S.m^{-1}$ à 50 °C. La conductivité ionique augmente nettement avec la température avec des valeurs de 4.10^{-4} $S.m^{-1}$ à 70 °C et $2{,}4.10^{-3}$ $S.m^{-1}$ à 100 °C. Ces résultats sont particulièrement prometteurs vis-à-vis des électrolytes polymères solides actuels.

Pour conclure, le premier réseau monomère LI/Jeffamine D230 développé permet d'ouvrir de nombreuses perspectives incluant la modification de la structure du réseau par l'utilisation des nouveaux sels développés dans le cadre de ce projet, l'utilisation de nouveaux durcisseurs tels que des amines plus flexibles pour une meilleure mobilité de l'anion ou encore le dopage par des sels de lithium ou des LIs. Il serait notamment intéressant d'évaluer l'influence d'un second cation imidazolium dans la structure du prépolymère époxy et d'évaluer le comportement de nouveaux sels porteurs de trois époxydes puisque la méthodologie mise en place au cours de ce projet est compatible avec un accès efficace à ces sels. De plus, la préparation et l'incorporation de nouveaux anions sulfonimides dans les réseaux époxy est un point important à développer pour finalement aboutir à des PILs anioniques et/ou cationiques à partir d'anions sulfonimides porteurs de fonctions époxydes.

Design et synthèse de nouveaux sels organiques pour le développement de polyélectrolytes

Résumé :

Depuis le début du 21ème siècle, les liquides ioniques (LIs) représentent une importante source d'innovation dans la recherche académique et industrielle en chimie puisqu'ils peuvent être synthétisés, modulés puis utilisés dans de nombreuses applications. De par leurs avantages, les LIs font l'objet d'un véritable engouement dans le domaine des matériaux polymères. Ainsi, ce travail décrit la synthèse de sels organiques originaux pour le développement de polyélectrolytes inédits. Pour cela, nous avons développé de nouvelles voies d'accès à des imidazoliums fonctionnalisés par des fonctions époxydes par l'utilisation d'une méthodologie d'oxydation efficace, flexible et transposable sur une échelle de plusieurs grammes. L'analyse thermique de ces sels a dévoilé une excellente stabilité thermique jusqu'à 400 °C et une température de transition vitreuse basse généralement comprise entre -60 °C et -26 °C. A la suite de ces résultats, la stratégie a été élargie aux anions afin de proposer des fonctions époxydes associées à des sulfonimides inédits. Au cours de cette deuxième phase, l'insertion de fonctions époxydes sur l'anion sulfonimide a été réalisée avec succès permettant un accès à différents prépolymères comme un cation/anion triépoxyde. Dans une deuxième partie, nous avons réalisé une étude mécanistique en utilisant un sel monoépoxyde en présence de différentes amines pour identifier les principaux sites actifs lors de la polymérisation. Grace à ces informations, nous avons confirmé la stabilité de l'imidazolium et la très bonne réactivité de l'époxyde vis-à-vis de diverses amines conduisant à une meilleure compréhension de l'architecture globale du réseau. A partir de ces travaux, un réseau époxy inédit a été mis en œuvre en collaboration avec le laboratoire d'ingénierie des matériaux polymères (IMP) de l'INSA de Lyon. Pour cela, un sel diépoxyde a été sélectionné puis copolymérisé avec un durcisseur diamine (Jeffamine D230) afin de concevoir des réseaux époxy/amine flexibles présentant des propriétés très intéressantes par rapport aux réseaux époxy classiques.

Mots-clés : Liquides ioniques, imidazoliums, sulfonimides, oxydation, prépolymères époxy, réseaux époxy/amine, polyélectrolytes

Abstract :

Since the beginning of the 21th century, Ionic liquids (ILs) have been an important source of innovation in chemical academic and industrial research because they can be synthesized, modulated and used then in many applications. Because of their advantages, ILs are of great interest in the field of polymer materials. Thus, this work describes the synthesis of original organic salts to develop innovative polyelectrolytes. For this, we have developed new routes to access to imidazolium salts functionalized by reactive epoxide functions thanks to the development of an effective and flexible oxidative methodology, feasible on a large scale. The thermal analysis of this salts revealed a very good thermal stability up to 400 °C and a low glass transition temperature between -60 °C and -26 °C generally. Following these results, the study was extended to anions to provide epoxides associated with novel sulfonimides. During this second phase, the insertion of epoxide functions on the sulfonimide anion was successfully carried out allowing access to different prepolymers such as a triepoxide cation/anion. In a second part, we carried out a mechanistic study using a monoepoxide salt in the presence of different amines to identify the main active sites during the polymerization. According to this information, we have confirmed the stability of the imidazolium and the very good reactivity of the epoxide with various amines leading to a better understanding of the overall architecture of the network. From this work, a novel epoxy network was prepared in collaboration with the polymer materials engineering laboratory (IMP) of INSA of Lyon. For this, a diepoxide salt was selected and copolymerized in the presence of a diamine hardener (Jeffamine D230) in order to design flexible epoxy/amine networks having very interesting properties in comparison with conventional epoxy networks.

Keywords : Ionic liquids, imidazoliums, sulfonimides, oxidation, epoxy prepolymers, epoxy/amine networks, polyelectrolytes