

Université de Strasbourg

Thèse de doctorat

Présenté par

Julien Fouchet

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Domaine : chimie organique moléculaire et chimie des matériaux

**Couplage de type Ullmann : une méthodologie pour la
synthèse de matériaux ioniques**

Dr. Catherine Santini
Pr. Andréas Taubert
Dr. Jean Weiss
Pr. Laurent Douce

Rapporteur externe
Rapporteur externe
Examineur
Directeur de thèse



date de soutenance : 19/11/2012



Département des Matériaux Organiques

Note de l'auteur :

Cette thèse est confidentielle car une demande de valorisation (dépôt de brevet, fond de maturation) a été faite pour les molécules présentées dans le chapitre III de ce manuscrit.

Remerciements

Ces travaux de thèse n'ont abouti qu'avec la participation (scientifique et humaine) de nombreuses personnes. Ils ont été réalisés au sein du Département des Matériaux Organiques de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Je remercie Jean-Louis Gallani, le directeur du département, de m'avoir accueilli et permis de réaliser ces trois années de thèse dans ce laboratoire.

Je tiens à remercier Laurent Douce de m'avoir proposé ce sujet de thèse sur une thématique qui me tenait à cœur (celle des matériaux ioniques à fort potentiel d'applications, notamment en détection de rayonnements nucléaires) et encadré tout au long de ces années d'études. Au travers de nos discussions, il m'a apporté une compréhension approfondie et ses conseils avisés. Je le remercie également pour la liberté et l'autonomie qu'il m'a accordées pour ces travaux et ses enseignements ainsi que pour tous les bons moments passés et le séjour à Washington.

Je remercie également Catherine Santini (Directeur de Recherche au laboratoire C2P2, Université de Lyon), Andréas Taubert (Professeur à l'Université de Postdam) et Jean Weiss (Directeur de Recherche du laboratoire CLAC, Université de Strasbourg) d'avoir accepté de juger mes travaux de thèse et pour la discussion scientifique que nous avons pu avoir lors de la soutenance.

Je souhaite exprimer mes plus vifs remerciements à Benoît Heinrich de son aide pour la microscopie à lumière polarisée, les thermogrammes de DSC, les études des mésophases aux rayons X et la dilatométrie. Son expérience dans le domaine et ses connaissances m'ont permis de comprendre le comportement de mes composés. Un grand merci pour sa disponibilité et ses précieuses explications pour la rédaction de ma thèse et la préparation de ma soutenance.

Tous mes remerciements à Louise Stuttgart (membre invité et Chargé de Recherche à l'IPHC) pour toutes les mesures de détection et de discrimination de rayonnements neutrons et gamma sur mes composés ainsi que pour ses connaissances et ses explications sur la technique de mesures utilisée et une meilleure compréhension de ce domaine.

De manière générale, je remercie également toutes les personnes qui ont contribué à l'accomplissement de ces travaux de thèse : Ezzedine Bouajila pour la synthèse des sels d'imidazolium/pyridinium, Didier Burger pour les analyses thermogravimétriques, Richard Welter et Lydia Brelot pour les structures aux rayons X sur monocristal de mes composés, Martine Heinrich et Laurent Leveque pour les analyses élémentaires et les mesures du déclin de luminescence, Marie-France Peguet pour les analyses élémentaires. Un grand merci également à Emilie Couzigné et Emilie Voirin pour l'organisation des laboratoires et leur disponibilité ainsi que pour leur gentillesse.

J'aimerais également remercier toutes les personnes (stagiaires, doctorants, post-doctorants, permanents, ...) que j'ai croisé durant ma thèse qu'ils soient de l'IPCMS ou non et qui ont contribué à la bonne ambiance (restaurants, karting, bowling, ...) de ces trois années : Adela, Alain, Alexandre, Alfonso, Aline, Anis, Anne, Antonio, Audrey, Aurélie, Bertrand, Brice, Carlos, Christophe, Cristina, Cynthia, Delphine, DeungJang, Edith, Emilie & Emilie, Ezzedine, François, Gareth, Geoffrey, George, Gilberto, Guillaume, Hakam, Hind, Jean-Moïse, Julien, Kalman, Kezilebieke, Lisa, Manuel, Marc, Maria, Marie, Marina, Nicolas, Patrick, Pierre, Pierre-Olivier, Rose-Marie, Sacha, Stéphane, Sophie,

Raoul, Romain, Virginie, William, Zsuzsanna et tous ceux que j'ai oublié de citer. Une mention spéciale à Nicolas pour toutes les discussions littéraires (livres et auteurs de science-fiction et de fantasy), les Emilie's pour leur bonne humeur, au bureau 1031 (la bonne ambiance et le « 20 minutes ») ainsi qu'à la « likha » team pour les moments de détente qui constituent une période inoubliable de ma thèse.

Je remercie également les membres du bureau de l'ADDEPT (amicale de l'IPCMS) pour les joyeuses réunions et l'organisation d'évènements.

Je termine en remerciant ma famille pour leur soutien tout au long de mes années de doctorat ainsi que mes parents pour la correction du manuscrit et l'organisation du pot de thèse.

Un grand merci à vous tous.

Résumé

Les liquides ioniques à base d'imidazolium présentent une plateforme architecturale unique aisément fonctionnalisable permettant de préparer des matériaux ioniques avec des propriétés mésomorphes. Dans le but d'introduire des propriétés supplémentaires, nous avons élaboré des composés à cœur rigide étendu. La stratégie de synthèse adoptée passe par un couplage de type Ullmann. Nous avons développé une méthodologie nécessitant uniquement du Cuivre (II) supporté sur zéolithe (Na-Y) et du carbonate de potassium. Cette approche a pour avantage d'éviter l'utilisation de solvant, d'atmosphère inerte et de ligands. Ce couplage a été optimisé en utilisant la technique de synthèse en micro-ondes (réduction du temps de réaction, diminution des sous-produits formés). Après avoir étudié cette méthodologie, nous l'avons étendu à d'autres propriétés notamment à des matériaux (scintillateurs) présentant des propriétés de détection et de discrimination des rayonnements neutrons/gamma en introduisant des chromophores au sein de nos composés. Le couplage de type Ullmann utilisé a également permis d'élaborer des composés pouvant présenter des propriétés électroniques (conduction et électrochromisme).

Mots clés : Liquide ionique, Sels d'imidazolium, Mésomorphisme, Couplage de type Ullmann, Détection et discrimination de rayonnements ionisants

Abstract

Ionic liquids based on imidazolium are an excellent platform that can be designed to promote liquid crystalline phases. In order to introduce additional properties, we synthesized compounds with a rigid expanded core. Herein, we reported an Ullmann-type coupling using only Cu(II)-NaY as catalyst and potassium carbonate as base. This synthetic approach avoids the use of solvents, inert atmosphere and ligands. We have optimized this coupling using the technique of microwave synthesis (reduction of reaction time and by-products formed). After studying this methodology, we have extended it to other behaviors. Thus we have synthesized ionic materials (scintillators) with properties of detection and discrimination of radiation neutrons/gamma by introducing chromophores in our compounds. This Ullmann-type coupling has allowed to prepare compounds that can have electronic properties (conduction and electrochromism).

Keywords : Ionic Liquid, Imidazolium salts, Mesomorphism, Ullmann-type coupling, detection and discrimination of ionizing radiation

Table des matières

Remerciements	4
Résumé.....	6
Abstract	6
Chapitre I : Introduction générale aux liquides ioniques et aux cristaux liquides.....	12
I. Les liquides ioniques.....	12
1. Définition	12
2. Historique	13
3. Propriétés et utilisations	13
4. Cation imidazolium.....	14
II. Les cristaux liquides.....	15
1. Historique	15
2. L'état cristal liquide (ou mésomorphe)	16
a. Forme calamitique.....	17
b. Forme discotique.....	18
c. Molécules amphiphiles.....	19
3. Classification des cristaux liquides thermotropes.....	19
a. Les phases nématique classique (N) et nématique discotique (N _D)	20
b. Les mésophases smectiques.....	21
c. Mésophases colonnaires	23
d. Autres mésophases	24
4. Caractérisations des phases cristal liquide.....	25
a. La microscopie à lumière polarisée	25
b. Analyses thermiques	27
i. Analyse thermogravimétrique.....	27
ii. Calorimétrie différentielle à balayage.....	27
c. La diffraction de rayons X de la mésophase.....	28
d. La dilatométrie	29
III. Les cristaux liquides ioniques	31
IV. Conclusion	32

V. Références bibliographiques	32
--------------------------------------	----

Chapitre II : Couplage de type Ullmann : vers des imidazolium à cœur aromatique étendu et mésomorphes 39

I. Introduction.....	39
II. Méthodologie de couplage de type Ullmann	40
1. Synthèses et caractérisations	40
2. Propriétés cristal liquide.....	42
3. Etude des propriétés mésomorphes en fonction de l'anion.....	43
4. Analyses thermiques	44
5. Etude de l'auto-organisation.....	46
6. Voltampérométrie cyclique.....	49
III. Optimisation du couplage de type Ullmann.....	50
1. Catalyseur et zéolite	50
2. Mode de chauffage et temps de réaction	50
3. Etude de différents paramètres sur la réaction de couplage (température, solvant, halogénure)	51
a. Solvant et halogénure	51
i. Halogénures d'aryle.....	52
ii. Solvants	52
b. Température (sans solvant):.....	53
c. Groupements portés par l'aryle	54
IV. Applications à d'autres aryles.....	55
1. Synthèses et caractérisations.....	55
2. Analyses thermiques	57
3. Propriétés mésomorphes	58
4. Etude de l'auto-organisation.....	59
V. Conclusion	61
VI. Références bibliographiques	62

Chapitre III : Synthèse d'imidazolium luminescents : vers des applications de discrimination de rayons neutrons/gamma 64

I. Introduction.....	64
II. Imidazolium luminescents.....	66
III. Imidazolium comportant une unité naphthalène (32, 36 à 39, 52 et 56 à 59).	68

1. Caractérisations.....	68
2. Analyses thermiques	70
IV. Imidazolium comportant une unité fluorène (33, 40 à 43, 53 et 60 à 63).	72
1. Caractérisations.....	72
2. Analyses thermiques	73
V. Imidazolium comportant une unité méthylcarbazole (34, 44 à 47, 54 et 64 à 67)	75
1. Caractérisations.....	75
2. Analyses thermiques	76
3. Diffraction de rayons X.....	78
VI. Imidazolium comportant une unité anthracène (35, 48 à 51, 55 et 68 à 71)	79
1. Caractérisations.....	79
2. Analyses thermiques	80
VII. Imidazolium/chromophores.....	82
VIII. Luminescence et discrimination de rayons neutrons et gamma	82
IX. Conclusion	85
X. Références bibliographiques	85
Chapitre IV : Synthèse d'imidazolium pour des applications en électronique organique	87
I. Introduction.....	87
II. Imidazolium comportant une unité thiophène	87
1. Synthèses et caractérisations	88
2. Analyses thermiques	90
3. Propriétés mésomorphes.....	91
III. Imidazolium comportant une unité pyridinium	92
IV. Conclusion	93
V. Références bibliographiques	94
Conclusion générale	97
Partie expérimentale.....	100
I. Procedures for the preparation of compounds 2 to 7.	101
II. Procedures for the preparation of compounds 8 to 27.	103
III. Procedures for the preparation of compounds 28 to 71.	110
1. Imidazolium 32 to 51 with C ₈ carbon chain.	111

2. Imidazolium 52 to 71 with C ₁₂ carbon chain.....	119
IV. Procedures for the preparation of compounds 72 to 83.	127
V. Procedures for the preparation of compounds 84 to 87.	132
Annexe	135
I. Données cristallographiques	135
II. Cristaux liquides.....	136
1. Composés 3 à 6 :.....	136
2. Composés 13, 18 et 19 :	138

Chapitre I : Introduction générale aux liquides ioniques et aux cristaux liquides

I. Les liquides ioniques

1. Définition

Les liquides ioniques sont constitués d'un cation, le plus souvent, organique et d'un anion (schéma 1). Les cations les plus courants sont de type ammonium, phosphonium, sulfonium, pyridinium, pyrrolidinium et imidazolium. Les anions peuvent être organiques, inorganiques ou organométalliques. Ces composés ont une température de fusion inférieure à 100 °C ^[1] (fixée, par convention, en référence à la température d'ébullition de l'eau). Beaucoup d'entre eux sont liquides à température ambiante.

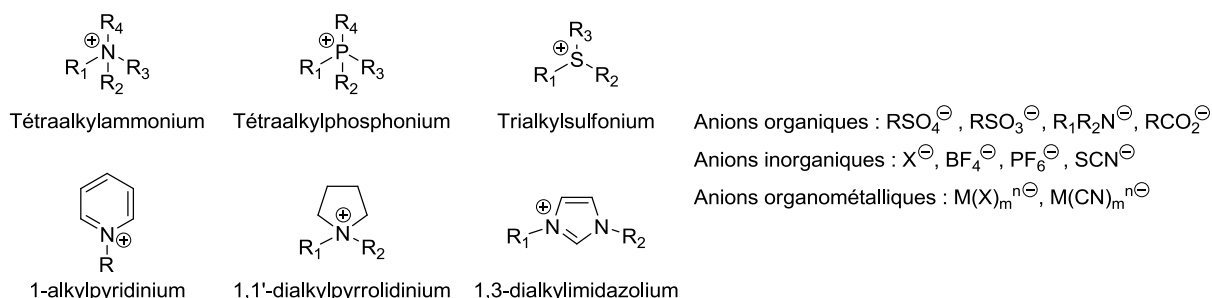


Schéma 1 : Liste non exhaustive de cations et d'anions utilisés pour les liquides ioniques.

Les combinaisons possibles de cation et d'anion pour obtenir un liquide ionique sont presque infinies, la seule limite reste l'imagination des chercheurs. Les propriétés physico-chimiques (température de fusion, caractère hydrophile ou hydrophobe, viscosité, stabilité à l'air et à l'eau, ...) de ces matériaux peuvent être ajustées suivant la nature, la taille, la structure du cation et de l'anion choisi. Par exemple, en changeant un anion halogénure par un anion hexafluorophosphate ou bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure, le caractère hydrophobe du liquide ionique augmente ^[2]. De même, la température de fusion est dépendante de l'anion mais aussi de la structure du cation ; P. Wasserscheid et T. Welton décrivent des sels d'imidazolium avec des longueurs de chaînes alkyles différentes. Ils observent que la température de fusion atteint un minimum pour les composés ayant une chaîne alkyle contenant six à huit carbones. Bien que les groupements (R, R₁ à R₄) soient souvent des chaînes alkyles (schéma 1), la recherche se porte de plus en plus sur des cations fonctionnalisés (groupements luminescents, chiraux, polaires, avec des propriétés biologiques) en vue d'applications spécifiques.

2. Historique

En 1888, S. Gabriel et S. Weiner décrivent un des premiers liquides ioniques : le nitrate d'éthanolammonium (qui possède une température de fusion de 52-55 °C) ^[3]. Au début du XX^e siècle, Walden synthétisa le premier liquide ionique à température ambiante : le nitrate d'éthylammonium dont la température de fusion est de 12 °C ^[4]. Cependant, il faudra attendre une quarantaine d'années pour qu'apparaissent les premiers brevets sur ces matériaux ioniques ^[5-7]. A cette époque, les recherches sont menées par U.S. Air Force sur ces composés afin de servir d'électrolytes pour des batteries. En 1951, F. H. Hurley et T. P. Wier présentèrent la synthèse de liquides ioniques avec des anions chloroaluminates permettant l'électrodéposition de l'aluminium à basse température ^[8]. Depuis un nombre grandissant d'études ont été effectuées sur les liquides ioniques notamment avec l'apparition de cation hétérocyclique dans ces matériaux ^[9, 10]. Cependant, leur stabilité à l'air et à l'eau (oxydation des chloroaluminates en présence d'eau) restera un problème jusqu'en 1992 où J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko publient leurs travaux sur des sels d'imidazolium (avec des anions tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, nitrate, sulfate et acétate) stables à l'air et à l'eau ^[11]. Le panel de liquides ioniques ne cesse de s'élargir (en faisant varier la nature du cation et/ou de l'anion) pour donner des composés possédant des propriétés physico-chimiques remarquables.

3. Propriétés et utilisations

Les liquides ioniques ont une tension de vapeur non mesurable (non volatils dans des conditions normales de température et de pression) ^[12-14] et possèdent un bon pouvoir de solvation. Ils sont pour la plupart ininflammables, stables chimiquement et thermiquement ^[15]. Ils sont électrochimiquement inertes dans une large gamme de potentiels ^[9] et possèdent une bonne conductivité ionique. L'ensemble de ces propriétés et leur modularité en font des matériaux de choix pour des applications en science et en industrie : lubrifiants ^[16], cellules photovoltaïques ^[17], piles à combustible ^[18, 19], traitement des déchets ^[20], transfection d'ARN ^[21],

Avec une très faible tension de vapeur et leur pouvoir de solvation, les liquides ioniques peuvent être utilisés en remplacement des solvants traditionnels organiques limitant ainsi les risques de pollution de l'air et d'inhalation. Ils permettent de solubiliser un grand nombre de composés organiques et inorganiques et servent de solvants pour des réactions de couplage (Heck, Suzuki, Stille, ...), polymérisation, hydrogénation, Dans le cas des liquides ioniques à base d'imidazole, le cation imidazolium peut également servir de ligand pour des complexes métalliques : comme par exemple, les complexes carbène/palladium qui sont formés par déprotonation du cation imidazolium ^[1, 22]. La littérature décrit d'autres carbènes N-hétérocycliques formés par déprotonation d'un sel d'imidazolium ^[23, 24], notamment le catalyseur de Grubbs de deuxième génération ^[25] utilisé pour la métathèse des oléfines ^[26]. Il existe aussi des chloroaluminates (liquides ioniques) ayant un rôle de solvant et de catalyseur (caractère acide de Lewis de l'anion) dans des réactions d'acylations ou d'alkylations de Friedel-Crafts ^[27].

Les liquides ioniques sont également utilisés en électrochimie comme solvant (à la place de solvants organiques volatils) et sels de fond. Ils sont, en effet, inertes dans une large gamme de potentiels et beaucoup d'entre eux ont une bonne conduction ionique (de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) à température ambiante (forte concentration en ions et bonne mobilité des ions) ^[28]. Ces matériaux permettent de réaliser des électrocristallisations et des électrodépositions ^[29-31]. Leur stabilité thermique élevée et leur caractère ininflammable en font des électrolytes de choix pour réaliser des dispositifs, avec moins de risques, tels que des batteries et des piles à combustibles.

4. Cation imidazolium

Les liquides ioniques à base d'imidazolium présentent une plateforme architecturale unique aisément fonctionnalisable (en position 1 et 3) permettant de préparer des matériaux avec les propriétés désirées (schéma 2). Le cation imidazolium est donc le cation qui a été le plus étudié à ce jour. Cet imidazolium est un composé organique aromatique hétérocyclique possédant six électrons π délocalisés sur cinq centres. Du fait du déficit électronique au niveau de l'azote (chargé positivement), le carbone C² porte une charge partielle négative ; il en résulte que l'hydrogène porté par ce carbone (C²) a un caractère acide et permettant la formation (par déprotonation) de carbènes ^[1, 22].

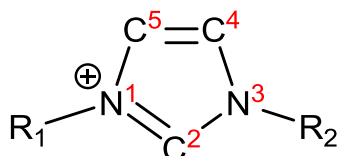


Schéma 2 : Cation imidazolium (R_1 et R_2 peuvent être des groupements alkyles, aryles, benzyles, ...).

Deux stratégies de synthèse sont envisageables pour l'élaboration de sels d'imidazolium (ou de dérivés imidazole) (schéma 3). La première met en jeu une réaction de cyclisation entre plusieurs fragments afin d'obtenir des composés symétriques ou asymétriques plus ou moins substitués ^[32-36]. La deuxième stratégie consiste à fixer les groupements désirés directement à l'imidazole par substitution nucléophile ou par couplage (schéma 3). Les réactions de substitution entre l'imidazole et un halogénure d'alkyle (ou un halogénure benzylique) sont des synthèses faciles à mettre en œuvre ^[2]. L'introduction d'aryle nécessite une réaction de couplage entre l'imidazole et l'halogénure d'aryle correspondant suivi d'une réaction de N-alkylation. Cette voie de synthèse permet d'élaborer des composés asymétriques avec un cœur rigide étendu auxquels nous nous intéresserons au cours de cette thèse (cf. Chapitre II).

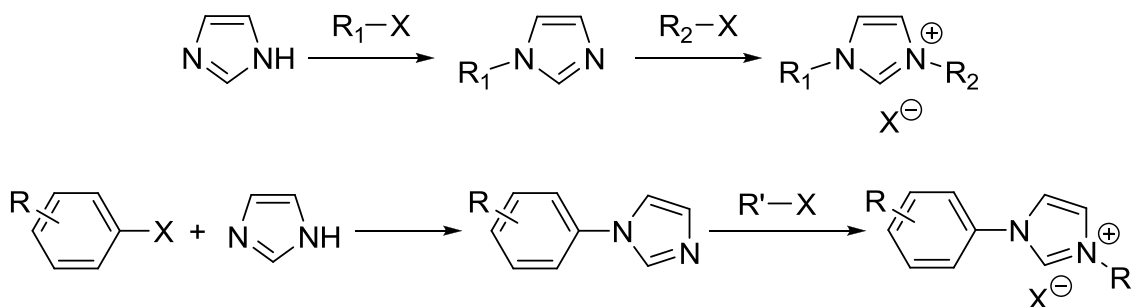


Schéma 3 : Stratégie de synthèse de sels d'imidazolium (en haut, deux N-alkylations successives ; en bas, couplage suivi d'une N-alkylation).

II. Les cristaux liquides

1. Historique

Bien que la découverte des cristaux liquides soit historiquement attribuée à un botaniste autrichien, F. Reinitzer, les premières observations remontent au XVIII^{ème} siècle. En 1749, G.-L. L. comte de Buffon observa des « anguilles tortillées » après avoir laissé du blé ou du seigle infusé dans de l'eau et que ce phénomène est influencé par la quantité d'eau utilisée ^[37]. En fait, il s'agit de phases particulières d'ergostérol et de lécithines aussi présents dans la myéline : substance découverte par R. Virchow en 1854 ^[38]. Trois ans plus tard, à l'aide d'un microscope à lumière polarisée, C. von Mettenheimer décrivit la biréfringence de la myéline qui est une substance fluide ; à l'époque, la biréfringence était habituellement observée sur des cristaux. Il nota également la croissance « d'objets tubulaires à l'interface myéline/eau » quand il mélangeait la myéline avec de l'eau ^[39]. La myéline est constituée majoritairement de phospholipides qui s'auto-organisent en couches à une certaine concentration dans l'eau (savons, membranes cellulaires). Ce furent donc les premières observations de cristaux liquides lyotropes.

En 1888, F. Reinitzer, étudiant le benzoate de cholestérol pour en déterminer la formule et la masse molaire, remarqua la présence de deux températures de fusion distinctes : à 145,5 °C le composé devient un liquide turbide qui s'éclaircit à 178,5 °C (liquide transparent) ^[40]. Le benzoate de cholestérol présente une phase nématique chirale, également nommée cholestérique. F. Reinitzer fut le premier à décrire avec beaucoup de précisions le phénomène. Il chercha à l'expliquer en partageant ses observations avec un physicien et cristallographe allemand, O. Lehmann. A l'aide d'un microscope à lumière polarisée équipé d'une platine chauffante, O. Lehmann étudia le benzoate de cholestérol ainsi que des composés analogues présentant « un double point de fusion ». Il corrobora les résultats obtenus par F. Reinitzer et publia ses travaux en proposant le concept de *liquides cristallins* ^[41, 42] puis, plus tard, de *cristaux liquides* ^[43] (origine de l'appellation courante que nous utilisons pour désigner une famille de composés ou un état de la matière).

En 1922, G. Friedel, cristallographe français, publia le fruit de ses expériences et de ses observations sur les cristaux liquides dans une revue intitulée *Les états mésomorphes de la matière* ^[44]. Il mit en évidence les propriétés physiques de ce type de composés (propriétés optiques, orientation dans un champ électrique, ...) et proposa une classification basée sur la caractérisation visuelle (au microscope à lumière polarisée) de leur structure (travaux réalisés avec F. A. Grandjean et C. V. Mauguin). En remplacement du terme *cristal liquide*, il parle d'état (ou de phase) *mésomorphe*, également appelé *mésophase* venant du grec *mesos* (median) et *morphê* (forme). Un composé mésomorphe désigne un composé présentant une mésophase. Un *mésogène* est un groupement pouvant induire une mésophase.

En 1968, P.-G. de Gennes, physicien français, s'intéressa également à cette famille de molécules ^[45]. Il démontre que les méthodes développées pour l'étude des phénomènes d'ordre dans les systèmes simples peuvent être généralisées aux cristaux liquides et prédit de nouvelles

phases mésomorphes. Ses travaux influencèrent fortement le développement moderne de la science des cristaux liquides et lui valurent, en 1991, le Prix Nobel de physique.

Dans les années 70 émergent les premiers dispositifs utilisant des composés mésomorphes, notamment les afficheurs à cristaux liquides. La principale difficulté était la température élevée d'existence des mésophases. L'utilisation commerciale des cristaux liquides devint possible avec la mise au point de nouvelles familles de molécules présentant des phases nématiques à température ambiante : le MBBA ^[46] et les cyanobiphényles ^[47] (schéma 4).

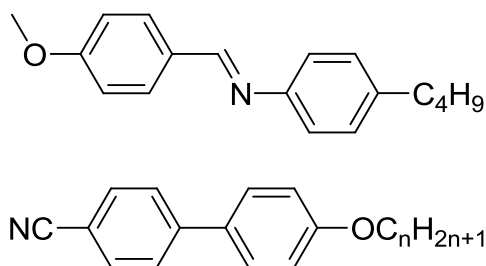


Schéma 4 : En haut, le N-(4-méthoxybenzylidène)-4-butylaniline (MBBA) ; en bas, les cyanobiphényles.

2. L'état cristal liquide (ou mésomorphe)

Cet état de la matière, thermodynamiquement stable, est un état intermédiaire entre la phase cristalline et la phase liquide isotrope (figure 1). L'état cristallin est caractérisé par un ordre en position et en orientation dans les trois directions de l'espace. A l'état liquide isotrope, il n'y a pas d'ordre ; les molécules sont libres de se mouvoir dans toutes les directions de l'espace. L'état mésomorphe combine à la fois la fluidité de la phase liquide et l'ordre (partiel) en position et/ou en orientation dans une ou deux directions de l'espace de l'état cristallin ainsi que la biréfringence (caractéristique des matériaux cristallisés). Les cristaux liquides sont regroupés en deux familles : les *thermotropes* ^[45, 48] et les *lyotropes* ^[49-51]. Les thermotropes sont des composés qui vont développer des phases mésomorphes en fonction de la température (comme par exemple le benzoate de cholestérol ^[40]) ; dans le cas des lyotropes, cela sera en fonction de la concentration du composé dans un solvant (comme par exemple les savons). Les cristaux liquides qui sont à la fois thermotropes et lyotropes sont appelés *amphotropes* ^[52-54].

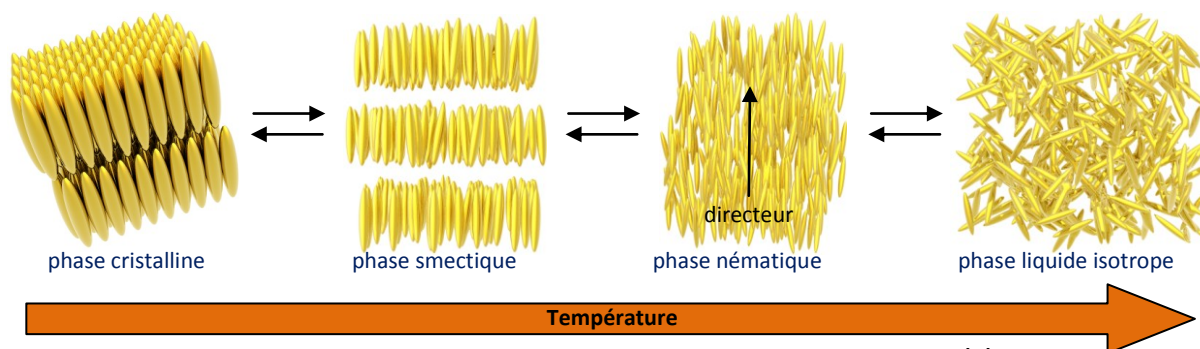


Figure 1 : Représentation schématique des phases smectique et nématique ^[55].

Très peu de composés développent des mésophases après fusion ou en présence d'un solvant. Seul un pour cent d'entre eux présentent des propriétés cristal liquide. Différents paramètres sont à prendre en compte dans l'élaboration de molécules mésomorphes : un des plus important est l'anisotropie de la molécule, directement liée à la structure du mésogène dont les propriétés dépendront de la direction suivant laquelle il est étudié. Globalement, trois types d'anisotropie de forme, pouvant être engendrées par la déformation d'une sphère (a), sont à l'origine de la conception des cristaux liquides (figure 2). L'élongation (b) et la contraction (c) de la sphère suivant l'axe z donnent respectivement naissance aux structures *calamitiques* (bâtonnets) et *discotiques*. La troisième déformation, suivant les trois axes, (d) est associée aux mésogènes de forme *sadinique* pouvant notamment générer des mésophases *lamello-colonnaires*. Il existe d'autres anisotropie de forme de mésogènes plus complexes capables de présenter des phases cristal liquide (molécules à cœur courbe dites molécules bananes, dendrimères, ...).

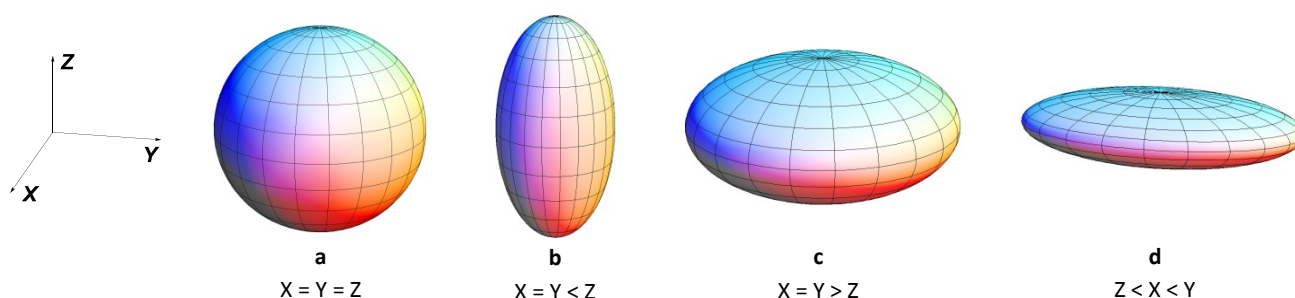


Figure 2 : Représentation de trois types d'anisotropie résultant de la déformation d'une sphère.

De manière générale, un composé thermotrope est constitué d'une partie rigide (souvent un cœur aromatique) et d'une partie flexible (chaînes aliphatiques). Dans le cas des lyotropes, la partie rigide est remplacée par une partie ionique (comme dans les phospholipides ou les sels d'acides gras) s'agréant à l'interface huile/eau. Quand la partie rigide est polaire et la partie flexible apolaire, le composé est dit *amphiphile* ou *amphipatique*. Cette anisotropie chimique va générer la ségrégation des parties rigides et des parties flexibles : les parties rigides (polaires) tendent à se regrouper, il en va de même pour les parties flexibles. Cela va favoriser les interactions faibles (Van der Waals, liaisons hydrogènes, interactions π , ...) permettant la naissance et la cohésion de mésophases (systèmes auto-organisés). Dans le cas des thermotropes, une augmentation de la température (à partir de l'état cristallin) aura pour effet de rompre un certain nombre de ces interactions : les molécules seront donc fluides tout en gardant un ordre partiel. Plus la température sera élevée, plus il y aura d'interactions rompues, jusqu'à atteindre la phase liquide isotrope. Un composé cristal liquide peut avoir plusieurs mésophases successives (de moins en moins ordonnées) avant de devenir liquide.

a. Forme calamitique

Les composés calamitiques (venant du grec *calamos* signifiant roseau) ont une forme de bâtonnet (schéma 5) qui peuvent former des phases smectiques et/ou nématiques. Le 4-cyano-4'-pentylbiphényl (5CB) ^[47] est un exemple de molécule ayant une telle forme. La transition entre la phase cristalline et la phase nématique a lieu à 22 °C ; le composé devient un liquide isotrope à 35 °C. Les deux cycles aromatiques et le groupement cyano constituent la partie rigide de la molécule ; la partie flexible est constituée par la chaîne alkyle.

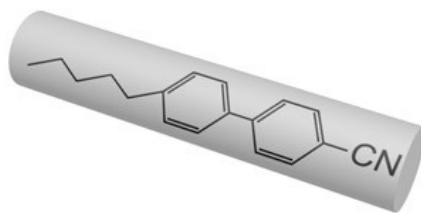


Schéma 5 : Représentation d'un composé calamitique ^[56].

Il existe de nombreuses autres structures possibles pour les molécules cristal liquide (schéma 6). J.W. Goodby et G. W. Gray ont préparé d'autres séries de composés mésomorphes comme par exemple en introduisant un groupement ester ou une imine ^[57].

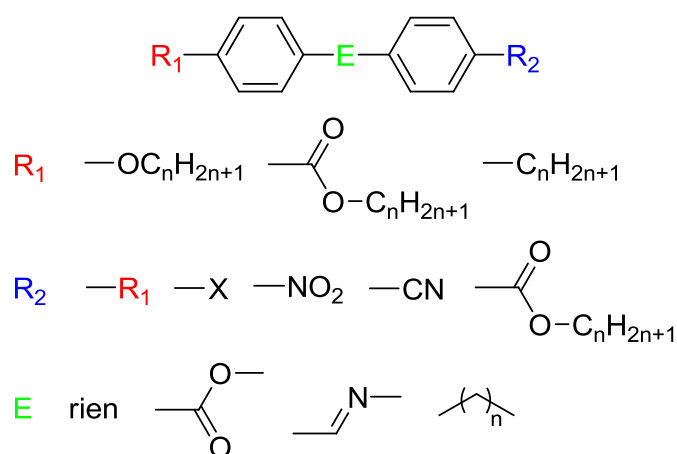
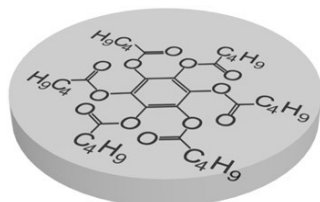


Schéma 6 : Liste non exhaustive de structures possibles.

b. Forme discotique

D'autres mésophases peuvent être générées en utilisant des matériaux avec une architecture différente de celle d'un bâtonnet. Les molécules discotiques (du grec *diskos*, signifiant palet) désignent les composés en forme de disque (schéma 7). Ils sont constitués d'un noyau rigide (par exemple un benzène, une porphyrine, une phtalocyanine, un triphénylène) sur lequel sont greffées des chaînes aliphatiques : par exemple le dérivé benzène-hexa-pentanoate ^[58]. Les cœurs rigides vont avoir tendance à se superposer et former ainsi une colonne. De tels composés peuvent former des phases *colonnaires* et *nématiques colonnaires*.



phase colonnaire

Schéma 7 : Exemple d'une molécule discotique ^[56] et représentation schématisée de la phase colonnaire ^[55].

c. Molécules amphiphiles

Les molécules amphiphiles sont une famille de composés constitués d'un groupement polaire (hydrophile) et d'un groupement apolaire (hydrophobe). La partie hydrophile est composée d'une espèce ionique (sulfonates, carboxylates, phosphonates, ...) alors que la partie hydrophobe est souvent constituée d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques (schéma 8). Il existe plusieurs structures possibles pour ce type de molécules (mono-, bi- ou tricaténaire, bolaformes, gémini, ...) qui peuvent s'auto-organiser en micelle, vésicule ou bicouche plane selon les paramètres du composé (surface de la tête polaire, longueur de la molécule, volume moléculaire). Le type de mésophase dépend de la concentration en matériau et de la nature du solvant.

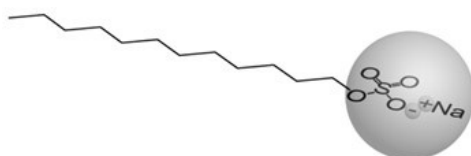


Schéma 8 : Exemple d'un composé lyotrope : le dodécylsulfonate de sodium ^[56, 59].

Le type de mésophase dépend de la concentration en matériau et de la nature du solvant (figure 3) ^[60, 61]. A faible concentration, les composés donneront des phases peu ordonnées du type *micelles nématiques* et *micelles cubiques* ; à des concentrations élevées, nous aurons des phases plus ordonnées du type *colonnaires hexagonaux* et *smectiques*.

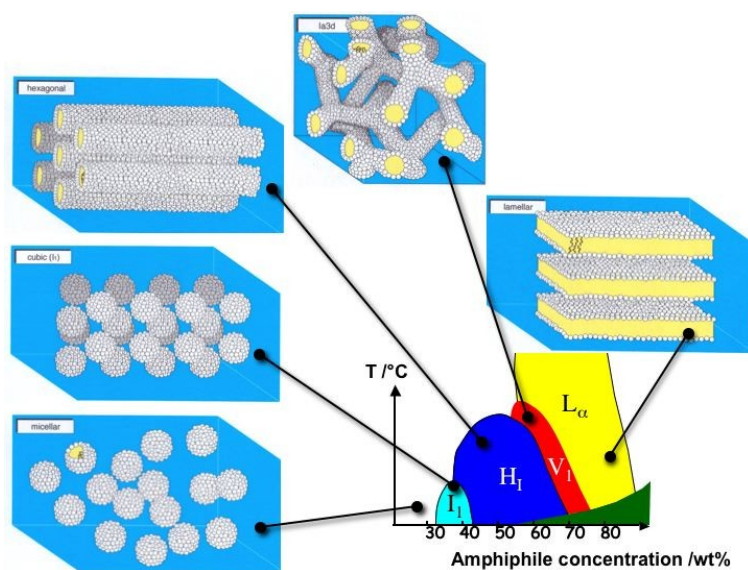


Figure 3 : Représentation schématique de phases lyotropes ^[62].

3. Classification des cristaux liquides thermotropes

Les cristaux liquides thermotropes constituent une famille de composés qui présentent des mésophases en fonction de la température. En absence de solvant, à basse température, ils formeront un empilement ordonné et rigide (état cristallin) qui évolue, en chauffant, vers un état

ordonné mais fluide (état mésomorphe) pour ensuite devenir complètement liquide : en partant de l'état cristallin, nous allons vers des états de moins en moins ordonnés. La caractérisation visuelle de ces phases cristal liquide, par microscopie à lumière polarisée (POM), permet l'observation de textures caractéristiques à chacune de ces mésophases. Les composés mésomorphes sont classés suivant la texture et le degré d'ordre (en orientation et/ou en position) des molécules. Les trois catégories les plus courantes sont les phases nématiques, smectiques et colonnaires.

L'état mésomorphe est un état de la matière où les molécules sont en mouvement tout en conservant un ordre partiel (en position et/ou en orientation). Elles tendent à s'orienter selon une direction privilégiée qui est l'alignement moyen représenté par un vecteur directeur noté $\vec{n}$. Nous définissons également un paramètre d'ordre, $S_{(\theta)}$, qui permet de mesurer le degré d'alignement des molécules avec l'axe directeur $\vec{n}$ (figure 4) :

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

l'angle θ représente l'écart entre l'orientation d'une molécule donnée et le directeur $\vec{n}$.

Il s'agit d'une valeur moyenne englobant toutes les valeurs possibles de θ . Ce paramètre d'ordre est compris entre $S = 1$ (phase cristalline, complètement ordonnée) et $S = 0$ (phase liquide, totalement désordonnée).

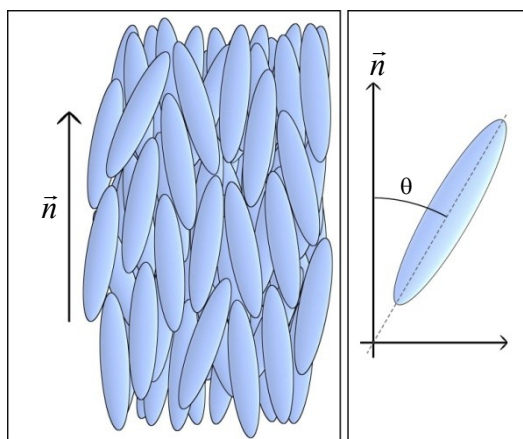


Figure 4 : Représentation schématique de l'alignement moyen à l'état mésomorphe ^[55].

a. Les phases nématique classique (N) et nématique discotique (N_D)

La phase nématique (du grec *nêmatos* signifiant fil) est la mésophase la moins ordonnée et la plus fluide dans laquelle les molécules fluctuent autour d'un axe directeur $\vec{n}$ (figure 5). Il y a de l'ordre à longue distance en orientation mais pas en position. C'est la mésophase la plus courante pour les mésogènes calamitiques à chaînes courtes. Les « fils noirs » observés sur la texture *Schlieren* proviennent des défauts topologiques dans l'alignement des molécules (nommés également *lignes de désinclinaison*).

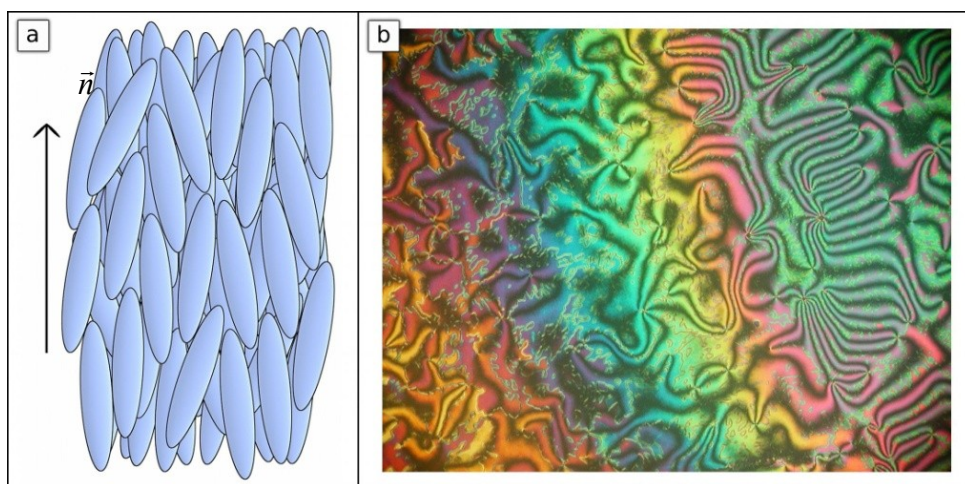


Figure 5 : A gauche, représentation schématique d'une phase nématique (N) ; à droite, texture d'un composé nématique observée au POM ^[55].

La mésophase nématique discotique (N_D) est formée non de molécules calamitiques mais de molécules discotiques. Elle est similaire à la phase nématique (N) et en présente les mêmes propriétés et les mêmes types de textures (figure 6).

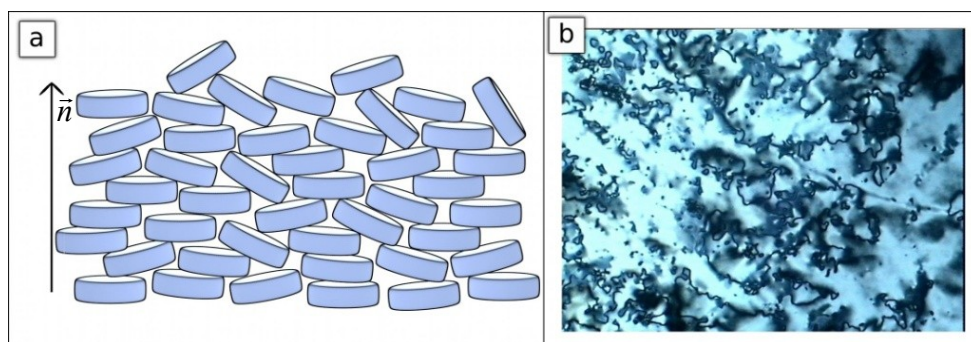
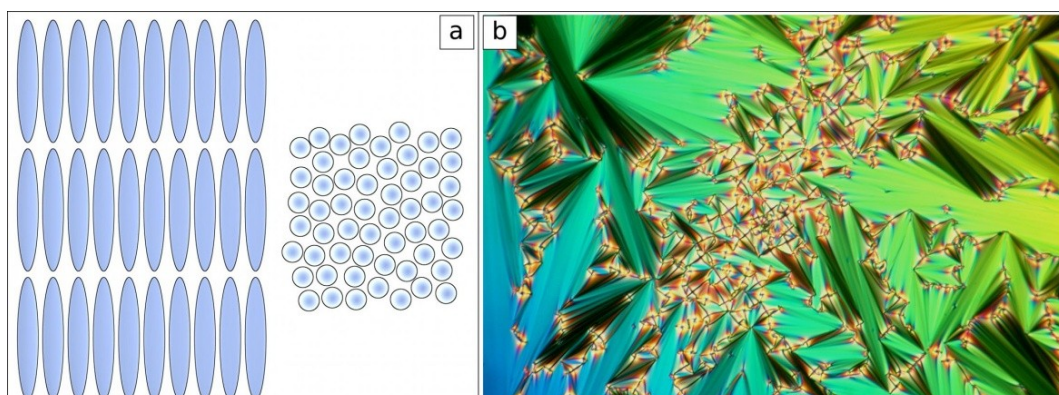


Figure 6 : A gauche, représentation schématique d'une phase nématique discotique (N_D) ; à droite, texture d'un composé nématique discotique observée au POM ^[55].

b. Les mésophases smectiques

Les phases smectiques (du grec *smēktikos* signifiant savon) sont des arrangements dans lesquels les molécules, calamitiques, sont organisées en couches (ou lamelles). Il y a un ordre en orientation à longue distance (suivant l'axe directeur $\vec{n}$) mais également en position, dans une direction de l'espace, dû aux interactions latérales entre molécules. Bien que plus ordonnées que les mésophases nématiques, les phases smectiques restent quand même fluides. D'autres paramètres sont également à prendre en compte dans la classification des phases smectiques, notamment l'angle d'inclinaison des molécules par rapport au plan lamellaire et le degré d'ordre positionnel au sein d'une couche. Il en résulte une grande variété de phases smectiques, notées Sm X (X étant une lettre de l'alphabet selon leur ordre de découverte). Les mésophases smectiques A, B et C sont les plus connues.

La mésophase smectique A (Sm A) est la première à avoir été répertoriée (figure 7). Les molécules s'organisent en couches mais sans ordre en position au sein des couches. La présence d'unité positive (croix jaunes), la texture en éventails à coniques focales ou la texture homéotrope sont typiques d'une mésophase smectique A.



Dans le cas où les molécules sont inclinées par rapport à l'axe directeur des couches, nous parlons de phase smectique C (figure 8). Comme pour la mésophase smectique A, les molécules n'ont pas d'ordre positionnel au sein des couches. Ils donnent lieu à des textures à coniques focales ou Schlieren, selon l'orientation des plans smectiques par rapport au substrat.

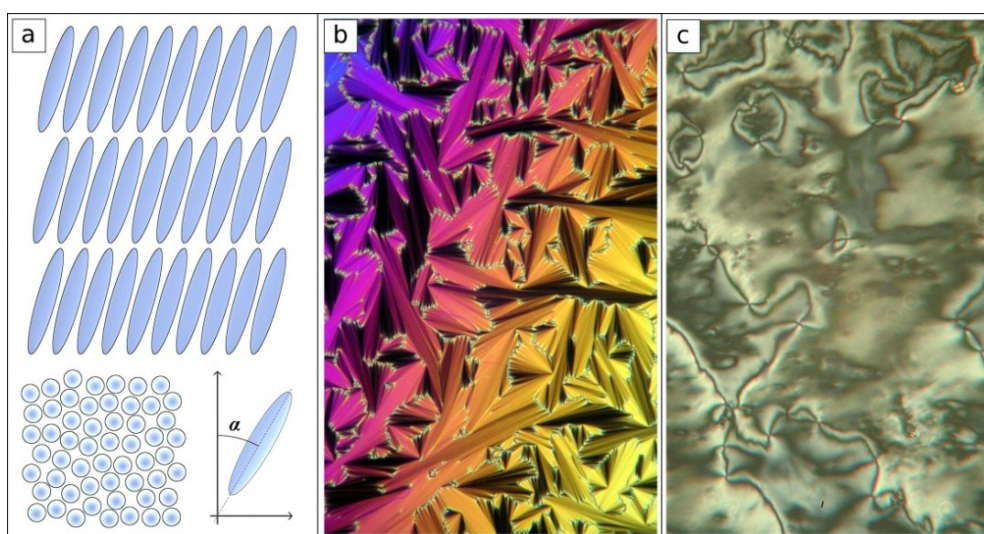


Figure 8 : A gauche, représentation schématique d'une phase smectique C (vue normale et vue perpendiculaire au plan lamellaire) ; au milieu, texture en éventails d'un composé smectique C observée au POM ; à droite, texture Schlieren d'un composé smectique C observée au POM ^[55].

Les phases smectiques A et C sont considérées comme étant des mésophases désordonnées. Les molécules sont orientées dans une direction de l'espace et organisées en couche sans ordre en position au sein de celles-ci. Il existe d'autres mésophases smectiques dans lesquelles les molécules possèdent également un ordre en position au sein des couches comme par exemple les phases smectiques B (figure 9), F et I (figure 10). Il existe également des sous-catégories, par exemple la

phase smectique B avec un ordre hexagonal à courte distance ($Sm B_h$, phase smectique B hexatique) ou un ordre hexagonal à longue distance ($Sm B_t$, phase smectique B tridimensionnel).

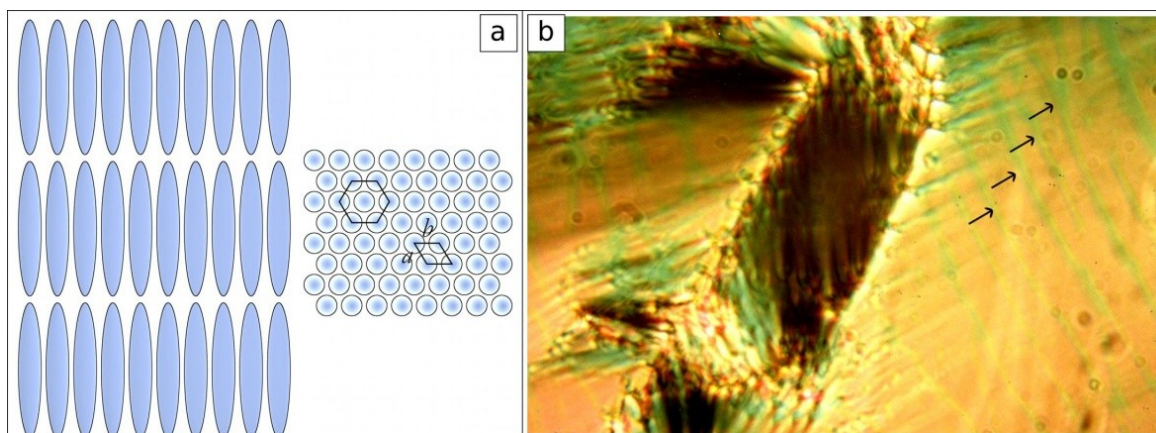


Figure 9 : A gauche, représentation schématique d'une phase smectique B (vue normale et vue perpendiculaire au plan lamellaire) ; à droite, texture obtenue lors d'une transition $Sm A \rightarrow Sm B$, observée au POM ^[55].

Les mésophases smectiques F et I sont des mésophases hexatiques (où les molécules possèdent un ordre en position hexagonale à courte distance), analogue à la smectique B. La différence vient du fait que les molécules sont inclinées par rapport à l'axe du directeur $\vec{n}$ (figure 7).

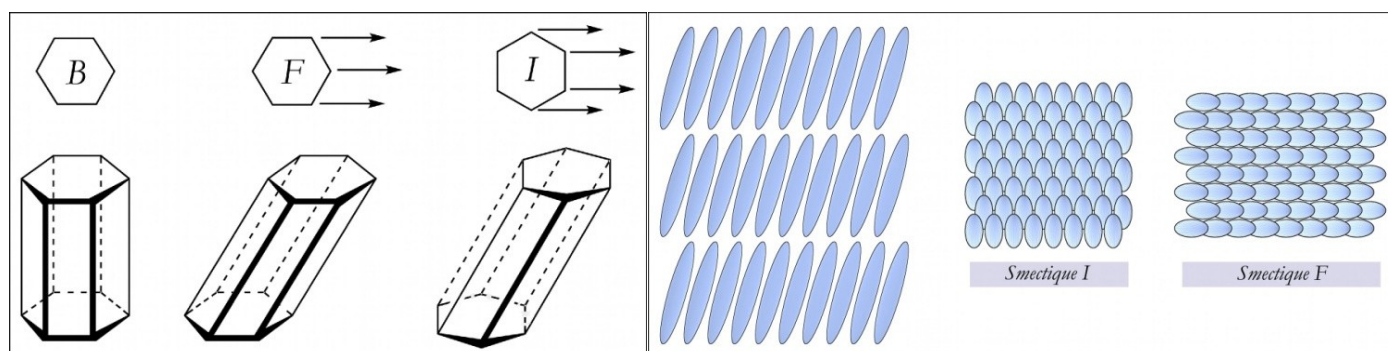


Figure 10 : A gauche, représentation schématique de l'inclinaison du réseau hexagonal dans les phases smectiques F et I ; à droite, représentation schématique de l'arrangement moléculaire dans les phases smectique F et I ^[55].

c. Mésophases colonnaires

Les mésogènes discotiques sont à l'origine de phases discotiques ou colonnaires (figure 11). Dans ces arrangements les molécules s'empilent les unes sur les autres pour former des colonnes. Il y a de l'ordre en orientation et en position suivant deux directions de l'espace. Plusieurs sous-catégories sont répertoriées selon que la mésophase est ordonnée ou désordonnée et suivant la symétrie de l'empilement (hexagonal, rectangulaire, oblique).

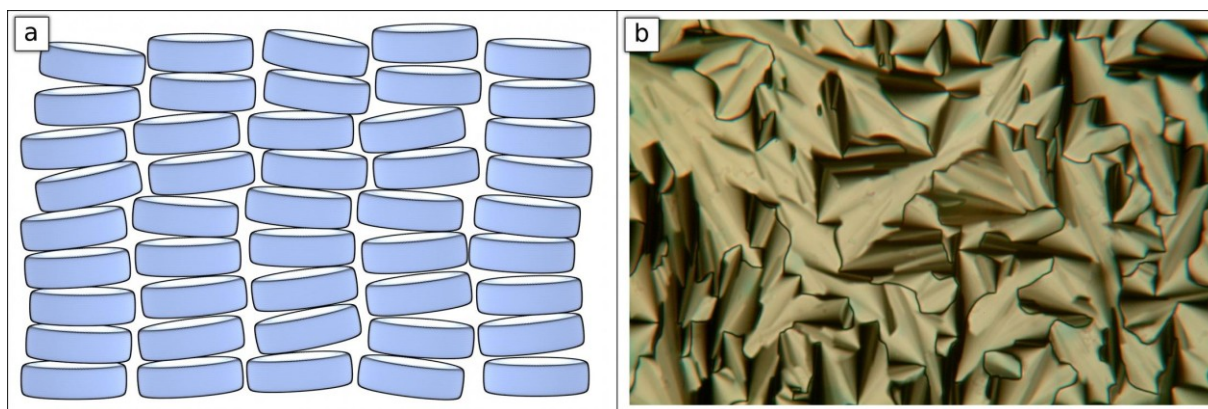


Figure 11 : A gauche, représentation schématique d'une mésophase colonnaire ; à droite, texture d'une phase discotique ^[55].

Les mésogènes discotiques ne sont pas les seuls à pouvoir donner des phases colonnaires. Certains composés, en forme de « part de camembert » (forme calamitique avec plusieurs chaînes aliphatiques), peuvent s'auto-assembler pour former des disques, par exemple le bromure de 1-(4-dodécyloxybenzyl)-3-méthyl-1*H*-imidazol-3-ium (figure 12) ^[63-66]. De la même façon que les molécules discotiques, les disques s'empilent les uns sur les autres pour former des phases colonnaires.

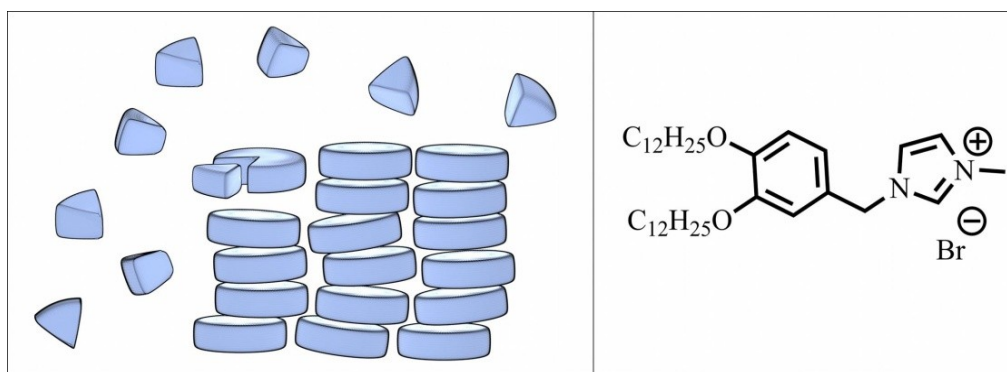


Figure 12 : A gauche, représentation schématique d'une mésophase colonnaire formée par des molécules en « forme de camembert » ; à droite, 1-(4-dodécyloxybenzyl)-3-méthyl-2*H*-imidazol-3-ium qui s'auto-organise en phase colonnaire ^[55].

d. Autres mésophases

En plus de ces trois grandes familles de mésophases (nématique, smectique et colonnaire), il existe d'autres catégories de mésophases : les phases cubiques, les phases chirales (N^* , N_D^* , $Sm C^*$), des phases bleues, $TGBA^*$, $TGBC^*$ résultant de l'auto-organisation de mésogènes chiraux.

4. Caractérisations des phases cristal liquide

Pour caractériser un produit et vérifier sa pureté, nous utilisons les méthodes d'analyses classiques telles que les spectroscopies de résonance nucléaire magnétique (RMN), infrarouge (IR), ultraviolet/visible (UV/Visible) et les analyses élémentaires. Des techniques spécifiques ont été développées pour identifier et caractériser les mésophases : la microscopie à lumière polarisée (POM, acronyme anglais signifiant *Polarized Optical Microscopy*), les analyses thermiques (analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage), la diffraction des rayons X de la mésophase (DRX de la mésophase) et la dilatométrie.

a. La microscopie à lumière polarisée

Cette technique d'analyse est basée sur la biréfringence (propriété caractéristique des composés cristallisés et mésomorphes, qui traduit la capacité d'un matériau anisotrope à générer deux rayons réfractés quand il reçoit un faisceau incident) et sur la lumière polarisée. La lumière est une onde électromagnétique se propageant dans toutes les directions de l'espace. Elle est dite polarisée quand sa propagation se fait dans un seul plan. Pour obtenir une telle lumière, nous utilisons un polariseur qui sélectionne un plan de propagation (un polariseur peut également bloquer un faisceau de lumière polarisé si le plan du polariseur n'est pas parallèle à celui de propagation de la lumière).

Cette méthode d'analyse est la plus simple à mettre en œuvre pour étudier des mésophases (figure 13). L'échantillon (composé déposé entre deux lamelles de verre) est placé entre les deux polariseurs (croisés à 90 °) (**A**). La lumière polarisée incidente va traverser l'échantillon. Si le composé est liquide (phase liquide isotrope), il laissera passer la lumière, sans la dévier, qui sera bloquée par le deuxième polariseur : l'observateur observe alors une image noire (**B**). Dans le cas d'une phase cristalline ou mésomorphe, le composé va dévier le plan de propagation de la lumière qui traversera le second polariseur : l'observateur verra une image nommée texture (**C**). L'échantillon peut être placé dans une platine chauffante utilisée pour faire varier la température et visualiser les transitions entre les différentes phases ou mésophases.

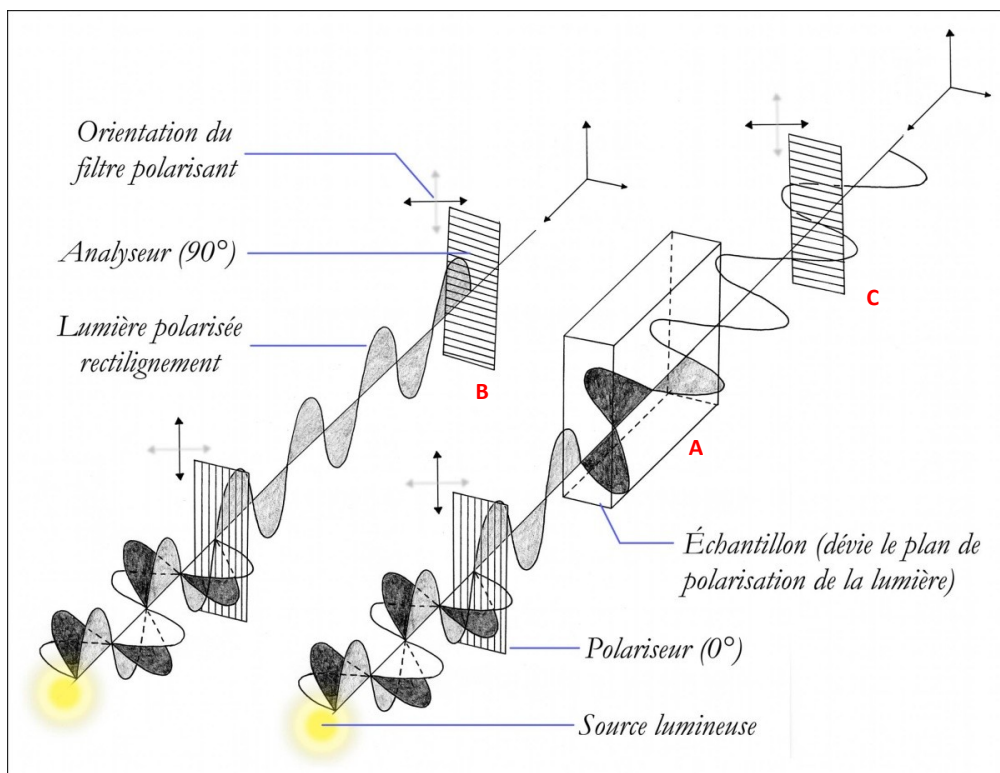


Figure 13 : Principe de fonctionnement d'un microscope à lumière polarisée ^[55].

Chaque mésophase présente une texture particulière, dépendant de l'auto-organisation des molécules, qui permet son identification. La figure 14 présente un exemple de texture observée au microscope à lumière polarisée. A l'état liquide, l'image est noire. En abaissant la température, nous remarquons la formation de bâtonnets (1). Ces derniers coalescent pour donner la texture en éventails à coniques focales avec la présence d'unités positives (2) (typique d'une mésophase smectique A). En diminuant encore la température, nous observons la transition entre la mésophase et la phase cristalline (3).

Il arrive parfois que cette caractérisation soit difficile à réaliser : par exemple, pour une phase cubique (mésophase isotrope) ou si les mésogènes s'auto-organisent perpendiculairement aux lames de verre (ancrage *homéotrope*).

D'autres techniques d'analyses sont utilisées pour confirmer les observations du POM.

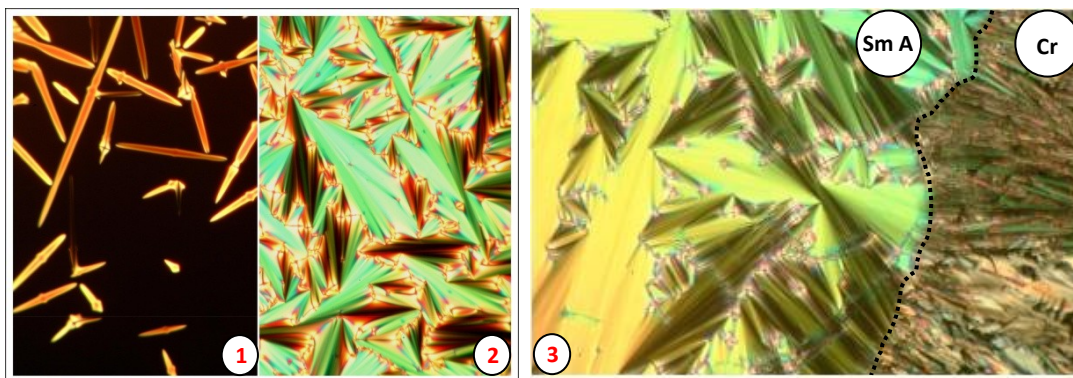


Figure 14 : Image de gauche : formation de bâtonnets (1), texture en éventails à coniques focales et présence d'unités positives (2). Image de droite : transition entre la mésophase et la phase cristalline (3) ^[55].

b. Analyses thermiques

i. Analyse thermogravimétrique

Pour déterminer la stabilité thermique et la température de dégradation de nos composés, nous effectuons une analyse thermogravimétrique (ATG). L'échantillon est placé dans le four d'un appareil d'analyse thermogravimétrique qui mesure la variation de masse de notre composé en fonction de la température (figure 15). La connaissance de cette température est nécessaire pour étudier les composés en évitant toute décomposition thermique (nous considérons qu'un produit se dégrade quand il perd plus de deux pour cent de sa masse).

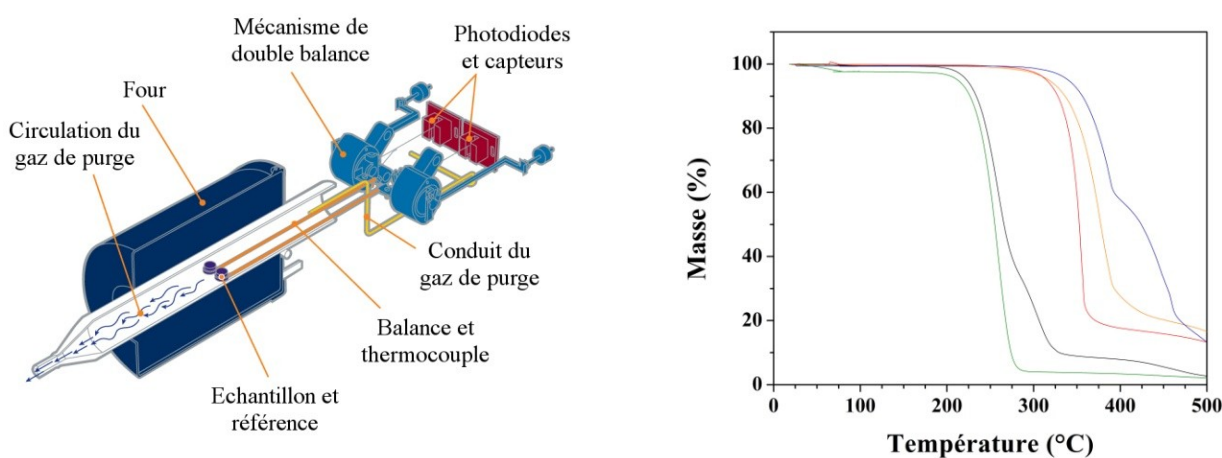


Figure 15 : A gauche, représentation schématique d'un appareil d'ATG [67] ; à droite, exemple de courbes d'ATG.

ii. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC, acronyme anglais signifiant *Differential Scanning Calorimetry*) est utilisée pour mesurer les températures de transition (fusion, cristallisation, point de clarification, transition vitreuse) et les enthalpies correspondantes de nos composés (figure 16). Le principe repose sur la mesure de la différence du flux de chaleur entre l'échantillon et une référence, constamment maintenus tous les deux à la même température. Lors d'une transition, le flux de chaleur échangé par l'échantillon va augmenter. Cet échange de chaleur peut être endothermique (par exemple, la fusion) ou exothermique (par exemple, la cristallisation).

Pour les cristaux liquides, la température de fusion désigne la température de transition entre la phase cristalline et la mésophase et le point de clarification désigne la température de transition entre la mésophase et la phase liquide isotrope. Il n'est pas toujours possible de déterminer ce point de clarification : dans le cas où composé mésomorphe se décompose avant d'atteindre l'état liquide.

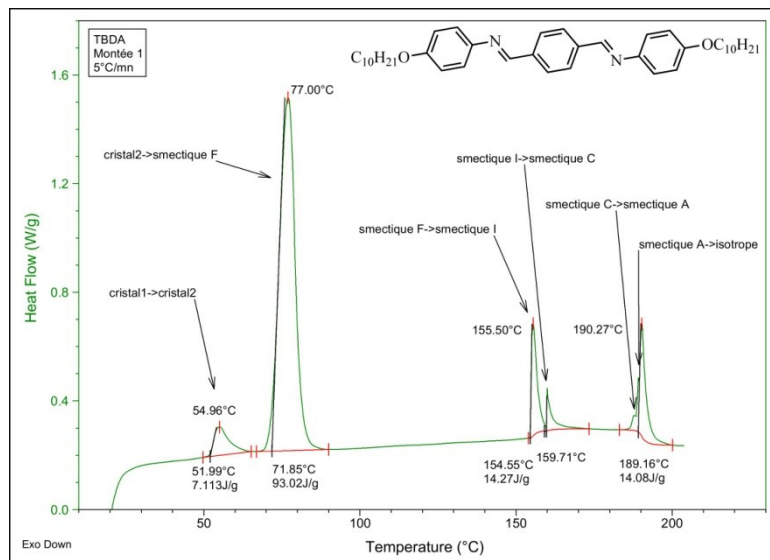
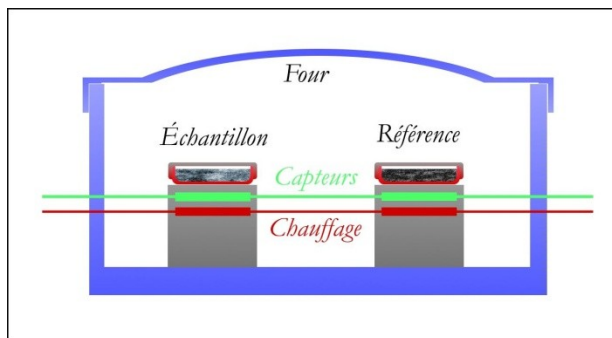


Figure 16 : A gauche, représentation schématique d'un appareil de DSC ^[55] ; à droite, exemple de thermogramme obtenu par DSC ^[68].

c. La diffraction de rayons X de la mésophase

La diffraction de rayons X (DRX) de la mésophase est une méthode d'analyse complémentaire à la microscopie à lumière polarisée et à la DSC. Elle permet de confirmer le caractère mésomorphe d'un composé et le type de sa (ou ses) mésophase(s). L'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X et un compteur électronique ou un film enregistre l'intensité des radiations diffractées en fonction de l'angle de déviation du faisceau (figure 17). Un dispositif de chauffage (ou de refroidissement) est utilisé pour faire varier la température de l'échantillon afin qu'il soit à l'état mésomorphe.

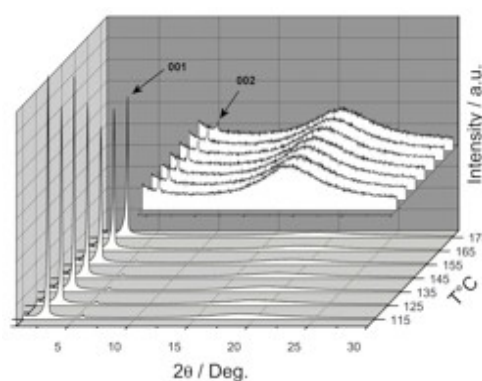
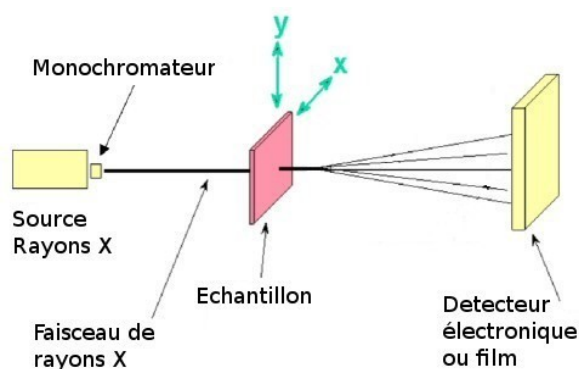


Figure 17 : A gauche, représentation schématique d'un dispositif d'étude par DRX ^[69] ; à droite, exemple de diffractogramme obtenu ^[70].

Bien qu'étant fluides, les mésophases présentent une structure périodique qui peut diffracter les rayons X. Il est donc possible d'utiliser les lois de la cristallographie et la relation de Bragg pour déterminer la distance entre deux plans (distance interréticulaire) :

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

avec d (la distance interréticulaire), θ (l'angle de Bragg), n (un entier) et λ (la longueur d'onde des rayons X).

L'étude aux petits angles (correspondant aux grandes distances intermoléculaires) permet de déterminer avec précision l'arrangement supramoléculaire de notre composé. Par exemple, dans le cas d'une phase smectique, l'épaisseur de couche sera déterminée avec ces informations. Aux grands angles (petites distances intermoléculaires) correspondent les interactions latérales entre les parties mésogènes (rigides) et les chaînes aliphatiques fondues. Dans le cas d'un smectique, nous aurons accès à l'ordre à l'intérieur des couches.

d. La dilatométrie

La DRX de la mésophase permet de suivre l'évolution de la mésophase en fonction de la température (par exemple, dans le cas d'une phase smectique, nous pouvons mesurer l'épaisseur de couche en fonction de la température). La dilatométrie sert à déterminer, à pression constante, le volume spécifique d'un échantillon en fonction de la température ^[71]. Cette technique a d'abord été développée pour l'étude des polymères ^[72], puis adaptée pour celle des cristaux liquides ^[73] et améliorée, dans notre laboratoire, par B. Heinrich ^[71].

En pratique, nous suivons la variation du ménisque au sein d'un capillaire, de section homogène et calibrée, solidaire d'un bulbe (réservoir) en verre contenant un échantillon (environ 500 mg) soigneusement dégazé et du mercure (**1**, figure 18). Le bulbe (**2**) est immergé dans un bain thermostaté dont nous faisons varier la température par palier (**3**). Après la fin de la série d'études (succession de montées et de descentes en température), l'échantillon et le mercure sont retirés du bulbe par l'orifice du capillaire. Le bulbe est rempli avec du mercure frais et soumis au même cycle de mesures : cela permet de déterminer le volume du bulbe et son évolution en fonction de la température afin d'accéder aux valeurs absolues du volume spécifique de l'échantillon et du volume moléculaire ^[71].

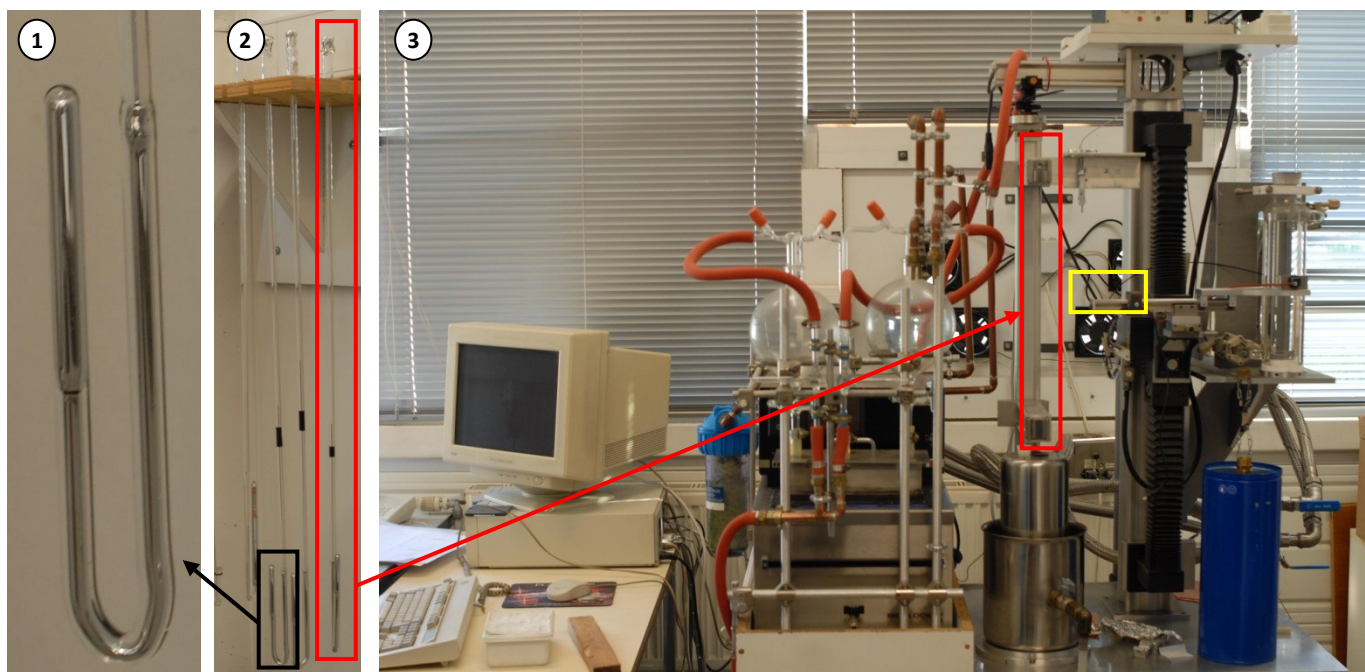


Figure 18 : Photos de l'appareil développé par B. Heinrich au cours de sa thèse ^[71]. La photo 1 présente un bulbe rempli de mercure. La photo 2 montre un capillaire avec le bulbe. La photo 3 présente l'appareil de dilatométrie utilisé : le carré rouge montre l'emplacement du capillaire et le carré jaune celui du laser pour le suivi de l'évolution du ménisque.

L'accumulation de données dilatométriques a permis de vérifier que l'hypothèse d'additivité des volumes moléculaires partiels est une bonne approximation pour les liquides classiques comme dans les mésophases. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser des mesures sur toutes les molécules d'une même série (schéma 9) : nous analysons un composé (par exemple l'imidazolium **3**) pour déterminer son volume puis par extrapolation nous accédons aux volumes des autres produits (les imidazolium **4** à **6**). L'extrapolation se fait en retirant, du volume moléculaire, le volume de l'anion iodure puis en ajoutant celui de l'anion correspondant. L'aire moléculaire de notre composé à l'état mésomorphe peut être déterminée à partir de sa longueur (obtenue par DRX de la mésophase) et de son volume moléculaire (obtenu par dilatométrie).

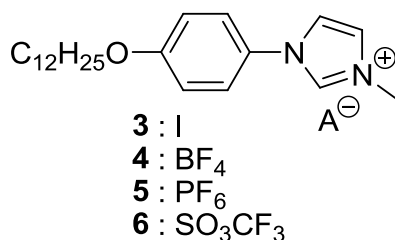


Schéma 9 : Série de sels d'imidazolium mésomorphes présentée dans le chapitre II.

III. Les cristaux liquides ioniques

Les cristaux liquides ioniques désignent une famille de composés mésomorphes constitués d'un cation et d'un anion ^[74]. Ils combinent à la fois les propriétés des liquides ioniques et celles des cristaux liquides : ils peuvent donc s'auto-organiser pour former des mésophases. Depuis une vingtaine d'années, ces nouveaux matériaux intéressent les chercheurs qui ont essentiellement axé leurs études sur les dérivés imidazolium ^[75]. Il en ressort que les imidazolium sont de bons mésogènes donnant souvent des phases lamellaires et que leur température de fusion dépend de la longueur et de la nature des chaînes aliphatiques. Il résulte de cette association l'émergence de nouvelles propriétés que possèdent ni les cristaux liquides ni les liquides ioniques.

L'une d'elles est l'anisotropie de conduction que présentent de tels matériaux. T. Kato et son groupe ont synthétisé des sels d'imidazolium présentant des propriétés de conduction selon une ou deux directions de l'espace. Les dérivés du 1-dodécyl-3-alkylimidazolium s'auto-organisent en phase lamellaire (smectique) et présentent une conductivité bidimensionnelle (figure 19) ^[76, 77].

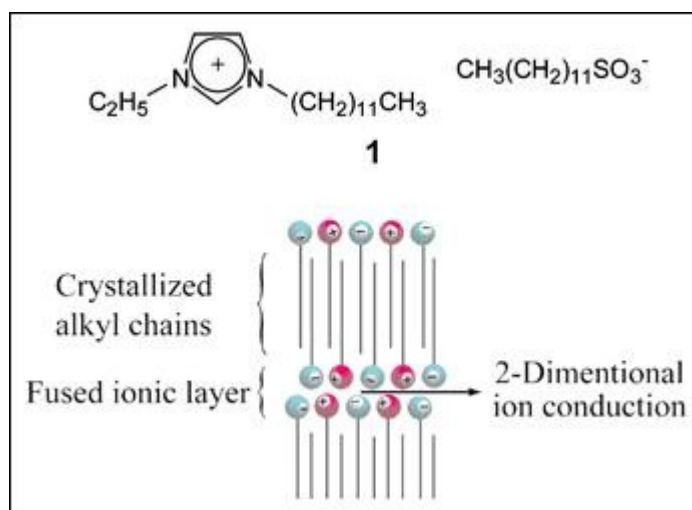


Figure 19 : Conduction bidimensionnelle dans le plan ionique ^[76].

Les dérivés du 1-trialkylphényl-3-méthylimidazolium présentent une conduction unidirectionnelle le long des colonnes obtenus par auto-organisation des molécules (mésophase colonnaire) (figure 20) ^[63, 64].

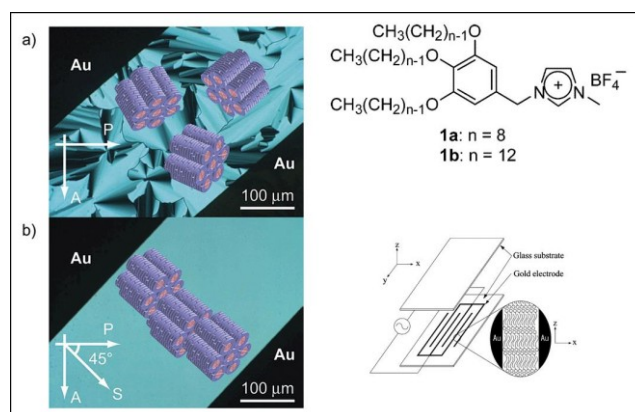


Figure 20 : Conduction unidirectionnelle le long des colonnes ^[63].

Au laboratoire, J.-M. Suisse a travaillé sur des sels d'imidazolium présentant des propriétés de conduction bidimensionnelles et servant de ligands dans une réaction de Suzuki-Miyaura catalysée avec du Pd (II) ^[70]. Il a également étudié la synthèse contrôlée de nanoparticules d'argent et d'or en utilisant des cristaux liquides ioniques comme solvant et précurseurs ^[30, 29]. A. Taubert s'est aussi intéressé à l'électrodéposition de métaux en préparant des nanofeuillets de chlorure de cuivre, en utilisant un sel de pyridium comme précurseur ^[78]. Il contrôle la taille et la forme des nanoparticules en ajustant la température.

W. Dobbs a développé des cristaux liquides ioniques possédant des propriétés biologiques ^[21, 65]. Il a synthétisé des imidazolium bicaténaires, s'auto-organisant en colonnes, capables de délivrer avec succès de l'ARN à l'intérieur d'une cellule (transport d'un inhibiteur de la luciférase).

IV. Conclusion

Ce chapitre d'introduction a pour but de présenter le thème des liquides ioniques. Nous avons également abordé les cristaux liquides (notamment les thermotropes) et les techniques d'analyses spécifiques pour caractériser les mésophases (microscopie à lumière polarisée, analyses thermiques, diffraction de rayons X de la mésophase et dilatométrie). De nombreuses recherches sont effectuées sur ce type de matériaux, combinant à la fois les propriétés des cristaux liquides et celles des liquides ioniques, pour des possibles applications (transistors, afficheurs à cristaux liquides, cellules photovoltaïques, pile à combustible, détection de rayonnements ionisants, ...). Dans ce but, des groupements spécifiques (biologiques, luminescents, conducteurs, ...) sont introduits au sein des molécules. Le chapitre II présente la méthodologie de synthèse adoptée qui permet de préparer des composés ioniques avec le groupement désiré. Nous avons élaboré des sels d'imidazolium luminescents pour une application en détection et discrimination de rayonnements neutrons et gamma (chapitre III). La dernière partie (chapitre IV) présente des matériaux susceptibles de présenter des propriétés de conduction pour des applications en électronique.

V. Références bibliographiques

- [1] : J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667-3692. doi : 10.1021/cr010338r
- [2] : P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquid in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- [3] : S. Gabriel, J. Weiner, *Berichte des Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1888, 21, 2669–2679. doi : 10.1002/cber.18880210288
- [4] : P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.*, 1914, 1800.
- [5] : F. H. Hurley, *U. S. Patent 4446331*, **1948**.

- [6] : T. P. Wier, F. H. Hurley, *U. S. Patent 4446349*, **1948**.
- [7] : T. P. Wier, *U. S. Patent 4446350*, **1948**.
- [8] : F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, 98, 207-212. doi : 10.1149/1.2778133
- [9] : J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1263-1264. doi : 10.1021/ic00133a078
- [10] : C. L. Hussey, T. B. Scheffler, J. S. Wilkes, A. A. Fannin, *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, 133, 1389-1391. doi : 10.1149/1.2108893
- [11] : J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965-967. doi : 10.1039/C39920000965
- [12] : D. W. Rooney, K. R. Seddon, *Handbook of Solvents*, edited by G. Wypych (ChemTec, Toronto), **2001**.
- [13] : R.B. Rogers, K.R. Seddon, *Ionic Liquids, IIIA: Fundamental, Progress, Challenges and Opportunities*, ACS Symp.; American Chemical, Society, Washington DC, **2005**.
- [14] : R.B. Rogers, K.R. Seddon, *Ionic Liquids, IIIB: Fundamental, Progress, Challenges and Opportunities*, ACS Symp.; American Chemical, Society, Washington DC, **2005**.
- [15] : R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, **2000**, 105, 221-227. doi : 10.1016/S0022-1139(99)00267-5
- [16] : C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, *Chem. Comm.*, **2001**, 2244-2245. doi : 10.1039/B106935G
- [17] : P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1166-1167. doi : 10.1021/ja029294
- [18] : R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science*, **2003**, 302(5646), 792-793.
- [19] : R. O'hayre, S. W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, Wiley-VCH, **2005**.
- [20] : J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 10942-10949. doi : 10.1021/jp0112368
- [21] : W. Dobbs, B. Heinrich, C. Bourgogne, B. Donnio, E. Terazzi, M.-E. Bonnet, F. Stock, P. Erbacher, A.-L. Bolcato-Bellemin, L. Douce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 13338-13346. doi : 10.1021/ja903028f
- [22] : J.-M. Suisse, L. Douce, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maisse-François, R. Welter, Y. Miyake, Y. Shimizu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3899-3905. doi : 10.1002/ejic.200700251
- [23] : H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1970**, 731, 176-179. doi : 10.1002/jlac.19707310121
- [24] : A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361-363. doi : 10.1021/ja00001a054

- [25] : M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2247-2250. doi : 10.1016/S0040-4039(99)00217-8
- [26] : R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7117-7140. doi : 10.1016/j.tet.2004.05.124
- [27] : D. Crofts, P. J. Dyson, K. M. Sanderson, N. Srinivasan, T. Welton, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 573, 292-298. doi : 10.1016/S0022-328X(98)00734-7
- [28] : H. Ohno, *Electrochemical aspects of Ionic Liquids*, Wiley-InterScience, **2005**.
- [29] : J.-M. Suisse, *Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg*, **2009**, code ID : 1834, <http://scd-theses.u-strasbg.fr/1834/>.
- [30] : W. Dobbs, J.-M. Suisse, L. Douce, R. Welter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4179-4182. doi : 10.1002/anie.200600929
- [31] : F. Endres, *Chem. Phys. Chem.*, **2002**, 3, 144-154. doi : 10.1002/1439-7641(20020215)3:2<144::AID-CPHC144>3.0.CO;2-#
- [32] : I. Lantos, W.-Y. Zhang, X. Shui, D. S. Eggleston, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 7092-7095. doi : 10.1021/jo00077a033
- [33] : T. N. Sorrel, W. E. Allen, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 1589-1590. doi : 10.1021/jo00085a056
- [34] : M. F. Brackeen, J. A. Stafford, P. L. Feldman, D. S. Karanewsky, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 1635-1638. doi : 10.1016/0040-4039(94)88306-8
- [35] : A. M. Leusen, J. Wildeman, O. H. Oldenziel, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 1153-1159. doi : 10.1021/jo00427a012
- [36] : J.-M. Suisse, S. Bellemin-Lapponnaz, L. Douce, A. Maise-François, R. Welter, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 4303-4305. doi : 10.1016/j.tetlet.2005.04.114
- [37] : G.-L. L. comte de Buffon, L.-J.-M. Dauberton, *Histoire naturelle générale et particulière : avec la description du Cabinet du Roy*, **1749**, t. 2, Paris, Impr. royale (Paris), 321.
- [38] : R. C. Virchow, *Virchow's Arch. Pathol. Anat.* 6, 1854, 562.
- [39] : C. von Mettenheimer, *Corr. Blatt Verein gem. Arb. Forderung, wissenschaftl. Heilkunde*, 1857, 24, 331.
- [40] : F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie*, 1888, 9, 421-441.
- [41] : O. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1889, 4, 462-472.
- [42] : O. Lehmann, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1890, 5, 427-435.
- [43] : O. Lehmann, *Annalen der Physik*, 1900, 2, 649-705.
- [44] : G. Friedel, *Annales de Physique*, 1922, 18, 273-474.
- [45] : P.-G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Clarendon Press Oxford, 1995.

- [46] : H. Kelker, B. Scheurle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1969, 8, 884-885. doi : 10.1002/anie.196908841
- [47] : G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *Electron. Lett.*, 1973, 9, 130-131. doi : 10.1049/el:19730096
- [48] : P.J. Collings, M. Hird, *Introduction to liquid crystals: Chemistry and Physics*, ed. Taylor & Francis: Bristol, PA, **1997**.
- [49] : J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1976**, 72, 1525-1568. doi : 10.1039/F29767201525
- [50] : A. Skoulios, *Ann. Phys.*, **1978**, 3, 421-450.
- [51] : P. Ekwall, *Advances in Liquid Crystals*, vol. 1, ed. G. H. Brown, Academic Press, New York, **1975**.
- [52] : S. Fuller, J. Hopwood, A. Rahman, N. Shinde, G. J. T. Tiddy, G. S. Attard, O. Howell, S. Sproston, *Liq. Cryst.*, **1992**, 12, 3, 521-529. doi : 10.1080/02678299208031065
- [53] : J. Corcoran, S. Fuller, A. Rahman, N. Shinde, G. J. T. Tiddy, G. S. Attard, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 695-702. doi : 10.1039/JM9920200695
- [54] : J. Ockelford, B. A. Timimi, K. S. Narayan, G. J. T. Tiddy, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6767-6769. doi : 10.1021/j100128a003
- [55] : images réalisées par J.-M. Suisse, reproduites avec son aimable autorisation.
- [56] : images réalisées par B. Senyuk, reproduites avec son aimable autorisation.
- [57] : J. W. Goodby, G. W. Gray, *J. Phys. Colloques*, **1976**, 37, C3-17-C3-26. doi : 10.1051/jphyscol:1976303
- [58] : S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Sureh, *Pramana*, **1977**, 9, 471-480.
- [59] : R. Lopez, L. A. Fucugauchi, J. H. Fendler, *Microchimica Acta*, **1992**, 106, 11-20. doi : 10.1007/BF01242694
- [60] : K. Holmberg, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, volumes 1-2, John Wiley & Sons, **2002**.
- [61] : J. M. Seddon, J. Robins, T. Gulik-Krzywicki, H. Delacroix, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 4485-4493. doi : 10.1039/B004916F
- [62] : http://en.wikipedia.org/wiki/Lyotropic_liquid_crystal
- [63] : M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4, 994-995. doi : 10.1021/ja0382516
- [64] : M. Yoshio, T. Ichikawa, H. Shimura, T. Kagata, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 80, 9, 1836-1841. doi : 10.1246/bcsj.80.1836
- [65] : W. Dobbs, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur*, **2008**, code ID : 1546, <http://scd-theses.u-strasbg.fr/1546>.

- [66] : W. Dobbs, B. Heinrich, C. Bourgogne, B. Donnio, E. Terazzi, M.-E. Bonnet, F. Stock, P. Erbacher, A.-L. Bolcato-Bellemin, L. Douce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 37, 13338-13346. doi : 10.1021/ja903028f
- [67] : images réalisées par A. Al Abbas, reproduites avec son aimable autorisation.
- [68] : analyses réalisées par B. Heinrich, reproduites avec son aimable autorisation.
- [69] : <http://www.ipfdd.de/X-ray-Lab.197.0.html?&L=0>
- [70] : J.-M. Suisse, L. Douce, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maisse-François, R. Welter, Y. Miyake, Y. Shimizu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3899-3905. doi : 10.1002/ejic.200700251
- [71] : B. Heinrich, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur*, **1993**.
- [72] : A. J. Kovacs, *Thèse de doctorat de l'Université de Paris*, **1954**.
- [73] : D. Guillon, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur*, **1976**.
- [74] : K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 4148-4204. doi : 10.1021/cr0400919
- [75] : C. J. Bowlas, D. W. Bruce, K. R. Seddon, *Chem. Comm.*, **1996**, 1625-1626. doi : 10.1039/CC9960001625
- [76] : T. Mukai, M. Yoshio, T. Kato, M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Comm.*, **2005**, 1333-1335. doi : 10.1039/B414631J
- [77] : S. Yazaki, M. Funahashi, J. Kagimoto, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 7702-7708. doi : 10.1021/ja101366x
- [78] : A. Taubert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5380-5382. doi : 10.1002/anie.200460846

Note de l'auteur :

Pour une meilleure compréhension des chapitres suivants, vous trouverez à la fin du manuscrit une double page dépliant, avec un récapitulatif des molécules synthétisées, que je vous propose d'utiliser tout au long de votre lecture.

Chapitre II : Couplage de type Ullmann : vers des imidazolium à cœur aromatique étendu et mésomorphes

I. Introduction

Les liquides ioniques à base d'imidazolium (schéma 1) présentent une plateforme architecturale aisément fonctionnalisable permettant de préparer des matériaux avec les propriétés désirées et plus particulièrement celles des cristaux liquides ^[1, 2]. Afin d'obtenir des composés mésomorphes, il est nécessaire d'avoir une partie rigide hydrophile (cœur imidazolium) et une partie flexible hydrophobe (chaîne alkyle, benzyle substitué). Dans le but d'induire des propriétés supplémentaires de luminescence et de conduction, nous avons cherché à préparer des imidazolium avec un cœur aromatique étendu c'est-à-dire un imidazole directement couplé à un autre cycle aromatique substitué.

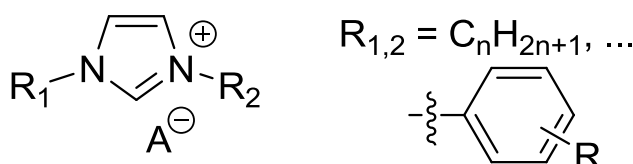


Schéma 1 : Liquides ioniques à base d'imidazolium.

Nous allons donc utiliser un couplage de type Ullmann (formation de liaison carbone-azote). A l'origine le couplage d'Ullmann a été mis au point par Fritz Ullmann et Jean Bielecki en 1901 et permet de coupler des halogénures d'aryles en présence de cuivre afin de préparer des biphenyles substitués. Un exemple classique de ce couplage est la synthèse du 2,2'-dinitrobiphényle à partir du 1-bromo-2-nitrobenzène (schéma 2) ^[3]. Cette réaction a fait l'objet de nombreuses études, notamment par Paul A. Fanta. Il a été montré que les groupes électroattracteurs en position *ortho* et *méta* augmentent fortement la réactivité. A l'époque, l'hypothèse que les groupements électrodonneurs étaient des groupements désactivants a été émise mais elle fut réfutée ; les substituants riches en électrons augmentent également la réactivité, notamment en position *para* et *méta*. Seuls les groupements très encombrants en position *ortho* inhiberaient le couplage. Cette méthodologie permet également de faire des réactions de cyclisation intramoléculaire ^[4] ou de préparer des biphenyles symétriques ou asymétriques ^[5].

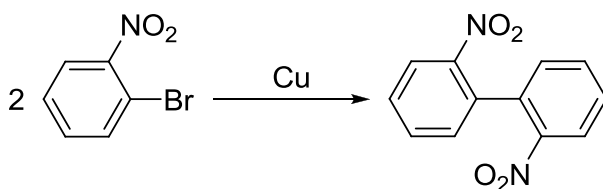


Schéma 2 : Synthèse du 2,2'-dinitrobiphényle.

Depuis d'autres variantes ont été développées, notamment en utilisant du nickel ou du palladium à la place du cuivre ^[6]. Les conditions de réactions ont pu être adoucies et la gamme d'aryles utilisés s'est élargie. Le couplage d'Ullmann permet donc de préparer des biphenyles en

créant une liaison carbone/carbone. Il est également possible de coupler un phényle avec une amine, cyclique ou non, formant ainsi une liaison carbone/azote en utilisant les conditions d'Ullmann.

II. Méthodologie de couplage de type Ullmann

1. Synthèses et caractérisations

De nombreux travaux ont été publiés sur ce couplage ^[7, 8]. Pour réaliser cette amination, il est nécessaire d'utiliser comme réactifs un dérivé halogéné et une amine (aniline, imidazole, oxazolidinone, ...) en présence d'une base (souvent du carbonate de potassium ou de césium, phosphate de potassium, ...). Elle requiert aussi l'utilisation d'un solvant (diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, toluène, ...) et du cuivre comme catalyseur (iodure de cuivre, trifluoromethanesulfonate de cuivre, sulfate de cuivre, ...). L'utilisation de ces dérivés de cuivre nécessite l'utilisation de ligands aminés (carbène, phénanthroline, L-proline ...). Récemment T. M. Swager et P. H. J. Kouwer ont réalisé un couplage entre un aryle halogéné et un imidazole en présence d'iodure de cuivre et de L-proline pour préparer des matériaux mésomorphes ^[9].

Dans le but de préparer des matériaux ioniques avec un cœur aromatique étendu, nous avons cherché une stratégie de synthèse qui soit simple et adaptable afin de pouvoir coupler aisément l'aryle désiré à l'imidazole. Nous avons donc adapté une méthodologie qui requiert uniquement une zéolite NaY comportant du cuivre (II) et une base (schéma 3) ^[10].

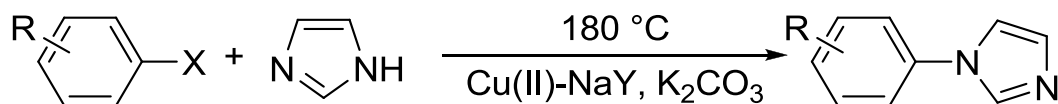
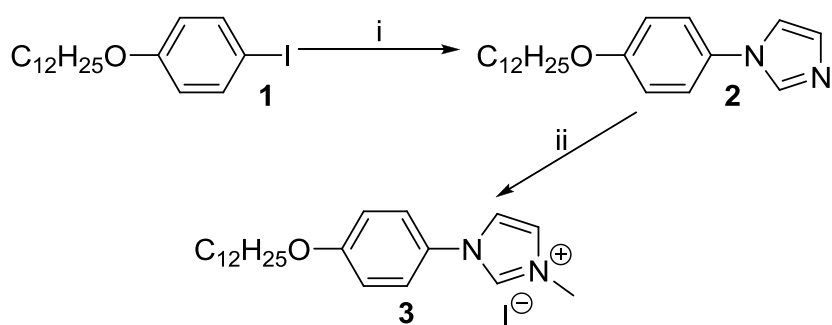


Schéma 3 : Couplage de type Ullmann.

Ce couplage a pour avantage d'éviter l'utilisation de solvants, de ligands ^[11] et d'atmosphère inerte. Le catalyseur est simple à préparer : la zéolite NaY est mise en présence de sulfate de cuivre dissout dans de l'eau et agitée pendant 24 heures. La zéolite imprégnée de cuivre (II) est récupérée par filtration, séchée à l'étuve (100 °C) puis calcinée à 550 °C pendant 4 heures ^[11]. Lors du couplage de type Ullmann, les réactifs sont chauffés dans un tube scellé pendant 72 heures à 180 °C à l'aide d'un bain de sable. Pour récupérer le brut de réaction, il suffit de reprendre au dichlorométhane et de filtrer afin d'éliminer la zéolite et le carbonate de potassium. Le dérivé imidazole ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur colonne.

Le schéma 4 décrit la synthèse du composé **3**. La première étape consiste à coupler le 1-dodécyloxy-4-iodobenzène (**1**) ^[9] et l'imidazole en présence de carbonate de potassium et de Cu(II)-NaY. Nous avons obtenu le 1-(4-(dodécyloxy)phényl)-2H-imidazole (**2**) avec un rendement de 84 %. L'étape suivante, une alkylation du dérivé imidazole **2** par de l'iodométhane en tube scellé conduit au iodure de 1-(4-(dodécyloxy)phényl)-3-méthyl-1H-imidazol-3-ium (**3**) avec un rendement de 89 % après purification par chromatographie.



i : imidazole, K_2CO_3 , Cu(II)-NaY , 180°C **ii** : iodométhane

Schéma 4 : Synthèse du iodure de 1-(4-(dodécyloxy)phényl)-3-méthyl-2H-imidazol-3-ium (**3**).

Tous les composés synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie RMN (^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), UV/Visible, IR et analyse élémentaire (C, H, N). Nous observons pour le composé **3**, en RMN ^1H , un déplacement typique à 10,45 ppm correspondant au proton en position 2 du cycle de l'imidazole (proton porté par le carbone lié aux deux atomes d'azote, N-CH-N). L'analyse spectroscopique UV/Visible dans le dichlorométhane montre une bande d'absorption à 241 nm ($\epsilon = 21000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui semble correspondre à des transitions électroniques $\pi-\pi^*$ des cœurs aromatiques.

Des monocristaux de l'imidazolium **3** ont été obtenus par diffusion lente d'éther dans une solution du composé dissout dans du dichlorométhane. La DRX révèle que le produit **3** cristallise dans le groupe spatial triclinique *P*1. Une vue ORTEP montre des liaisons hydrogènes dites non classiques (entre l'iodure et deux hydrogènes de l'imidazolium et entre l'iodure et un hydrogène de la chaîne alkyle) et des interactions CH- π (entre le phényle et un hydrogène de la chaîne alkyle et entre le phényle et deux hydrogènes du méthyle de l'imidazolium) (figure 1). L'ensemble de ces interactions est regroupés dans le tableau 1.

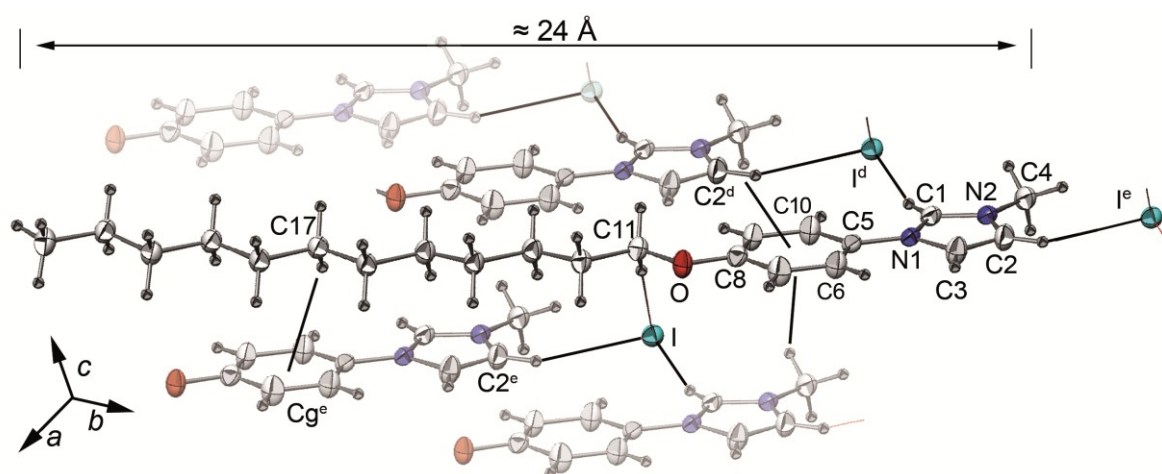


Figure 1 : Vue ORTEP partiellement labellisée de l'imidazolium **3**. Les molécules les plus proches sont indiquées pour montrer les liaisons hydrogènes non classiques et les interactions CH- π (lignes noires). Les ellipsoïdes représentent 50 % de la densité électronique. Opérateurs de symétrie pour des positions équivalentes : $^d = \pm 1+x, y, z$; $^e = 1+x, 1+y, z$.

C-H...I	d _{C-H} (Å)	d _{H-I} (Å)	d _{C-I} (Å)	C-H-I (°)
C1-H1...I ^d	0,95	2,8270	3,746(5)	163,1
C2-H2...I ^e	0,95	2,9123	3,822(5)	160,6
C11-H11B...I	0,95	3,0026	3,992(5)	179,2
C-H...Cg	d _{C-H} (Å)	d _{H-Cg} (Å)	d _{C-I} (Å)	C-H-Cg (°)
C4-H4A...Cg ^d	0,95	3,109	3,502	105,6
C4-H4B...Cg ^d	0,95	3,309	3,502	93,1
C17-H17B...Cg ^e	0,95	3,310	4,207	151,5

Tableau 1 : Liaisons hydrogènes non classiques et interactions CH- π ^a pour le composé **3**. Cg désigne le phényle (carbones C5 à C10). Opérateurs de symétrie pour des positions équivalentes : ^d = $\pm 1+x, y, z$; ^e = $1+x, 1+y, z$. ^a Platon software ^[12].

La figure 2 représente l'empilement à l'état cristallin de l'imidazolium **3**. Nous pouvons observer une ségrégation entre la partie flexible (des chaînes alkyloxy) et la partie rigide (cœur aromatique et l'atome d'iode). Les chaînes alkyloxy sont parallèles entre elles et ont une longueur de 20 Å. La molécule a une longueur totale d'environ 24 Å à l'état cristallin et s'organise en double couche sans interdigitation des chaînes alkyles ; ces chaînes aliphatiques sont inclinées d'un angle de 71 ° par rapport à la normale de la sous-couche ionique. La distance interlamellaire est de 20,21 Å. Les molécules s'organisent en double couche. Cette ségrégation semble de bon augure pour l'émergence des propriétés cristal liquide.

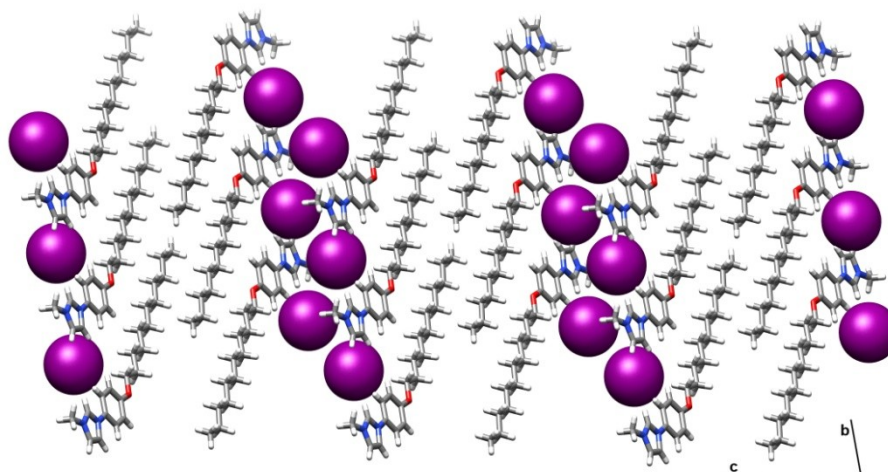


Figure 2 : Empilement du composé **3** (projection dans le plan (b,c)). Les sphères violettes représentent les atomes d'iode.

2. Propriétés cristal liquide

Les propriétés mésomorphes de cette molécule (**3**) ont été mises en évidence par POM, DSC et DRX de la mésophase. Au POM, nous observons, lorsque nous abaissons la température à partir de l'isotrope, l'émergence d'une texture typique d'une phase smectique A (formation de bâtonnets qui coalescent pour former une phase biréfringente). La température de transition entre la phase cristalline et la phase smectique A de 113 °C (15.83 kJ.mol⁻¹) a été déterminée par DSC (tableau 2 et figure 6). Cette auto-organisation en couches est confirmée par un cliché de DRX de la mésophase

(figure 3). Le pic de diffraction aux petits angles permet de déterminer l'épaisseur de la couche smectique (la phase smectique est une organisation en couche des molécules). En réalisant plusieurs mesures à différentes températures, il nous est possible de déterminer cette distance en fonction de la température (figure 7). La bande diffuse aux grandes angles est caractéristique des distances latérales entre les fragments de molécules (chaînes alkyles fondues et parties rigides mésogènes).

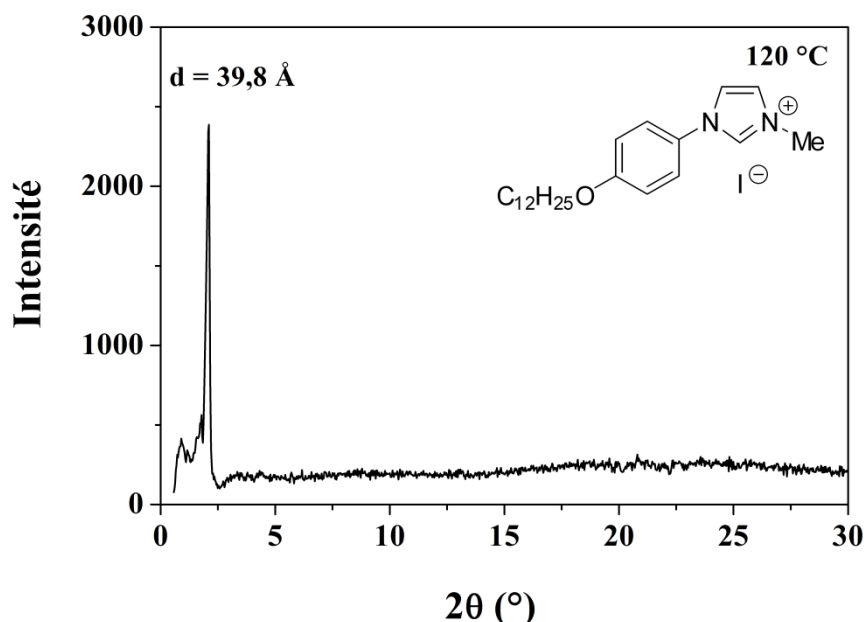


Figure 3 : Cliché de DRX du composé **3** enregistré à l'état cristal liquide ($T = 120\text{ °C}$).

3. Etude des propriétés mésomorphes en fonction de l'anion

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'anion sur les températures de transition. L'anion iodure a donc été échangé par des anions inorganiques (BF_4^- et PF_6^-) et organiques (CF_3SO_3^- et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$). Ces échanges d'anions sont décrits sur le schéma 5.

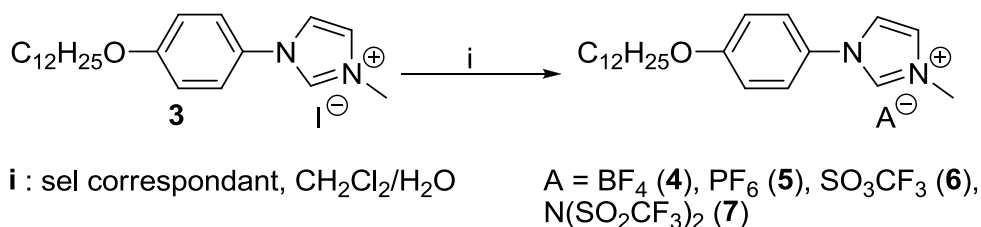


Schéma 5 : Métathèse anionique.

La métathèse anionique se fait en milieu biphasique (dichlorométhane/eau) avec les sels de lithium, sodium ou potassium de l'anion désiré afin d'obtenir les composés **4**, **5**, **6** et **7** après purification (chromatographie sur colonne et/ou cristallisation). Les imidazolium (**4** à **7**) ont été caractérisés par spectroscopie RMN (^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), IR, UV/Visible et analyse élémentaire (C, H, N).

Les analyses RMN ont été faites avec du chloroforme deutéré et mettent en évidence le déplacement chimique de l'hydrogène N-CH-N de l'imidazolium qui est fortement dépendant de l'anion ^[13]: δ = 10,45 (**3**, I⁻), 9,37 (**4**, BF₄⁻), 9,10 (**5**, PF₆⁻), 9,41 (**6**, CF₃SO₃⁻) et 8,98 ppm (**7**, (CF₃SO₂)₂N⁻). Cette dépendance est certainement due aux interactions faibles (liaisons hydrogènes non classiques et interactions CH- π) et à la répartition de la densité de la charge de l'anion. Les spectres IR montrent les bandes de vibrations caractéristiques des anions à 1024 (**4**, BF₄⁻), 826 (**5**, PF₆⁻), 1269 et 1028 (**6**, CF₃SO₃⁻), 1358 et 1183 cm⁻¹ (**7**, (CF₃SO₂)₂N⁻). Les spectres UV/Visible montrent une large bande d'absorption qui semble correspondre à des transitions électroniques π - π^* du cœur aromatique : à 240 (**3**, ϵ = 24000 L.mol⁻¹.cm⁻¹), à 255 (**4**, ϵ = 10500 L.mol⁻¹.cm⁻¹), à 249 (**5**, ϵ = 11700 L.mol⁻¹.cm⁻¹), à 256 (**6**, ϵ = 10100 L.mol⁻¹.cm⁻¹), à 255 nm (**7**, ϵ = 11100 L.mol⁻¹.cm⁻¹). Le composé **3** présente un coefficient d'absorption molaire significativement plus élevé que les autres composés. Un spectre de luminescence du composé **3** a également été enregistré (figure 4). Nous observons une émission dans le bleu avec un maximum aux alentours de 400 nm.

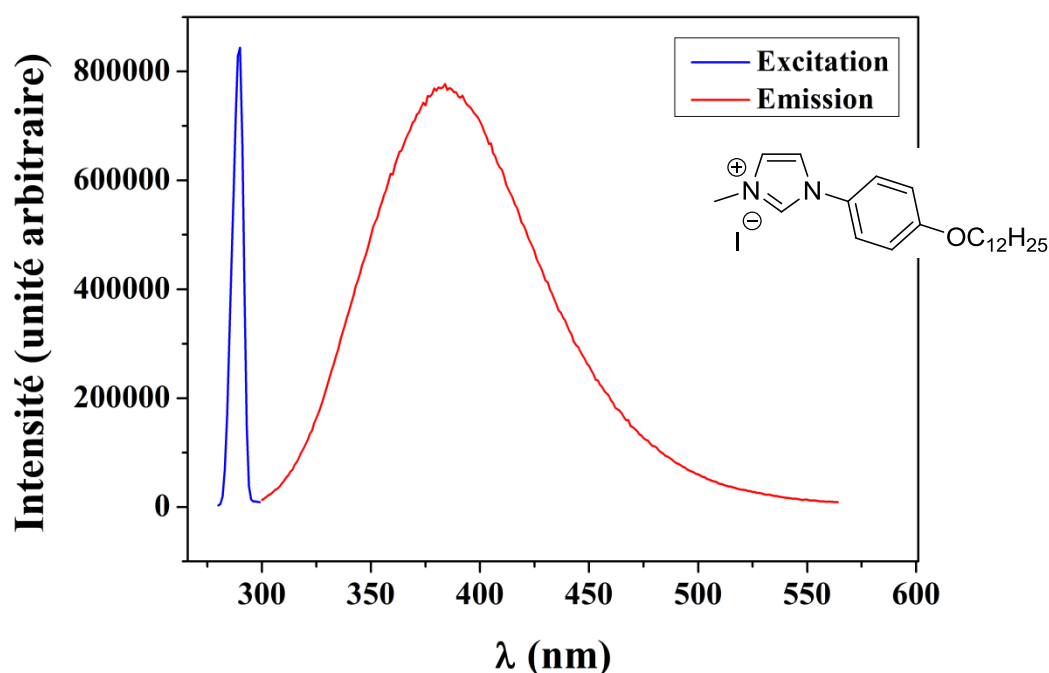


Figure 4 : Spectre d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) de l'imidazolium **3**.

4. Analyses thermiques

Des mesures thermogravimétriques ont aussi été réalisées afin de déterminer la température de décomposition des composés **3** à **7** (figure 5). L'ordre de stabilité suivant peut être établi : I⁻ (238 °C) < BF₄⁻ (246 °C) < PF₆⁻ (290 °C) < CF₃SO₃⁻ ≈ (N(SO₂CF₃)₂)⁻ (< 300 °C).

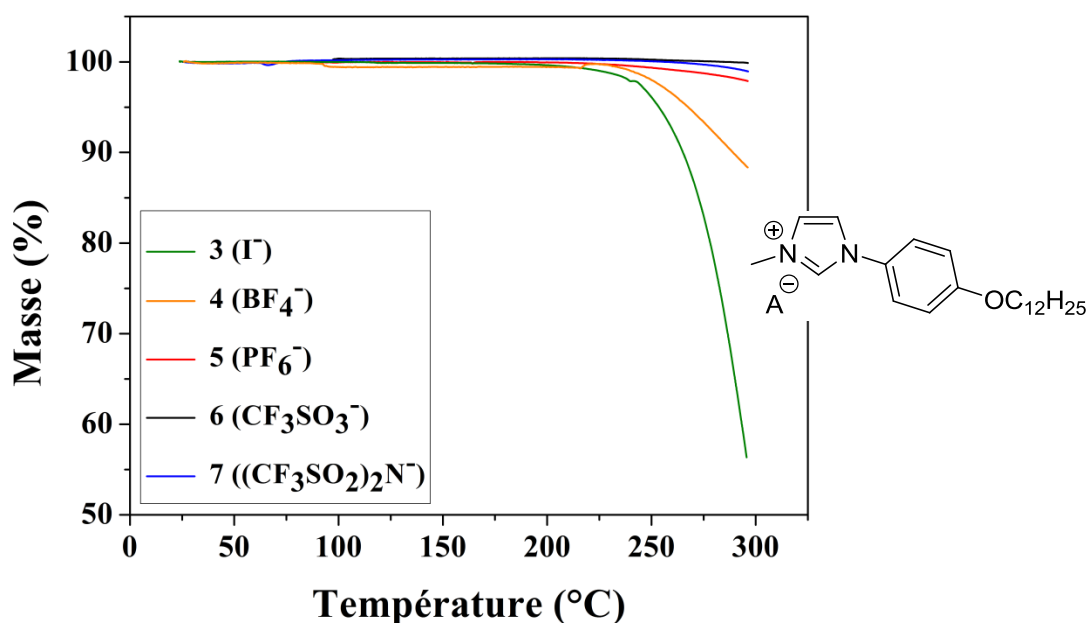


Figure 5 : Analyses thermogravimétriques des composés **3** à **7**.

Une observation au POM révèle que le composé **7** ne présente pas de mésophase et que les composés **4**, **5** et **6** présentent également une phase smectique A confirmée par DSC et DRX de la mésophase. Les températures de transitions sont regroupées dans le tableau 2 et la figure 6. La DSC révèle également que le composé **3** possède deux phases cristallines (Cr_1 et Cr_2).

Composé	Chauffage	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)	Refroidissement	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)
3 , I ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	100,1	17,18			
	Cr ₂ – Sm A	112,7	15,83	Sm A - Cr	80,6	12,76
	Sm A – Déc ^a	238 ^a				
4 , BF ₄ ⁻	Cr – Sm A	90,6	30,08	Sm A - Cr	59,5	10,62
	Sm A – Déc ^a	246 ^a				
5 , PF ₆ ⁻	Cr – Sm A	96,6	36,21	Iso – Sm A	162,8	1,76
	Sm A - Iso	162,9	1,12	Sm A – Cr	98,2	43,34
6 , CF ₃ SO ₃ ⁻	Cr – Sm A	76,6	43,28	Iso – Sm A	94,9	1,04
	Sm A - Iso	95,3	0,79	Sm A - Cr	48,7	44,00
7 , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	Cr – Iso	59,1	61,17	Iso – Cr	39,0	61,12

Légende : Cr : Cristal ; Cr₁ : cristal 1 ; Cr₂ : cristal 2 ; Sm A : smectique A ; Iso : liquide isotrope ; T : température ; H : enthalpie. ^a déterminée par ATG et POM.

Tableau 2 : Enthalpies et températures de transition des composés **3** à **7**. Cr : cristal, CL : cristal liquide, I : liquide isotrope.

La température de transition entre la phase cristalline et la phase smectique A diminue selon l'anion utilisé ($I^- > BF_4^- \approx PF_6^- > F_3CSO_3^-$) (tableau 2 et figure 6). La baisse la plus importante de la température de transition entre la phase cristalline et la phase smectique A est observée avec l'anion triflate. Cependant la stabilité de la mésophase diminue également. Par ailleurs, le composé **7** perd les propriétés mésomorphes et se révèle être un liquide ionique avec une température de fusion de 59 °C. Plus l'anion est gros et plus les températures de transition sont basses.

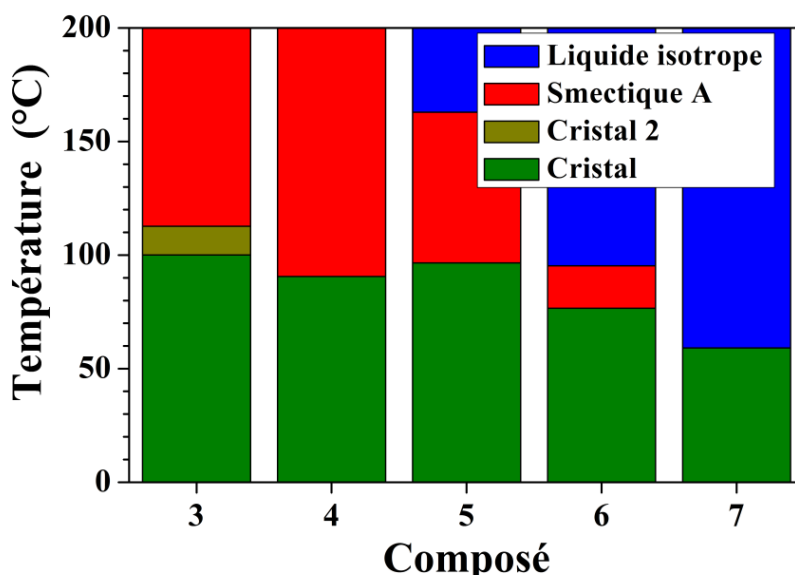


Tableau 3 : Températures de transition des composés **3** à **7**.

5. Etude de l'auto-organisation

Les propriétés mésomorphes des imidazolium **4**, **5** et **6** ont également été corroborées par DRX de la mésophase. De la même manière que pour le composé **3** (figure 3), nous avons pu déterminer l'épaisseur des couches en fonction de la température pour chacun des composés (figure 7). Nous observons que cette épaisseur dépend de la température et qu'elle diminue fortement de manière linéaire quand la température augmente. Cette évolution est également dépendante de l'anion considéré. Ainsi après fusion, le composé **3** présente la plus grande épaisseur de couche (41,47 Å) suivi par ordre décroissant des imidazolium **4** (40,14 Å), **6** (39,89 Å) et **5** (37,66 Å).

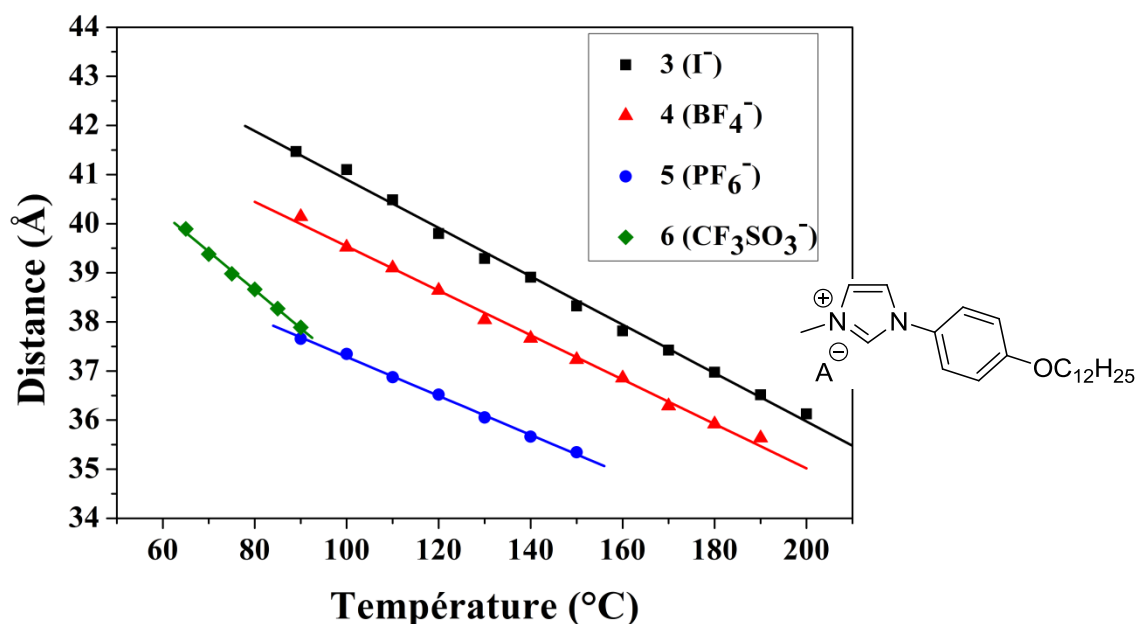


Figure 7 : Epaisseur des couches en fonction de la température pour les composés **3** à **6** à l'état cristal liquide.

L'évolution des épaisseurs de couche peut s'expliquer par le modèle présenté figure 8. A l'état cristallin, la sous-couche ionique (rouge) est plane et les chaînes alkyles (bleues) sont inclinées afin que la section des chaînes alkyles couvrent toute la surface de la sous-couche ionique. Si les chaînes aliphatiques étaient perpendiculaire à la sous-couche ionique, il y aurait des lacunes dans la structure cristalline. De même, l'auto-organisation des molécules à l'état mésomorphe ne peut pas présenter de défaut. Le système sera donc gouverné par l'ajustement de la surface de la sous-couche ionique avec celles des chaînes alkyles et vice versa. L'arrangement supramoléculaire peut moduler la surface de la sous-couche ionique soit par ondulation de celle-ci soit par le repliement ou l'étirement des chaînes alkyles. Ces deux paramètres corrélés vont guider l'auto-organisation de nos systèmes.

Nous avons une brusque augmentation de l'épaisseur de la couche en passant de l'état cristallin (20,21 Å) à l'état cristal liquide (41,47 Å). Cette brusque augmentation est due au fait qu'en passant de l'état cristallin à l'état cristal liquide, la surface apparente de la sous-couche ionique diminue (car elle ondule). La section des chaînes alkyles occupent toujours cette surface mais en étant peu repliées.

Avec l'augmentation de la température (de T1 à T2), les chaînes alkyles se replient et s'étalent d'avantage ; la sous-couche ionique est donc moins contrainte à onduler. Ceci entraîne un accroissement de l'aire moléculaire apparente, en direction de la surface réelle de la couche ionique (qui est celle déterminée en phase cristalline) qui se manifeste par la diminution de l'épaisseur globale des couches smectiques.

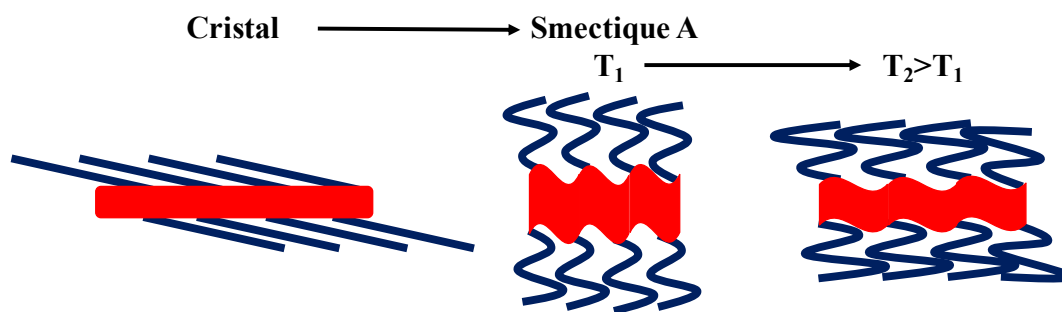


Figure 8 : Schéma représentant l'arrangement des molécules en fonction de la température. Le processus de fusion implique l'ondulation de la sous-couche ionique. Dans la phase smectique, le degré d'ondulation décroît avec l'augmentation de la température.

Les données obtenues en DRX de la mésophase permettent d'obtenir des informations sur l'épaisseur des couches de la phase smectique A pour les composés **3** à **6**. Afin de corroborer la diminution de cette épaisseur quand la température augmente, il est nécessaire de déterminer l'aire moléculaire de nos molécules (**3** à **6**) à l'état cristallin. La dilatométrie est une technique qui permet d'observer l'évolution de cette aire en fonction de la température. En pratique, la dilatométrie permet de déterminer le volume moléculaire d'un composé en fonction de la température. De cette manière, nous obtenons une courbe de la variation du volume moléculaire du composé **3** entre 40 °C et 180 °C dont nous déterminons l'équation : $V_{\text{mol}} (\text{\AA}^3) = 610,25 + 0,415 \cdot T$ (T représente la température en degré Celsius) ^[14].

Dans le cas de nos composés **3** à **6**, l'aire moléculaire se calcule suivant l'équation suivante : $S (\text{\AA}^2) = 2 \cdot V_{\text{mol}} / d$ (V_{mol} représente le volume moléculaire en $\text{\AA}^3$ et d l'épaisseur de la couche en $\text{\AA}$). Le facteur « 2 » provient de l'organisation en double couche des molécules de nos imidazolium. En utilisant cette équation et les informations obtenues par DRX de la mésophase (épaisseur de couche) et la dilatométrie (volume moléculaire), il est facile de calculer l'aire moléculaire (surface) de nos composés **3** à **6** (figure 9).

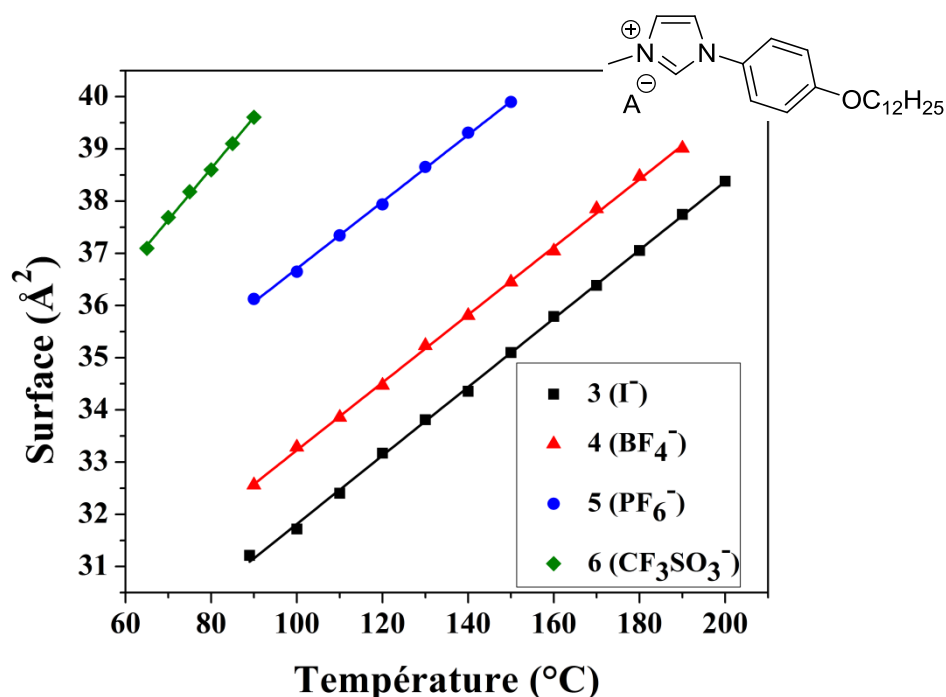


Figure 9 : Aires moléculaires en fonction de la température des composés **3** à **6** à l'état cristallin.

L'aire moléculaire augmente linéairement avec la température. Plus la température est élevée, plus l'aire moléculaire est grande et plus la chaîne alkyle doit se replier pour recouvrir cette aire entraînant donc bien une diminution de l'épaisseur de couche. Cette aire moléculaire est également dépendante de la taille de l'anion considéré. Plus l'anion sera gros, plus la surface de la sous-couche ionique sera grande et moins la couche sera épaisse. L'évolution de cette épaisseur de couche en fonction de la température est la même pour tous les composés.

6. Voltampérométrie cyclique

Enfin, nous avons effectué des mesures de voltampérométrie cyclique afin de déterminer les potentiels d'oxydoréduction des parties anionique et cationique de nos molécules **3**, **4** et **5**. Les voltampérogrammes ont été enregistrés dans l'acétonitrile contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (NBu_4PF_6 , sel de fond), avec une électrode de travail en platine et une électrode au calomel saturé comme électrode de référence. La partie anodique du voltampérogramme de **3** (figure 10) montre deux vagues réversibles d'oxydation à des potentiels de 0,42 V et 0,68 V qui correspondraient respectivement à l'oxydation de l'anion iodure (I^-) en diiode (I_2) et probablement de l'anion triiodure (I_3^-) en diiode (I_2) (potentiel standard dans l'eau du couple I_2/I_3^- ($E^0_2 = 0,79 \text{ V} : 2\text{I}_3^- = 3\text{I}_2 + 2\text{e}^-$)^[15]). La partie cathodique du voltampérogramme montre une réduction non réversible à -1,58 V qui correspond certainement à la réduction du cation imidazolium.

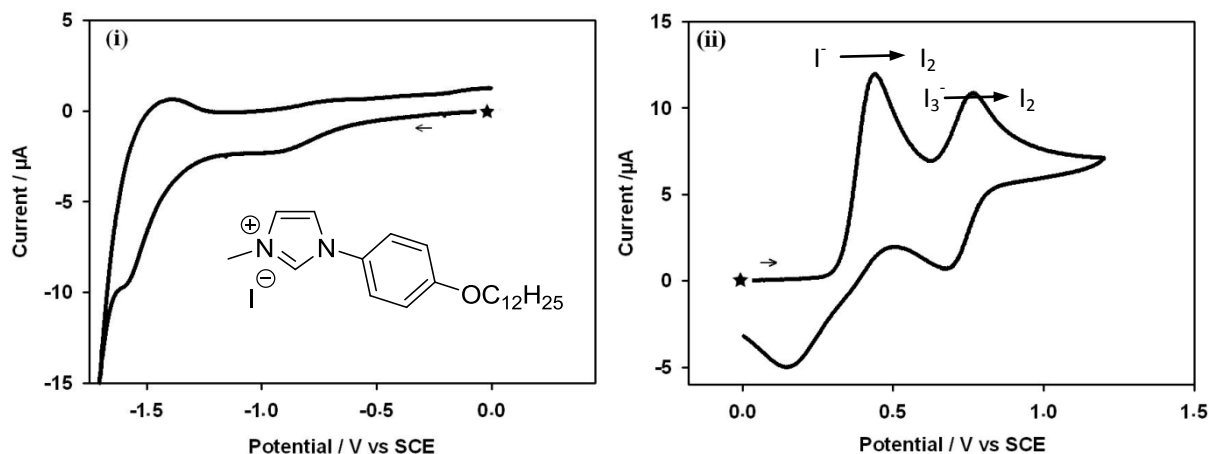


Figure 10 : Voltampérogramme du composé **3** dans l'acétonitrile ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) : (i) partie cathodique, (ii) partie anodique. La vitesse de balayage est de 100 mV.s^{-1} . L'étoile noire marque le début du balayage.

Cette première partie nous a permis de développer une méthodologie de synthèse qui utilise un couplage de type Ullmann afin de préparer une première série de composés ioniques présentant des propriétés mésomorphes et qui ont entièrement été caractérisés. La suite du travail a consisté à jouer sur différents paramètres afin d'étudier et d'optimiser cette réaction de couplage.

III. Optimisation du couplage de type Ullmann

Nous avons adapté une stratégie de synthèse requérant uniquement du cuivre (II) sur zéolite et du carbonate de potassium, l'halogénure d'aryle désiré et l'imidazole. Bien que n'utilisant pas de solvant ni d'atmosphère inerte, il est nécessaire de chauffer le mélange réactionnel à 180 °C pendant 72 heures. Nous avons donc cherché à améliorer et tenter d'élucider le mécanisme de ce couplage en optimisant certains paramètres : le temps de réaction, la température, la présence ou non d'un solvant et l'influence de différents groupements portés par l'aryle (pas de groupement, *p*-nitro, *m*- et *p*-méthyle, *p*-dodécyloxy) ainsi que le choix de l'halogénure (chloro-, bromo-, iodo-) d'aryle.

1. Catalyseur et zéolite

Pour notre réaction d'amination, nous avons utilisé la zéolite cuivrée citée précédemment. Bien que décrite dans la littérature ^[11], nous avons cherché à en savoir plus sur le site actif de ce catalyseur afin de pouvoir proposer un mécanisme. Nous avons donc effectué des analyses de diffraction de rayons X sur la zéolite non cuivrée (NaY, commercial) et sur la zéolite cuivrée (Cu(II)-NaY, préparée au laboratoire). Aucune différence structurale n'a été observée entre la zéolite commerciale et celle préparée au laboratoire. Une analyse de résonance paramagnétique électronique a également été réalisée sur la zéolite Cu(II)-NaY afin de déterminer l'environnement autour du cuivre. Le degré d'oxydation II du cuivre a pu être caractérisé, cependant nous n'avons pas pu déterminer son environnement géométrique et chimique.

2. Mode de chauffage et temps de réaction

La première optimisation que nous avons apportée est l'utilisation de micro-ondes afin de réduire le temps de réaction et ainsi minimiser les produits de décomposition durant le chauffage. Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui ont une longueur d'onde comprise entre 30 cm (1 GHz) et 1 mm (300 GHz) (figure 11). Elles ont été mises en évidence par Heinrich Rudolf Hertz en mars 1888.

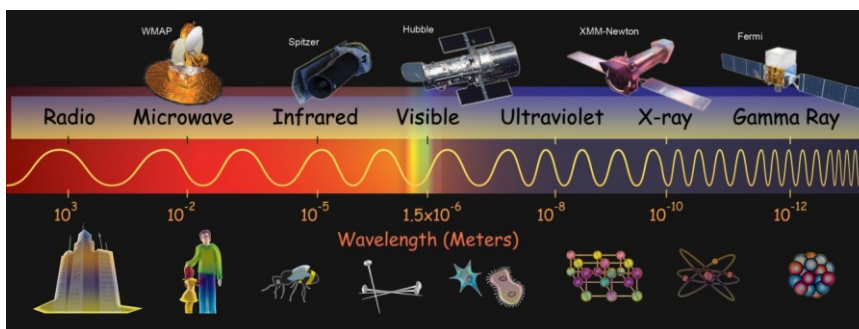


Figure 11 : Spectre électromagnétique. Les micro-ondes sont situées entre les ondes radio et l'infra-rouge ^[16].

Les micro-ondes sont utilisées de nos jours pour faire de la détection (radar, ...), de la communication (téléphonie mobile, protocole WIFI, ...) ainsi que dans les fours à micro-ondes utilisés en cuisine (décongélation, cuisson, ...) et également en laboratoire pour la synthèse de composés.

Les micro-ondes interagissent avec les molécules polaires afin de chauffer l'aliment ou le mélange réactionnel. La plus simple molécule polaire est l'eau. Elle possède un moment dipolaire non nul et peut donc être orientée dans un champ électrique. Quand le champ électrique tourne, la molécule va osciller. L'origine de la chaleur produite provient de l'agitation et de la friction intermoléculaire des molécules quand la fréquence du champ électrique est suffisamment élevée ($\nu = 2450 \text{ MHz}$). Lors d'un chauffage par micro-ondes, l'énergie d'activation nécessaire à la réaction est diminuée ^[17].

Dans le cas d'un solvant apolaire (le xylène), les micro-ondes vont uniquement chauffer les réactifs et non pas le solvant ; en effet les molécules de xylène n'oscilleront pas sous l'action du champ électrique. Le xylène sert juste de solvant assurant une bonne dispersion de tous les réactifs avec une agitation magnétique. Dans le cas d'un solvant polaire (le benzonitrile ou la diméthylformamide), les micro-ondes vont chauffer les réactifs ainsi que le solvant. En plus de jouer son rôle de solvant, celui-ci sert de vecteur de chaleur.

Ce mode de chauffage permet d'accélérer grandement les vitesses de réaction. Nous l'avons utilisé pour notre couplage de type Ullmann. Nous sommes passés d'un temps de réaction de 72 heures (en tube scellé chauffé avec un bain de sable) à moins de 3 heures et cela pour des rendements identiques. Le composé **2** a été également préparé avec un rendement de 84 % (rendement égal à celui obtenu en chauffant avec un bain de sable).

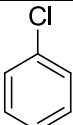
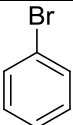
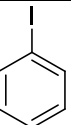
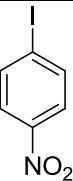
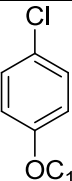
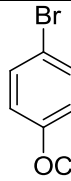
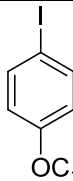
3. Etude de différents paramètres sur la réaction de couplage (température, solvant, halogénure)

Nous avons ensuite testé différentes conditions et différents halogénures d'aryles afin de trouver les meilleurs paramètres pour cette réaction de couplage et déterminer ses limites dans le cadre de ces travaux de thèse. Nous avons donc fait varier la température de réaction, tester un solvant apolaire (le xylène), un solvant polaire (le benzonitrile) ainsi que différents aryles. L'ensemble des résultats sont regroupés dans les tableaux 3 et 4.

a. Solvant et halogénure

Le tableau 3 présente l'ensemble des résultats obtenus lors des réactions effectuées avec ou sans solvant. Il permet également de comparer la réactivité en fonction de l'halogène porté par l'aryle à température moyenne (135 °C) et à haute température (180 °C). Toutes les réactions ont été réalisées plusieurs fois et avec différentes quantités afin d'avoir des résultats reproductibles pour chacun des paramètres. Toutes les réactions effectuées permettent d'obtenir de manière

reproductible les dérivés imidazole souhaités excepté pour les couplages effectués avec les halogénures benzéniques. Ces derniers réagissent souvent avec eux-mêmes conduisant à la formation de biphényles (produit de la réaction d'homocouplage) et donnent des résultats erratiques. Le couplage sans solvant est la meilleure option pour obtenir le 1-phényl-2*H*-imidazole (produit du couplage de type Ullmann entre un halogénure benzénique et l'imidazole).

Aryle utilisé								
Température					NO ₂	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅
Sans solvant	135 °C	5 %	39 %	46 %	37 %	traces	3 %	10 %
	180 °C			**		8 %	84 %	84 %
Xylène	135 °C	traces	traces	1,5 %	3,3 %	traces	traces	traces
Benzonitrile	135 °C	*	*	*	18 %			6 %
	180 °C	**	**	**	49 %			29 %

* : homocouplage
 ** : mélange de 2 produits (homocouplage et couplage de type Ullmann).

Tableau 3 : Rendements en fonction du solvant et de l'halogénure d'aryle considéré.

i. Halogénures d'aryle

Pour cette étude, nous avons considéré différents halogénures d'aryles : chloro-, bromo- et iodobenzène ainsi que le composé **1** et ses analogues chloré et bromé. Nous avons constaté que les chlorures d'aryles sont bien moins réactifs que les bromures et les iodures d'aryles. Ce résultat est cependant attendu, en effet P. E. Fanta décrit dans une revue que la réactivité pour les halogénures d'aryle augmente suivant l'ordre $R-Cl < R-Br < R-I$ ^[18]. De plus l'énergie de liaison carbone/halogène diminue dans l'ordre suivant : $C-Cl$ (330 kJ.mol⁻¹) > $C-Br$ (288 kJ.mol⁻¹) > $C-I$ (216 kJ.mol⁻¹). Or plus l'énergie de liaison sera élevée, plus il sera ardu de faire la réaction. Nous observons peu de différence de réactivité entre les composés bromé et iodé.

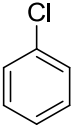
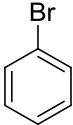
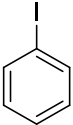
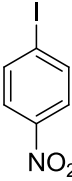
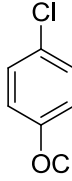
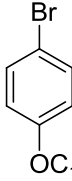
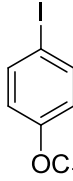
ii. Solvants

Les différents essais ont été réalisés sans solvant, avec du xylène ou du benzonitrile (ainsi que de la diméthylformamide, les rendements obtenus n'ont pas été inclus dans les tableaux). La présence de xylène inhibe fortement la réaction de couplage, qui a quand même lieu mais avec un rendement inférieur à 1 % (traces), et semble inhiber la réaction d'homocouplage dans le cas des dérivés benzène. La présence de benzonitrile n'apporte pas d'augmentation du rendement hormis avec le 4-iodo-nitrobenzène. Nous remarquons, en effet, que la présence de benzonitrile permet d'avoir un rendement correct (49 %) avec le dérivé nitro. Cependant nous obtenons des rendements

du même ordre en chauffant un peu moins et sans utilisation de solvant (tableau 4). Dans le cas des dérivés benzéniques, le benzonitrile à 135 °C inhibe la réaction de couplage avec l'imidazole. A 180 °C, nous obtenons un mélange de biphényle et de 1-phényl-2*H*-imidazole (qui est obtenu en très faible quantité dans ce cas). Il est vraisemblable que la formation du 1-phényl-2*H*-imidazole (en faible quantité) soit donc plus due à la température élevée (180 °C) qu'à la présence de solvant. Les quelques essais effectués avec de la diméthylformamide conduisent bien aux composés voulus mais avec des rendements bien inférieurs à ceux obtenus sans solvants. Dans notre cas, la présence d'un solvant a un rôle d'inhibiteur pour notre couplage de type Ullmann.

b. Température (sans solvant):

Le tableau 4 présente les résultats des synthèses réalisées à différentes températures pour différents aryles. L'ajustement de la température avec l'aryle **1** a été relativement aisé, en effet la température de départ (180 °C) s'est rapidement révélée être la bonne. Nous avons donc gardé celle-ci comme température de référence. Bien que nous ayons fait varier la température, nous n'avons pas dépassé cette température de 180 °C. Au-delà de 180 °C, nous commençons à décomposer les produits organiques utilisés et/ou formés.

Aryle utilisé							 1
Température							
125 °C	*			37 %			
130 °C			44 %				
135 °C	5 %	39 %	46 %	37 %	traces	3 %	10 %
145 °C	5 %			48 %			
150 °C		45 %	*				
155 °C	11 %			54 %			
160 °C		54 %					
180 °C			*	49 %	8 %	84 %	84 %

* : homocouplage.

Tableau 4 : Rendements en fonction de la température et des halogénures, sans solvants.

De manière générale, plus la température est élevée meilleur est le rendement en prenant soin de ne pas dépasser 180 °C. Dans le cas du couplage avec le dérivé nitro, les meilleurs rendements (54 %) sont obtenus quand nous chauffons à 155 °C. A une température inférieure, l'amination se fait mais plus lentement. Dans le cas d'une température supérieure à 155 °C, les rendements diminuent également, certainement dû à la décomposition du dérivé nitro. Pour les

dérivés benzéniques, les rendements tendent à augmenter avec la température hormis pour l'amination du iodobenzène qui, compte tenu de sa plus grande réactivité, forme préférentiellement le biphenyle quand on chauffe à une température supérieure à 150 °C.

c. Groupements portés par l'aryle

Enfin nous avons couplé différents bromures ou iodures d'aryle à l'imidazole afin d'obtenir les dérivés imidazoles correspondant afin d'étudier l'influence du groupement (attracteur ou donneur) sur la réaction de couplage. Nous avons donc considéré les groupements suivants : dodécyloxy (inductif et mésomère donneur), méthyle (inductif donneur), nitro (inductif et mésomère attracteur) ainsi qu'un simple cycle aromatique sans groupement. Les réactions ont été effectuées avec l'aide d'un four à micro-ondes, sans solvant, en présence de carbonate de potassium et de la zéolite Cu(II)-NaY. Seule la température a été adaptée afin d'éviter une éventuelle décomposition (groupement nitro) et de limiter la formation d'un produit d'homocouplage (réaction d'un halogénure benzénique avec lui-même). Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.

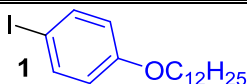
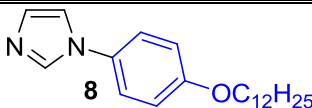
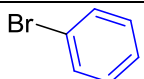
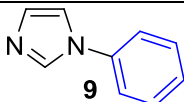
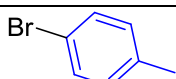
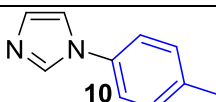
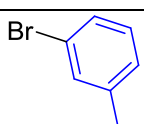
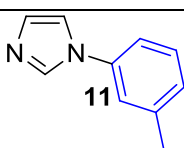
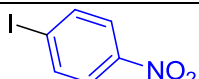
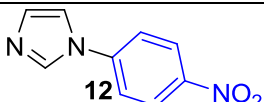
Aryle utilisé	Température de réaction	Imidazole obtenu	Rendement
 1	180 °C	 8	84 %
 Br	160 °C	 9	54 %
 Br	180 °C	 10	56 %
 Br	180 °C	 11	69 %
 I	155 °C	 12	54 %

Tableau 5 : Rendements en fonction du groupement porté par l'aryle.

Note : Les composés **2** et **8** désignent le même dérivé imidazole (à savoir le 1-(4-(dodécyloxy)phényl)-2H-imidazole), seul le mode de chauffage diffère. Le composé **2** a été synthétisé à l'aide d'un bain de sable et le composé **8** à l'aide d'un four à micro-ondes. Le 1-(4-(dodécyloxy)phényl)-2H-imidazole porte donc deux numéros différents afin de faire la distinction entre les modes de chauffage utilisé.

Les composés **8** et **11** s'obtiennent avec un rendement supérieur aux autres (84 % pour l'imidazole **8** et 69 % pour l'imidazole **11**). Ces deux composés portent un groupement donneur. Les rendements des trois autres imidazoles sont égaux alors que les groupements portés par l'aryle sont bien différents : 54 % pour l'imidazole **9** qui ne possède pas de groupement, 56 % pour le produit **10** qui comporte un groupement donneur (méthyle) et 54 % pour le dérivé nitro **12** (groupement attracteur). Les rendements obtenus pour chacun des couplages ne permettent donc pas de mettre en évidence une influence électronique des groupements sur la réaction ainsi qu'une influence de la position du groupement sur l'aryle. Bien que le rendement pour l'obtention de **11** (*m*-méthyle) soit supérieur à **10** (*p*-méthyle) il reste inférieur à celui de **8** (*p*-dodécyloxy).

En conclusion de cette étude, il ressort que la présence de solvant inhibe à notre réaction de couplage et qu'il nous serait possible d'aminier une large gamme d'halogénures d'aryle (et ce quel que soit le groupement, attracteur ou donneur, porté par l'aryle). L'utilisation d'un four à micro-ondes permet de réduire grandement le temps de réaction. Quant à la température, elle doit être adaptée à la stabilité thermique si cela se révèle nécessaire, dans le cas contraire une température de 180 °C permet de réaliser notre couplage de type Ullmann avec des rendements corrects.

IV. Applications à d'autres aryales

1. Synthèses et caractérisations

Les dérivés imidazole, **8** à **12**, ont ensuite été alkylés en présence de 1-bromododécane, sans solvant, en chauffant à 110 °C pendant 140 minutes à l'aide du four à micro-ondes afin d'obtenir les imidazolium correspondants (schéma 6). Durant l'alkylation de l'imidazole, le mélange réactionnel a tendance à prendre en masse, perturbant l'agitation magnétique et la bonne homogénéité du milieu et pouvant entraîner une baisse du rendement. L'anion bromure a ensuite été échangé par métathèse anionique en milieu biphasique (dichlorométhane/eau) en utilisant le sel de potassium de l'anion désiré afin d'obtenir les composés **13** à **27** après purification (chromatographie sur colonne et/ou cristallisation).

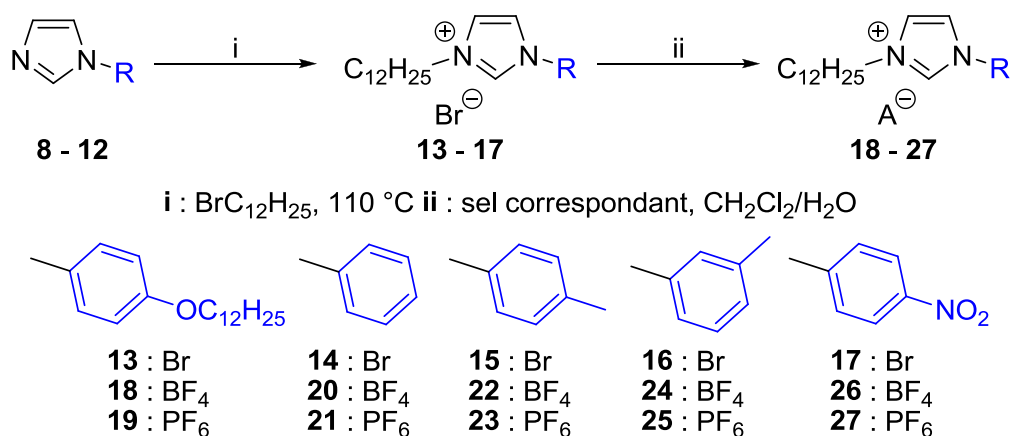


Schéma 6 : N-alkylation et métathèse anionique des composés **8** à **12**.

La métathèse anionique est une réaction facile à mettre en œuvre donnant de bon rendement. Cependant, il est à noter que l'échange de l'anion bromure par l'anion tétrafluoroborate est plus capricieux que les autres échanges anioniques (induisant un rendement moindre) et, de manière générale, qu'il est difficile d'échanger entièrement l'anion bromure d'un liquide ionique ^[19].

Tous les imizadoles (**8** à **12**) et les imidazolium (**13** à **27**) ont été caractérisés par spectroscopie RMN (¹H et ¹³C{¹H}), IR, UV/Visible et analyse élémentaire (C, H, N). Le tableau 6 regroupe les rendements des synthèses, le déplacement chimique de l'hydrogène N-CH-N de l'imidazolium ainsi que les bandes de vibrations caractéristiques des anions tétrafluoroborate et hexafluorophosphate et les bandes d'absorption en UV/Visible. Comme précédemment, le déplacement chimique de l'hydrogène de l'imidazolium (porté par le carbone lié aux deux atomes d'azote) a une forte dépendance vis-à-vis de l'anion. La spectroscopie IR permet d'observer une bande de vibration caractéristique entre 1027 et 1068 cm⁻¹ pour les composés comportant un anion tétrafluoroborate et entre 823 et 840 cm⁻¹ pour ceux avec un anion hexafluorophosphate. La spectroscopie UV/Visible montre une large bande d'absorption entre 231 et 268 nm qui nous avons attribués à des transitions électroniques π - π^* du cœur aromatique.

Composé	Rendement	Déplacement (δ , en ppm / anion)	Bande IR ^a	Bande UV/Visible ^b
13	85 %	11,12 / Br ⁻		254 nm (11500)
18	60 %	9,10 / BF ₄ ⁻	1068 cm ⁻¹	257 nm (10800)
19	95 %	8,96 / PF ₆ ⁻	823 cm ⁻¹	255 nm (9900)
14	85 %	10,95 / Br ⁻		229 nm (10500)
20	57 %	9,21 / BF ₄ ⁻	1027 cm ⁻¹	230 nm (8800)
21	81 %	8,86 / PF ₆ ⁻	830 cm ⁻¹	231 nm (8200)
15	94 %	10,58 / Br ⁻		240 nm (10300)
22	80 %	9,17 / BF ₄ ⁻	1049 cm ⁻¹	237 nm (10000)
23	91 %	8,90 / PF ₆ ⁻	809 cm ⁻¹	237 nm (9400)
16	90 %	10,54 / Br ⁻		231 nm (7900)
24	77 %	9,19 / BF ₄ ⁻	1050 cm ⁻¹	231 nm (8600)
25	92 %	8,93 / PF ₆ ⁻	846 cm ⁻¹	231 nm (8400)
17	60 %	11,41 / Br ⁻		268 nm (14100)
26	50 %	9,33 / BF ₄ ⁻	1021 cm ⁻¹	264 nm (14700)
27	95 %	8,99 / PF ₆ ⁻	829 cm ⁻¹	262 nm (14100)

^a bande de vibration caractéristique des anions BF₄⁻ et PF₆⁻.
^b bande d'absorption en UV/Visible : λ_{max} (ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Tableau 6 : N-alkylation et métathèse anionique des composés **8** à **12**.

2. Analyses thermiques

Des mesures thermogravimétriques ont été enregistrées afin de déterminer la température de décomposition des imidazolium **13** à **27** et de pouvoir mesurer les températures de transition par DSC (figure 12a et 12b). Les composés **13** à **17** (avec l'anion bromure) sont moins stables et ont une température de décomposition plus basse (environ 230 °C) que les autres imidazolium (**18** à **27**).

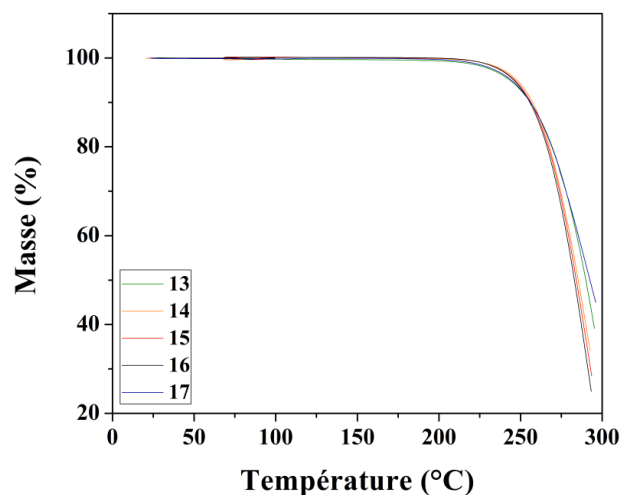


Figure 12a : Analyses thermogravimétriques des composés **13** à **17** (anion bromure).

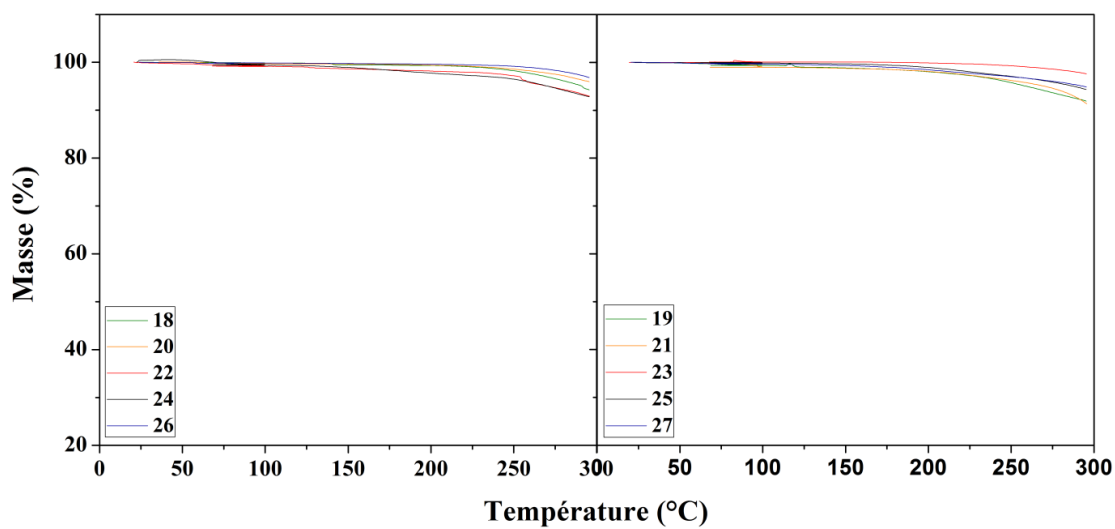


Figure 12b : Analyses thermogravimétriques des composés **18** à **27** (**18**, **20**, **22**, **24**, **26** : anion tétrafluoroborate ; **19**, **21**, **23**, **25**, **27** : anion hexafluorophosphate). Note concernant l'axe des abscisses (température) : le 300 du graphique de gauche correspond au 0 du graphique de droite.

3. Propriétés mésomorphes

Une observation au POM a mis en évidence les propriétés mésomorphes des composés **13**, **18** et **19** qui ont été confirmées par DSC et DRX de la mésophase. Les composés **14** à **17** et **20** à **27** ne possèdent pas de propriétés cristal liquide. L'observation au POM révèle une texture typique d'une phase smectique A (formation de bâtonnets qui coalescent pour former une phase biréfringente) lorsque nous abaissons la température à partir de l'isotrope.

Les températures de transitions et les enthalpies correspondantes ont été déterminées par DSC (tableau 7 et figure 13). Les composés **13** et **18** possèdent deux phases cristallines (Cr₁ et Cr₂). Les imidazolium **13**, **18** et **19** sont mésomorphes et transitent par une phase smectique A avant de devenir liquide quand la température augmente. La température de transition entre la phase cristalline et la phase smectique A est de 99 °C (8,62 kJ/mol) pour l'imidazolium **13**, 102 °C (0,26 kJ/mol) pour le composé **18** et 61 °C (43,52 kJ/mol) pour **19**. Les autres composés (**14** à **17** et **20** à **27**) ne présentent pas de propriétés cristal liquide mais sont des liquides ioniques (température de fusion inférieure à 100 °C). De plus les imidazolium **22**, **24** et **25** sont liquides à température ambiante. Nous observons une vitrification pour la plupart de ces composés qui en refroidissant ne cristallisent pas mais se solidifient dans un état amorphe avec une température de transition vitreuse négative.

Composé	Chauffage	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)	Refroidissement	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)
13 , Br ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	79,2	39,75	Iso – Sm A	183,0	6,62
	Cr ₂ – Sm A	99,1	8,62	Sm A – Cr ₂	80,8	3,83
	Sm A – Iso	184,6	3,85	Cr ₂ – Cr ₁	73,9	39,97
18 , BF ₄ ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	57,3	12,18	Iso – Sm A	140,6	6,19
	Cr ₂ – Sm A	101,9	0,26	Sm A – Cr ₂	96,1	0,15
	Sm A – Iso	139,8	3,71	Cr ₂ – Cr ₁	40,1	5,26
19 , PF ₆ ⁻	Cr – Sm A	61,0	43,52	Iso – Sm A	115,5	1,98
	Sm A - Iso	110,0	1,74	Sm A – Cr	cristallisation partielle	
14 , Br ⁻	Cr – Iso	53,5	9,54	vitrification : Tg = - 14,7 °C		
20 , BF ₄ ⁻	Cr – Iso	51,6	33,51	Iso – Cr	-11,1	24,20
21 , PF ₆ ⁻	Cr – Iso	79,8	37,89	Iso – Cr	56,9	*
15 , Br ⁻	Cr – Iso	60,3	35,63	vitrification : Tg = - 0,1 °C		
22 , BF ₄ ⁻	Cr – Iso	20,6	22,83	vitrification : Tg = - 42,6 °C		
23 , PF ₆ ⁻	Cr – Iso	41,8	24,43	vitrification : Tg non mesurable		
16 , Br ⁻	Cr – Iso	66,7	40,03	vitrification : Tg = - 10,0 °C		
24 , BF ₄ ⁻	Cr – Iso	22,2	27,11	vitrification : Tg = - 48,1 °C		
25 , PF ₆ ⁻	Cr – Iso	10,1	15,29	vitrification : Tg = - 46,4 °C		
17 , Br ⁻	Cr – Iso	105,2	16,42	vitrification : Tg = 14,1 °C		
26 , BF ₄ ⁻	Cr – Iso	55,0	31,60	vitrification : Tg non mesurable		
27 , PF ₆ ⁻	Cr – Iso	73,0	18,31	vitrification : Tg non mesurable		

Légende : Cr : Cristal ; Cr₁ : cristal 1 ; Cr₂ : cristal 2 ; Sm A : smectique A ; Iso : liquide isotrope ; T : température ; H : enthalpie ; T_g : transition vitreuse. * : cristallisation brusque (la détermination de l'enthalpie n'est pas possible).

Tableau 7 : Enthalpies et températures de transition des composés **13** à **27**.

Comme vu précédemment, les températures de transitions et la stabilité de la mésophase sont fortement dépendantes de l'anion.

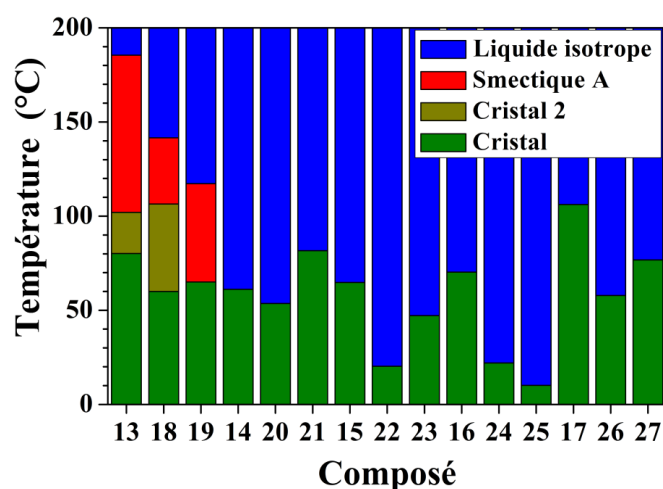


Figure 13 : Température de transition de phase des composés **13** à **27**.

4. Etude de l'auto-organisation

La mésophase smectique A a été confirmée par DRX de la mésophase (figure 14). Le pic de diffraction aux petits angles permet de déterminer l'épaisseur de la couche smectique. L'auto-organisation en couche est également confirmée par les trois pics équidistants (flèches rouges sur le cliché). La large bande aux grands angles est caractéristique des distance latérales entre les chaînes alkyles fondues et les parties mésogènes (cœur rigide).

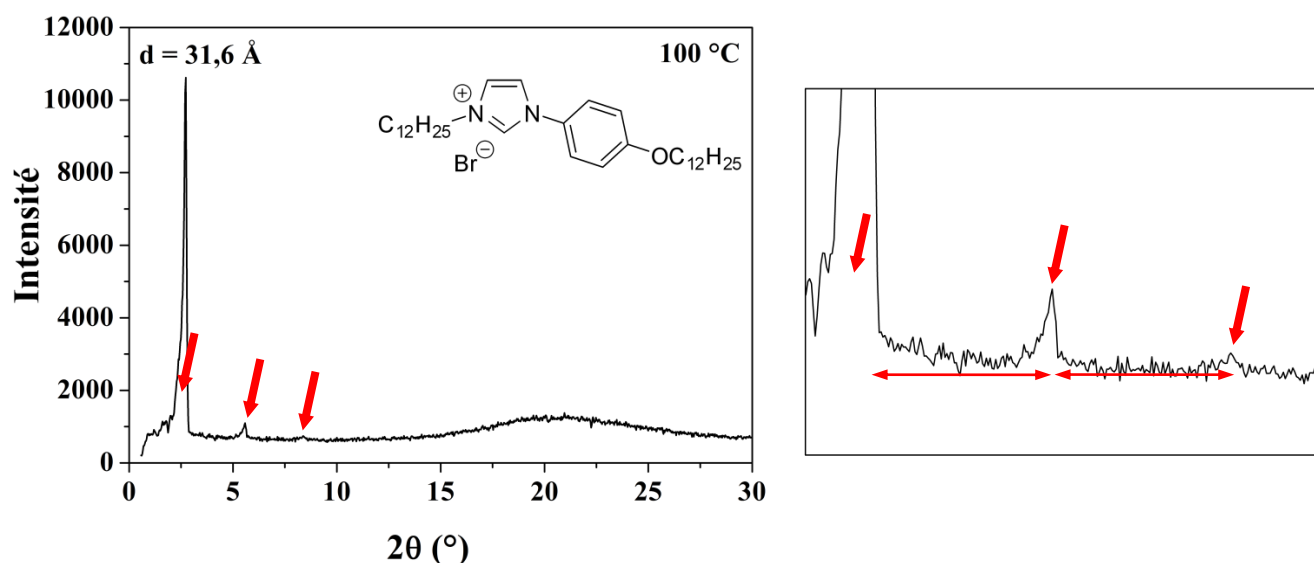


Figure 14 : Cliché du composé **13** enregistré à l'état cristal liquide ($T = 100\text{ °C}$). L'imidazolium a été chauffé à 120 °C puis la température a été abaissée à 100 °C pour l'enregistrement du cliché.

L'épaisseur de la couche est également mesurée à différentes températures. L'évolution de cette épaisseur en fonction de la température et de l'anion est reportée sur la figure 15. L'épaisseur décroît linéairement quand la température augmente. Après fusion, le composé **13** présente la plus grande épaisseur de couche (31,57 Å) suivi par les imidazolium **19** (29,87 Å) et **18** (29,55 Å) qui ont une épaisseur de couche similaire.

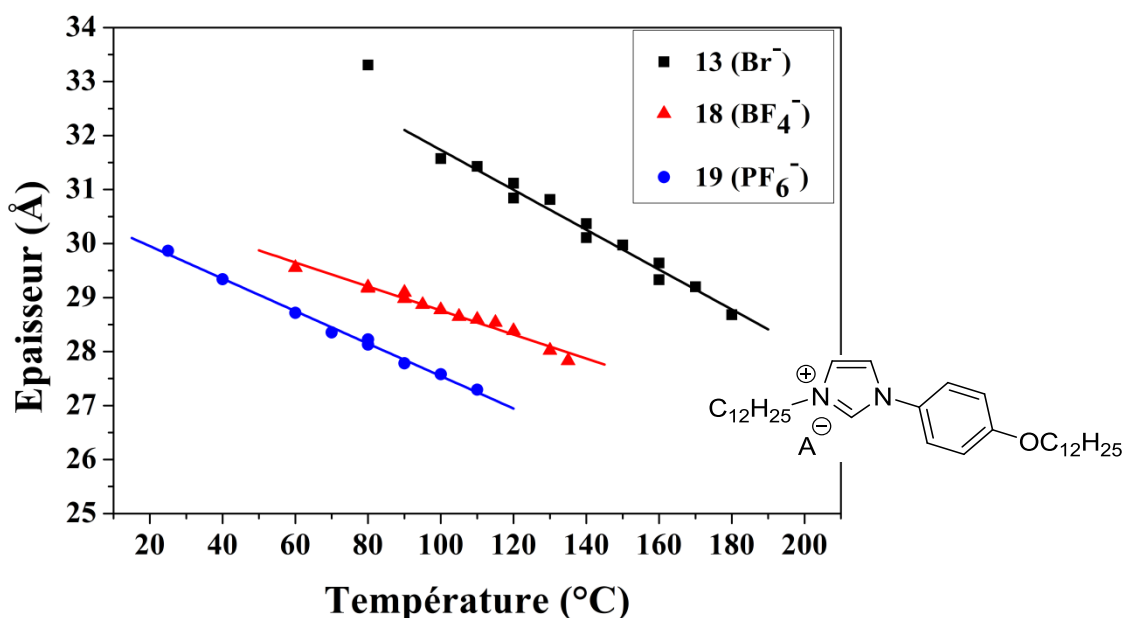


Figure 15 : Epaisseur des couches en fonction de la température pour les composés **13**, **18** et **19** à l'état cristal liquide.

Des mesures de dilatométrie ont également été réalisées sur l'imidazolium **13** afin de déterminer son aire moléculaire en fonction de la température et ainsi de compléter l'évolution de l'épaisseur de la couche obtenue par DRX de la mésophase. Le modèle présenté figure 7 expliquant le phénomène d'ondulation de la sous-couche ionique et du repliement des chaînes alkyles est aussi valable pour les composés **13**, **18** et **19**.

Nous procédons de la même manière que pour le composé **3**. Cette technique nous permet de déterminer l'équation (de la courbe de la variation du volume moléculaire de l'imidazolium **13** entre 80 °C et 180 °C) : $V_{\text{mol}} (\text{\AA}^3) = 816,02 + 0.611 \cdot T$ (T représente la température en degré Celsius). L'aire moléculaire se calcule suivant l'équation suivante : $S (\text{\AA}^2) = V_{\text{mol}}/d$ (V_{mol} représente le volume moléculaire en $\text{\AA}^3$ et d l'épaisseur de couche en $\text{\AA}$)^[14]. Ainsi, avec toutes les données obtenues, nous avons déterminé l'aire moléculaire des imidazolium **13**, **18** et **19** (figure 16).

L'aire moléculaire augmente linéairement avec la température (comme pour les composés **3** à **6**). Cette aire est également dépendante de l'anion et augmentera avec la taille de celui-ci. Plus l'aire est importante et plus les chaînes alkyles se replient entraînant ainsi une diminution de l'épaisseur de la couche, ce qui confirme bien l'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction de la température (diminution de l'épaisseur avec l'augmentation de la température).

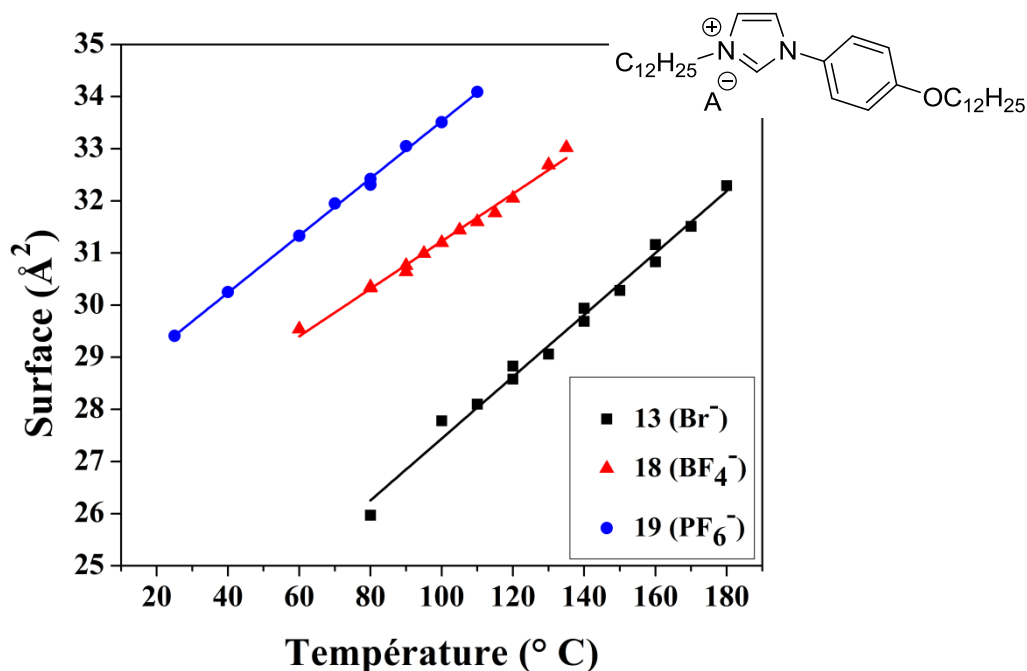


Figure 16 : Aires moléculaires en fonction de la température des composés **13**, **18** et **19** à l'état cristal liquide.

V. Conclusion

Afin de synthétiser des imidazolium avec un cœur aromatique étendu, nous avons adapté une méthodologie de synthèse exploitant un couplage de type Ullmann. Cette méthode nécessite uniquement l'utilisation d'une base et d'une zéolite supportant du cuivre (II) et permet d'éviter l'emploi d'atmosphère inerte, de ligands et de solvant (la présence de ce dernier inhibe la réaction). Nous avons optimisé ce couplage en utilisant un four à micro-ondes diminuant fortement le temps de réaction initialement de 72 heures à moins de 3 heures. L'étude effectuée révèle qu'il nous est possible de coupler une large gamme d'halogénures d'aryle à l'imidazole dans ces conditions et à priori sans restriction sur la nature du groupement (électrodonneur ou électroattracteur) en position *méta* ou *para*. Cependant, nous n'avons pas étendu cette étude à des groupements en position *ortho*. Il est raisonnable de penser qu'un groupement en *ortho* trop volumineux puisse empêcher la réaction de couplage de se faire (encombrement stérique), mais il aurait pu être intéressant de déterminer cette limite. Nous avons pu étendre cette méthodologie pour préparer des matériaux ioniques mésomorphes. Tous les imidazolium synthétisés par ce couplage ont été entièrement caractérisés et leurs propriétés cristal liquide (stabilité de la mésophase, températures de transitions, épaisseur de la couche smectique) ont été étudiées en fonction de l'anion. Une perspective de ces travaux serait de faire varier la longueur de la chaîne alkyle afin d'étudier son influence sur les propriétés mésomorphes ^[13, 19, 20].

VI. Références bibliographiques

- [1] : L. Douce, J.-M. Suisse, D. Guillon, A. Taubert, *Liquid Crystals*, **2011**, 38, No. 11-12, 1653-1661. doi : 10.1080/02678292.2011.610474
- [2] : K. V. Axenov, S. Laschat, *Materials*, **2011**, 4, 206-259. doi : 10.3390/ma4010206
- [3] : F. Ullmann, J. Bielecki, *Berichte des Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1901**, 34, 2174-2185.
- [4] : P. E. Fanta, *Chem. Rev.*, **1964**, 64, 613-632. doi : 10.1021/cr60232a002
- [5] : P. E. Fanta, *Synthesis*, **1974**, 1, 9-21. doi : 10.1055/s-1974-23219
- [6] : J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1359-1469. doi : 10.1021/cr000664r
- [7] : J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 2651-2710. doi : 10.1021/cr0505268
- [8] : F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 6954-6971. doi : 10.1002/anie.200804497
- [9] : P. H. J. Kowar, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14042-14052. doi : 10.1021/ja075651a
- [10] : J. Fouchet, L. Douce, B. Heinrich, R. Welter, A. Louati, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2009**, 5, No. 51. doi : 10.3762/bjoc.5.51
- [11] : M. L. Kantam, B. P. C. Rao, B. M. Choudhary, R. S. Reddy, *Synlett*, **2006**, 14, 2195-2198. doi : 10.1055/s-2006-949615
- [12] : A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 7-13. doi : 10.1107/S0021889802022112
- [13] : W. Dobbs, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur*, **2008**, code ID : 1546, <http://scd-theses.u-strasbg.fr/1546/>.
- [14] : B. Heinrich, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur*, Etude de la structure et des propriétés mésomorphes de séries homologues et de mélanges de composés smectogènes, **1993**.
- [15] : mesures réalisées par Alain Louati (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse – Laboratoire d'Electrochimie Analytique).
- [16] : <http://epo.sonoma.edu/EposChronicles/?p=2491&lang=fr>
- [17] : L. Perreux, A. Loupy, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 9199-9223. doi : 10.1016/S0040-4020(01)00905-X
- [18] : P. E. Fanta, *Chem. Rev.*, **1946**, 38, 139-196. doi : 10.1021/cr60119a004
- [19] : P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquid in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- [20] : W. Dobbs, L. Douce, B. Heinrich, *Beil. J. Org. Chem.*, **2009**, 62. doi : 10.3762/bjoc.5.62

Chapitre III : Synthèse d'imidazolium luminescents : vers des applications de discrimination de rayons neutrons/gamma

I. Introduction

Dans le chapitre II, nous avons présenté un couplage de type Ullmann, sans solvant, permettant de coupler un halogénure d'aryle à un imidazole afin de préparer des composés avec un cœur aromatique étendu. Nous allons maintenant exploiter cette méthodologie afin de synthétiser des molécules ioniques luminescentes. Ces matériaux ou scintillateurs sont recherchés car ils émettent de la lumière suite à l'absorption d'un rayonnement ionisant ^[1, 2]. La scintillation est un phénomène de fluorescence où la désexcitation entraîne une émission de photons (le plus souvent dans le visible).

Cette technique permet de faire de la détection de rayonnements. Si le signal de la luminescence varie selon la nature du rayonnement, il est alors possible de les discriminer. Par exemple, la discrimination entre rayonnements neutrons et gamma est rendue possible par la méthode de comparaison des formes du signal de luminescence dans certains matériaux. Celui-ci est constitué de deux composantes : une rapide et une lente. La figure 1 illustre un exemple de matériau qui discrimine les neutrons et les gamma. La figure de gauche montre les spectres de luminescence obtenus par irradiation par des protons (rouge) et par une source gamma (bleu), pour le liquide organique à base de xylène communément utilisé (NE213). Les deux déclins exhibent la même composante rapide mais se différencient par la composante lente, qui est très faible dans le cas des gamma. Cette caractérisation est utilisée dans l'analyse en forme des signaux délivrés par un détecteur tel que DEMON constitué de NE213 et irradié par une source d'AmBe : l'intégration de la charge du signal total (Q_{tot}) contre celle de la partie lente (Q_{lent}) permet de discriminer les neutrons des gamma (figure de droite). Il convient de préciser que le neutron étant une particule neutre, il ne peut pas être détecté directement mais doit d'abord être converti en une particule chargée (un proton par exemple), par réaction nucléaire et c'est la particule secondaire qui interagit avec le matériau de détection.

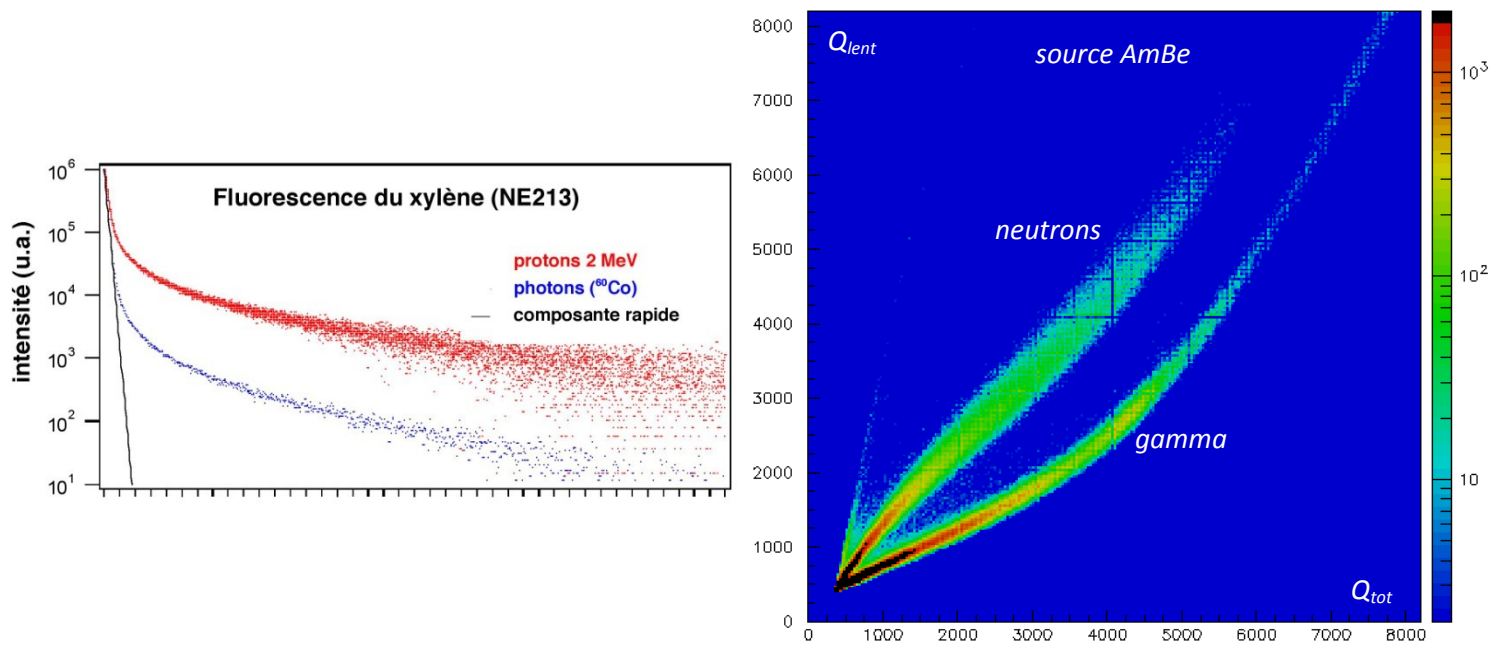


Figure 1 : Déclin de la luminescence (gauche) : protons (rouge) et gamma (bleu) ^[2]. Discrimination neutrons/gamma du NE213 via l'étude de la forme de l'impulsion lumineuse (méthode PSD) (droite) ^[3].

Les scintillateurs actuellement utilisés pour la détection des rayonnements neutrons sont essentiellement de trois types :

- Scintillateurs liquides (NE213, BC501, BC501A) : mélanges de xylène et de naphthalène auxquels des additifs sont ajoutés.
- Scintillateurs cristallins : cristaux organiques et inorganiques (anthracène, stilbène, fluorophores dopés au cérium). Ce type de scintillateur est difficile et coûteux à produire.
- Plastiques scintillants. Ces scintillateurs sont peu coûteux à fabriquer.

Les scintillateurs liquides et solides permettent la détection et la discrimination des neutrons et des gamma alors que les plastiques scintillants peuvent uniquement détecter les deux rayonnements sans les discriminer. Par ailleurs ces derniers peuvent se déformer et s'opacifier avec le temps (la détection et la discrimination donnent de meilleurs résultats dans un matériau transparent). Cependant tous ces scintillateurs présentent un problème majeur au niveau de la sécurité : ils sont inflammables voire explosifs dans le cas des liquides, toxiques et nocifs pour l'environnement. L'enjeu est donc de proposer des matériaux, permettant de discriminer les neutrons et les gamma, qui satisfassent les normes d'hygiène et de sécurité afin d'envisager leur utilisation dans des endroits tels que les centrales nucléaires, les hôpitaux, les aéroports, ... où de tels scintillateurs sont proscrits. De plus, les nouveaux scintillateurs doivent pouvoir être placés sous vide.

Suite à un travail exploratoire, un projet ANR NEUTROMANIA ^[1, 4] a été développé en 2006 et a donné lieu à deux brevets ^[5, 6]. Ce projet ANR a pour but de préparer des matériaux solides, stables thermiquement (200 °C) et sans tension de vapeur mesurable pouvant discriminer les rayonnements neutrons et gamma. Des oxazole/imidazolium ont été synthétisés et donnent de bons résultats en discrimination cependant leur synthèse requiert sept à huit étapes et leurs transparence est extrêmement difficile à obtenir.

Nous avons donc utilisé notre méthodologie pour préparer une nouvelle famille de molécules discriminantes (non incluses dans les brevets ^[5, 6]). Notre méthode de synthèse permet d'obtenir des imidazolium en trois étapes à partir des produits commerciaux et est adaptable (un grand nombre d'aryles peut être couplé). En utilisant le couplage de type Ullmann et afin d'incorporer un groupement luminescent dans nos composés, nous avons fait réagir l'imidazole avec un chromophore bromé.

II. Imidazolium luminescents

Dans l'optique de préparer des composés avec un cœur aromatique étendu présentant des propriétés de luminescence, nous avons considéré les chromophores suivants : le naphthalène, le fluorène, le 9-méthylcarbazole et l'anthracène. La réaction de couplage a été faite entre l'imidazole et le chromophore bromé (1-bromonaphtalène, 2-bromofluorène, 3-bromo-9-méthylcarbazole ^[7], 9-bromoanthracène) afin d'obtenir les composés **28** à **31** (Schéma 1 et tableau 1).

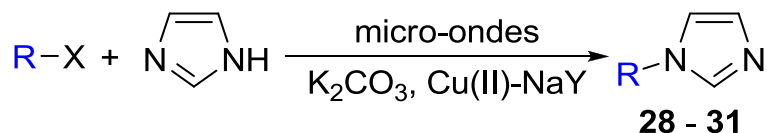


Schéma 1 : Réaction de couplage de type Ullmann.

Les couplages ont été réalisés à l'aide d'un four à micro-ondes à 180 °C pendant 140 minutes en présence d'une base (carbonate de potassium) et de Cu(II)-NaY (catalyseur, zéolite imprégnée de cuivre). Ces conditions nous ont permis de préparer rapidement les composés **28** à **30** avec des rendements corrects. Le dérivé imidazole **31** a également pu être obtenu rapidement mais avec un rendement faible (30%).

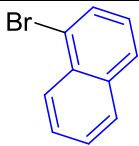
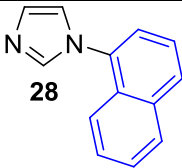
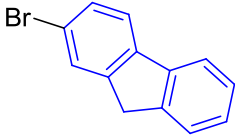
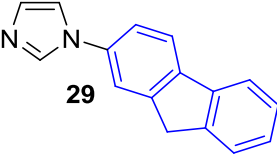
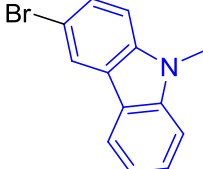
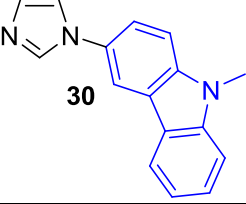
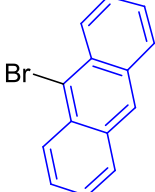
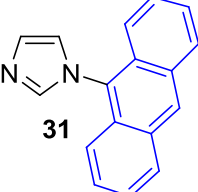
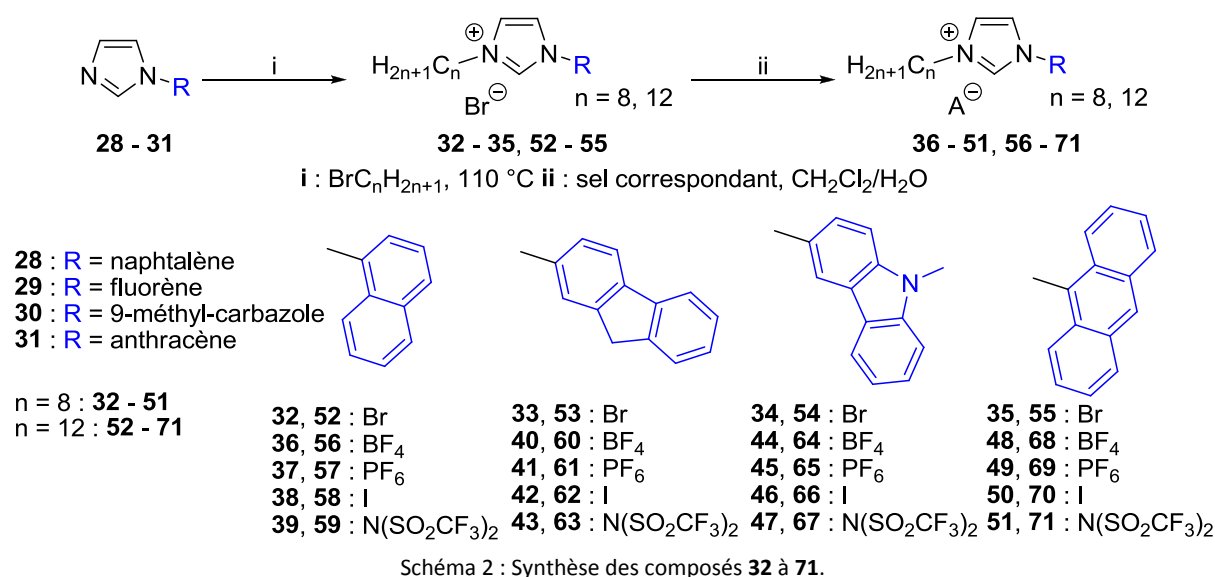
Aryle utilisé	Température de réaction	Imidazole obtenu	Rendement
	180 °C	 28	67 %
	180 °C	 29	62 %
	180 °C	 30	52 %
	180 °C	 31	30 %

Tableau 1 : Rendement de la synthèse des composés **28** à **31**. Temps de réaction : 140 minutes.

Les dérivés imidazole, **28** à **31**, ont ensuite été alkylés, sans solvant, en présence d'un bromoalcane (1-bromooctane et 1-bromododécane) en chauffant à 110 °C afin d'obtenir les imidazolium correspondants (schéma 2). Durant cette étape d'alkylation, le mélange réactionnel a tendance à prendre en masse perturbant ainsi l'agitation magnétique et la bonne homogénéité du milieu pouvant entrainant une baisse du rendement. Nous avons choisi deux bromoalcane avec une longueur de chaîne différente (le 1-bromooctane et le 1-bromododécane) afin d'avoir des matériaux avec des températures de fusion différentes (l'anion et la longueur de chaîne ont, tous deux, une influence sur les températures de fusion^[8-10]). Enfin l'anion bromure a été échangé par métathèse anionique en milieu biphasique (dichlorométhane/eau) en utilisant le sel de lithium ou de potassium de l'anion désiré afin d'obtenir les composés **32** à **71** après purification (chromatographie sur colonne).

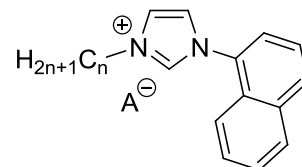
Bien que la métathèse anionique soit une réaction facile à mettre en œuvre, il est à noter que l'échange de l'anion bromure par l'anion tétrafluoroborate est plus délicat que les autres échanges anioniques (induisant donc un rendement moindre). De manière générale, il est difficile d'échanger entièrement l'anion bromure d'un liquide ionique^[8].



Les imidazolium possédant une chaîne à huit carbones sont numérotés de **32** à **51** et ceux possédant une chaîne à douze carbones sont numérotés de **52** à **71**. Tous les imidazoles (**28** à **31**) et les imidazolium (**32** à **71**) ont été caractérisés par spectroscopie RMN (¹H, ¹³C{¹H}), IR, UV/Visible et analyse élémentaire (C, H, N). Des observations au POM et des mesures thermiques (ATG, DSC) ont été réalisées sur les composés **32** à **71**. Dans un souci de clarté, les résultats d'analyses seront regroupés et présentés par type de chromophore. Les mesures de luminescence et de discrimination seront également présentées dans des parties différentes à la suite des caractérisations.

III. Imidazolium comportant une unité naphtalène (**32**, **36** à **39**, **52** et **56** à **59**).

1. Caractérisations



Les tableaux 2 et 3 regroupent les rendements des synthèses, le déplacement chimique de l'hydrogène N-CH-N de l'imidazolium ainsi que les bandes d'absorption caractéristiques des anions tétrafluoroborate, hexafluorophosphate et bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure et les bandes d'absorption en UV/Visible pour les imidazolium contenant une unité naphtalène. Les imidazolium **32** et **36** à **39** possèdent une chaîne alkyle à huit carbones et les imidazolium **52** et **56** à **59** ont une chaîne alkyle à douze carbones. Comme pour les autres imidazolium présentés, le déplacement chimique de l'hydrogène de l'imidazolium (N-CH-N) est fortement dépendant de l'anion. La spectroscopie IR permet d'observer une bande de vibration caractéristique à 1053 cm⁻¹ pour les composés comportant un anion tétrafluoroborate et entre 820 et 843 cm⁻¹ pour les composés comportant un anion hexafluorophosphate. L'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure présente deux bandes de vibration caractéristiques en IR : une bande entre 1140 et 1156 cm⁻¹ et à 1350 cm⁻¹.

Toutes les analyses élémentaires donnent de bons résultats attestant la pureté des composés synthétisés, hormis l'imidazolium **38**. L'analyse élémentaire de ce dernier révèle la présence de quelques traces du bromure d'imidazolium (**32**) qui n'ont pas été détectées par chromatographie sur

couche mince ni par RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Par ailleurs, il n'est pas toujours possible de détecter un mélange d'imidazolium par RMN et seule une analyse élémentaire peut le faire.

Composé	Rendement	Déplacement (δ , en ppm / anion)	Bande IR ^a
32	82 %	10,69 / Br^-	
36	92 %	9,11 / BF_4^-	1053 cm^{-1}
37	86 %	8,78 / PF_6^-	843 cm^{-1}
38	94 %	10,26 / I^-	
39	87 %	9,01 / $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	1350 cm^{-1} 1140 cm^{-1}
52	86 %	10,68 / Br^-	
56	53 %	9,10 / BF_4^-	1053 cm^{-1}
57	71 %	8,77 / PF_6^-	820 cm^{-1}
58	76 %	10,43 / I^-	
59	92 %	9,01 / $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	1350 cm^{-1} 1196 cm^{-1}

^a bande de vibration caractéristique des anions BF_4^- , PF_6^- et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

Tableau 2 : N-alkylation et métathèse anionique des composés **32**, **36** à **39**, **52** et **56** à **59**.

La spectroscopie UV/Visible révèle plusieurs bandes absorption (tableau 3) : une bande vers 280 nm avec un coefficient d'absorption molaire de 7000 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et une aux alentours de 228 nm avec un coefficient d'absorption molaire plus élevé (25000 à 37000 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) qui semblent correspondre à des transitions électroniques $\pi-\pi^*$ du cœur aromatique. Dans le cas de l'imidazolium **38**, nous observons l'apparition d'une bande supplémentaire à 364 nm avec un faible coefficient d'absorption molaire (500 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Dans le cas des composés iodés (**38** et **58**), nous observons également une augmentation significative des coefficients d'absorption molaire.

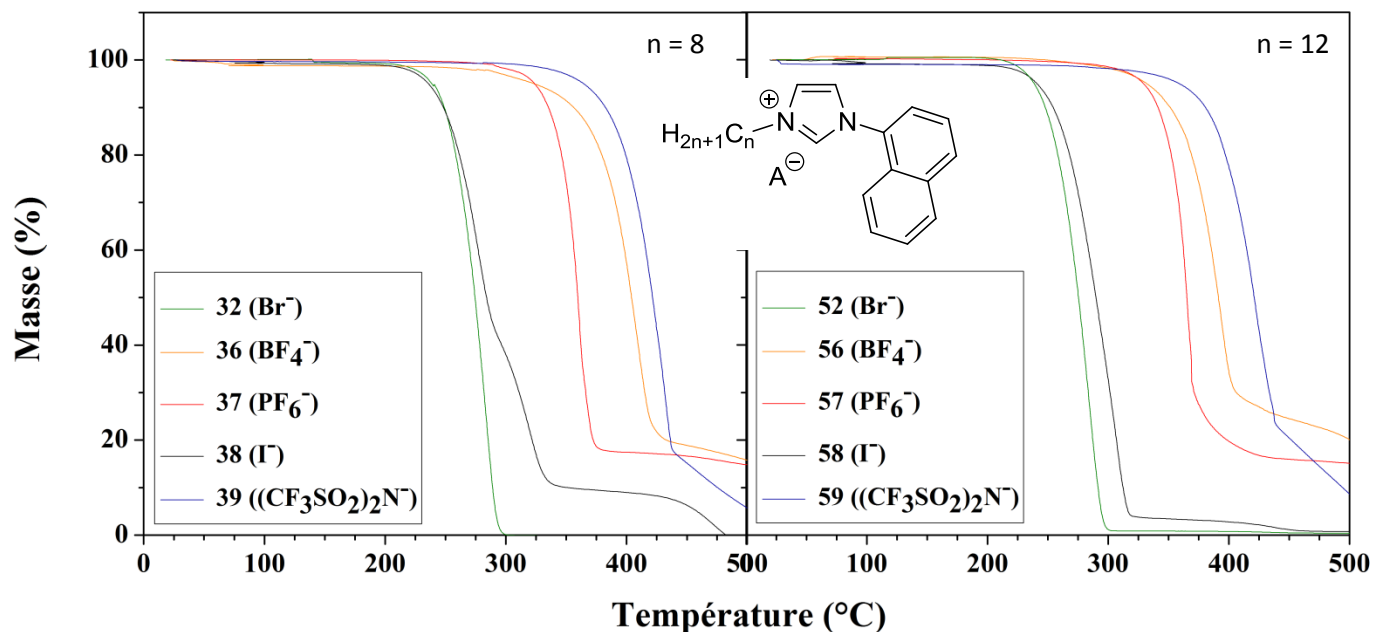
Composé	Bande UV/Visible ^a
32	283 nm (7200) 228 nm (37300)
36	282 nm (7200) 228 nm (33000)
37	282 nm (6900) 228 nm (31300)
38 364 nm (500)	283 nm (8500) 228 nm (41400)
39	283 nm (7600) 228 nm (33000)
52	283 nm (7100) 228 nm (35700)
56	283 nm (7100) 229 nm (26700)
57	283 nm (7100) 229 nm (27300)
58	283 nm (8100) 230 nm (25300)
59	283 nm (7400) 228 nm (33800)

^a bande d'absorption en UV/Visible : λ_{max} (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Tableau 3 : Spectroscopie UV/Visible des imidazolium **32**, **36** à **39**, **52** et **56** à **59**.

2. Analyses thermiques

Des mesures thermogravimétriques ont été réalisées afin de déterminer la stabilité des imidazolium comportant un chromophore naphthalène (figure 2). Les bromures et iodures d'imidazolium (**32**, **38**, **52** et **58**) ont une stabilité thermique inférieure (environ 225 °C) aux autres composés. Les imidazolium les plus stables thermiquement (jusqu'à 305 °C) sont ceux possédant un anion bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure (**39** et **59**).



Les imidazolium (**32**, **36** à **39**, **52** et **56** à **59**) ne présentent pas de propriété mésomorphe (observation au POM), ce qui a été confirmé par DSC. Les températures de transition et les enthalpies correspondantes ont été déterminées par DSC (tableau 4 et figure 3). Excepté les composés **32** et **52**, les autres imidazolium sont des liquides ioniques (température de fusion inférieure à 100 °C). Les composés **36**, **39**, **56** et **59** sont liquides à température ambiante, leurs températures de fusion n'ont pas pu être déterminées (transition solide amorphe/liquide isotrope). Nous observons une vitrification pour tous les imidazolium (excepté pour l'imidazolium **57**) qui en refroidissant ne cristallisent pas mais se solidifient dans un état amorphe.

Composé	Chauffage	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)	Refroidissement	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)
32 , Br ⁻	Cr – Iso	138,0	25,88	vitrification : Tg = 11,6 °C		
36 , BF ₄ ⁻	liquide à TA			vitrification : Tg = - 29,7 °C		
37 , PF ₆ ⁻	Cr – Iso	79,4	23,17	vitrification : Tg non mesurable		
38 , I ⁻	Cr – Iso	91,7	16,96	vitrification : Tg = - 3,5 °C		
39 , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	liquide à TA			vitrification : Tg = - 52,4 °C		
52 , Br ⁻	Cr – Iso	112,0	36,70	vitrification : Tg = 8,2 °C		
56 , BF ₄ ⁻	liquide à TA			vitrification : Tg = 4,1 °C		
57 , PF ₆ ⁻	Cr – Iso	45,8	25,79	Iso – Cr	cristallisation partielle	
58 , I ⁻	Cr – Iso	63,3	24,85	vitrification : Tg = - 2,3 °C		
59 , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	liquide à TA			vitrification : Tg = - 54,7 °C		

Légende : Cr : Cristal ; Iso : liquide isotrope ; T : température ; H : enthalpie ; Tg : transition vitreuse ; TA : température ambiante.

Tableau 4 : Enthalpies et températures de transition des composés **32**, **36** à **39**, **52** et **56** à **59**.

Comme pour les composés du chapitre II, nous retrouvons la forte dépendance de l'anion sur les températures de transition. Elles sont également dépendantes de la longueur de la chaîne alkyle. Les imidazolium avec une chaîne en C₁₂ ont une température de fusion inférieure (d'environ 30 °C) à ceux avec une chaîne en C₈. Le plus souvent, la littérature décrit des séries homologues simples contenant une unité imidazolium où les températures de transition sont dépendantes de la longueur de la chaîne alkyle. Dans ces exemples, les températures de fusion les plus basses sont obtenues avec une longueur de chaîne de huit carbones^[8-10]. Dans notre cas, nous observons l'inverse, en effet les températures de fusion les plus basses sont obtenues avec une longueur de chaînes de douze carbones. Il est donc vraisemblable que la nature du cœur rigide de nos molécules influence également les températures de transition.

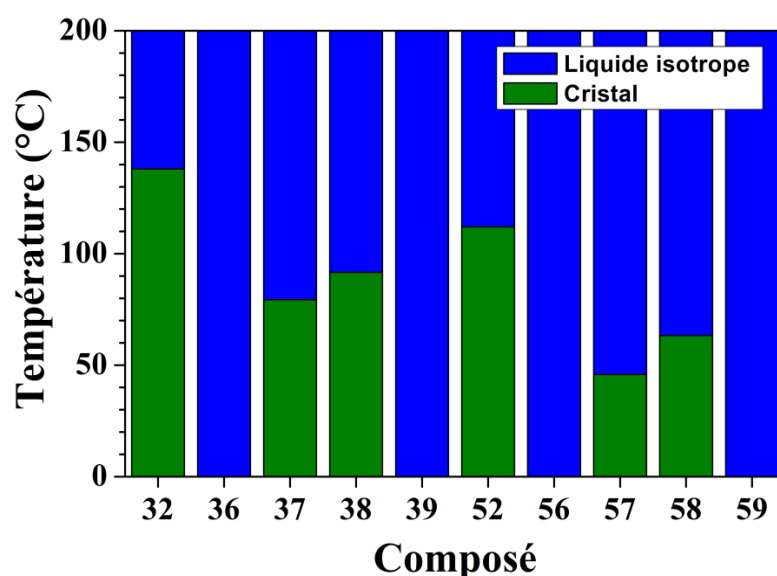
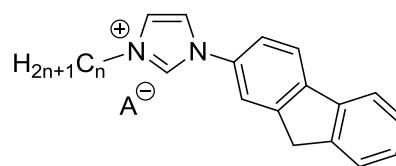


Figure 3 : Températures de transition des imidazolium **32**, **36** à **39**, **52** et **56** à **59**.

IV. Imidazolium comportant une unité fluorène (33, 40 à 43, 53 et 60 à 63).

1. Caractérisations



Les tableaux 5 et 6 regroupent les rendements des synthèses, le déplacement chimique de l'hydrogène N-CH-N de l'imidazolium ainsi que les bandes d'absorption caractéristiques des anions tétrafluoroborate, hexafluorophosphate et bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure et les bandes d'absorption en UV/Visible pour les imidazolium contenant une unité naphthalène. Les imidazolium **33** et **40** à **43** possèdent une chaîne alkyle à huit carbones et les imidazolium **53** et **60** à **63** ont une chaîne alkyle à douze carbones. Comme nous l'avons constaté pour les autres imidazolium déjà présentés, le déplacement chimique de l'hydrogène de l'imidazolium (N-CH-N) est fortement dépendant de l'anion. En spectroscopie IR, nous retrouvons les bandes de vibration caractéristiques pour les anions tétrafluoroborate (une bande entre 1030 et 1067 cm⁻¹), hexafluorophosphate (une bande entre 820 et 828 cm⁻¹) et bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure (une bande entre 1343 et 1349 cm⁻¹ et une autre bande entre 1130 et 1121 cm⁻¹).

Composé	Rendement	Déplacement (δ , en ppm / anion)	Bande IR ^a
33	88 %	11,29 / Br ⁻	
40	75 %	9,35 / BF ₄ ⁻	1030 cm ⁻¹
41	85 %	9,04 / PF ₆ ⁻	820 cm ⁻¹
42	89 %	10,80 / I ⁻	
43	89 %	9,24 / (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	1343 cm ⁻¹ 1130 cm ⁻¹
53	86 %	11,29 / Br ⁻	
60	84 %	9,34 / BF ₄ ⁻	1067 cm ⁻¹
61	68 %	8,98 / PF ₆ ⁻	828 cm ⁻¹
62	62 %	10,82 / I ⁻	
63	89 %	9,26 / (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	1349 cm ⁻¹ 1121 cm ⁻¹

^a bande de vibration caractéristique des anions BF₄⁻, PF₆⁻ et (CF₃SO₂)₂N⁻.

Tableau 5 : N-alkylation et métathèse anionique des composés **33**, **40** à **43**, **53** et **60** à **63**.

La spectroscopie UV/Visible révèle trois bandes d'absorption (tableau 3) : une bande au à 304 nm avec un coefficient d'absorption molaire d'environ 20000 L.mol⁻¹.cm⁻¹, une bande aux alentours de 281 nm avec un coefficient d'absorption molaire du même ordre de grandeur (20600 à 22600 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et une bande vers 228 nm avec un coefficient d'absorption molaire plus faible (9300 à 21100 L.mol⁻¹.cm⁻¹) que nous pouvons attribuer à des transitions électroniques π - π^* du cœur aromatique. L'imidazolium **42** présente une bande d'absorption supplémentaire à 363 nm avec un faible coefficient d'absorption molaire (1000 L.mol⁻¹.cm⁻¹). Les iodures d'imidazolium (**42** et **62**) présentent des coefficients d'absorption molaire plus élevés que les autres composés.

Composé	Bande UV/Visible ^a		
33	304 nm (19900)	281 nm (22600)	227 nm (12700)
40	304 nm (19300)	281 nm (21900)	227 nm (9300)
41	304 nm (19100)	281 nm (21400)	228 nm (11500)
42	363 nm (1000)	303 nm (21400)	281 nm (23800)
43	304 nm (19900)	281 nm (22600)	227 nm (12700)
53	304 nm (19700)	281 nm (22300)	227 nm (15600)
60	304 nm (18800)	280 nm (21500)	229 nm (10200)
61	304 nm (18700)	281 nm (20600)	229 nm (10300)
62	304 nm (20400)	282 nm (22500)	230 nm (19300)
63	304 nm (19900)	281 nm (21800)	227 nm (13200)

^a bande d'absorption en UV/Visible : $\lambda_{\max}$ (ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Tableau 6 : Spectroscopie UV/Visible des imidazolium **33**, **40** à **43**, **53** et **60** à **63**.

2. Analyses thermiques

Des mesures thermogravimétriques ont été effectuées afin de déterminer la stabilité des composés qui possèdent une unité fluorène (figure 4). Les bromures et iodures d'imidazolium (**33**, **42**, **53** et **62**) ont une stabilité thermique inférieure (environ 240 °C) aux autres composés. Les composés les plus stables thermiquement sont ceux qui possèdent un anion bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure : 387 °C pour l'imidazolium **43** et 358 °C pour l'imidazolium **63**.

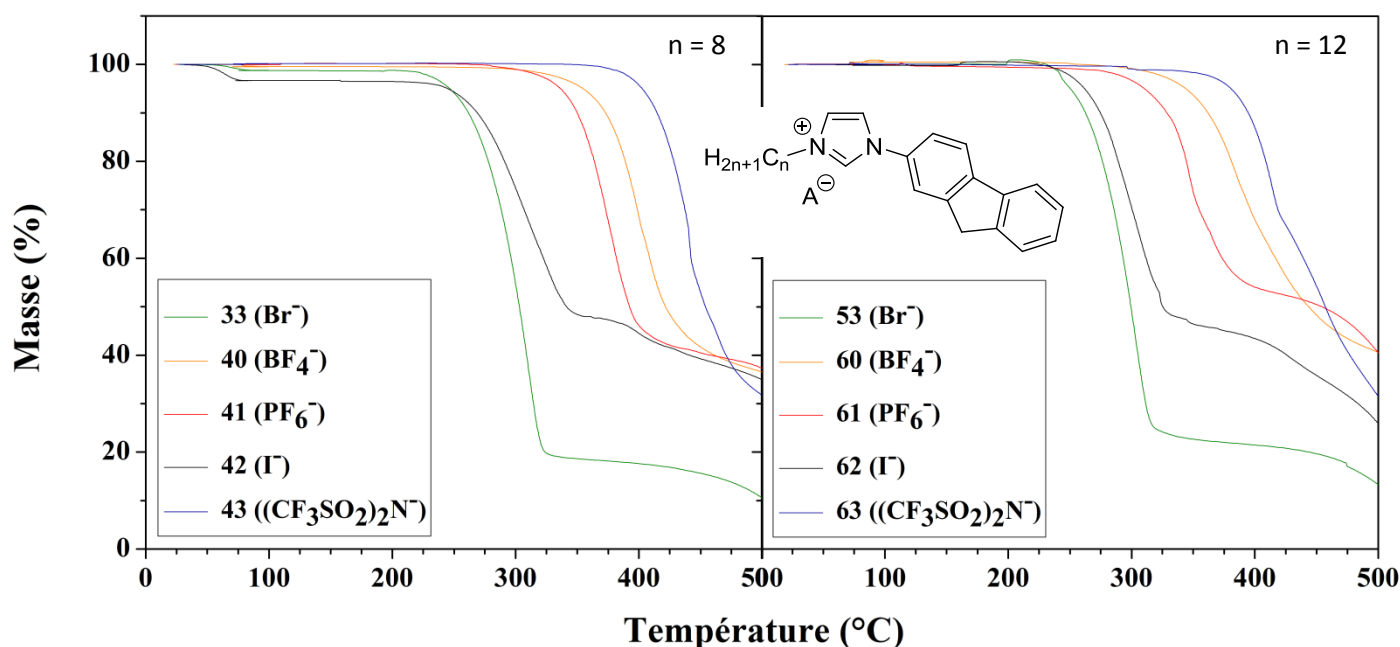


Figure 4 : Analyses thermogravimétriques des composés **33**, **40** à **43**, **53** et **60** à **63**. Note concernant l'axe des abscisses (température) : le 500 du graphique de gauche correspond au 0 du graphique de droite.

Les imidazolium comportant une unité fluorène (**33**, **40** à **43**, **53** et **60** à **63**) ne présentent pas de propriété mésomorphe (observation au POM), ce qui est confirmé par DSC. Les températures de

transition et les enthalpies correspondantes ont été déterminées par DSC (tableau 7 et figure 5). La plupart des composés possèdent une seule phase cristalline. Les composés **53** et **62** présentent deux phases cristallines. Les produits **43** et **63** présentent également deux phases cristallines : la première (Cr_1) est visible uniquement à la première montée en température, la deuxième n'est observée que lors des chauffages suivants.

Composé	Chauffage	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)	Refroidissement	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)
33 , Br ⁻	Cr – Iso	196,9	27,25	Iso – Cr	177,9	23,09
40 , BF ₄ ⁻	Cr – Iso	79,9	17,14	vitrification : T _g = 2,8 °C		
41 , PF ₆ ⁻	Cr – Iso	110,1	45,11	Iso – Cr	47,8	15,5
42 , I ⁻	Cr – Iso	160,2	18,35	Iso – Cr	115,1	17,17
43 , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	Cr ₁ – Iso	80,6	27,97	Iso – Cr ₂	42,6	14,17
	Cr ₂ – Iso*	49,3*	12,52*			
53 , Br ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	61,8	18,17	Iso – Cr ₂	172,8	24,09
	Cr ₂ – Iso	200,6	27,01	Cr ₂ – Cr ₁	62,4	15,71
60 , BF ₄ ⁻	Cr – Iso	79,4	18,70	vitrification : T _g = 2,0 °C		
61 , PF ₆ ⁻	Cr – Iso	111,7	30,54	Iso – Cr	97,6	34,16
62 , I ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	69,8	10,47	Iso – Cr ₂	129,7	19,85
	Cr ₂ – Iso	163,2	19,75	Cr ₂ – Cr ₁	48,4	11,86
63 , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	Cr ₁ – Iso	79,3	40,13	Iso – Cr ₂	45,1	11,77
	Cr ₂ – Iso*	68,7*	33,12*			

Légende : Cr : Cristal ; Cr₁ : cristal 1 ; Cr₂ : cristal 2 ; Iso : liquide isotrope ; T : température ; H : enthalpie ; T_g : transition vitreuse. * 2^{ème} montée en température.

Tableau 7 : Enthalpies et températures de transition des composés **33**, **40** à **43**, **53** et **60** à **63**.

Les températures de fusion (passage à l'isotrope) sont sensiblement les mêmes pour les imidazolium avec la chaîne alkyle à huit carbones (**33**, **40** à **43**) et ceux possédant une chaîne à douze carbones (**53**, **60** à **63**). Nous n'avons pas obtenu de diminution de la température de fusion comme nous l'avions pensé [8-10].

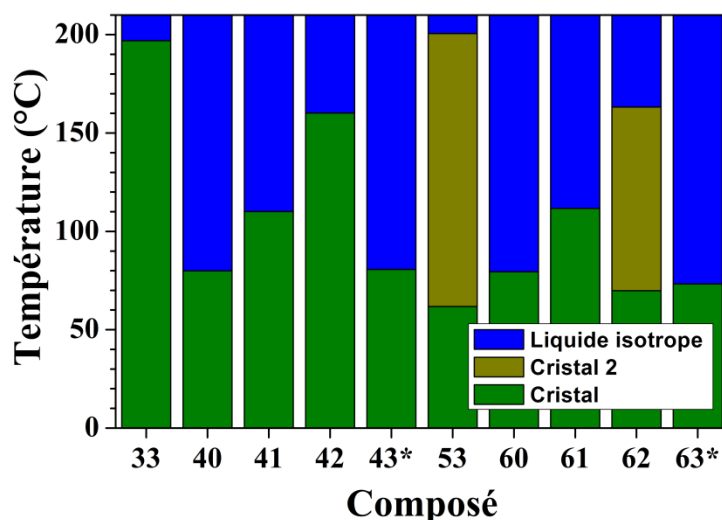
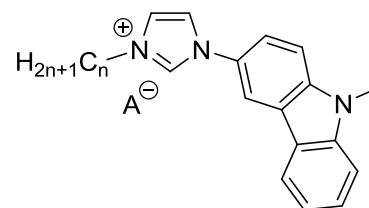


Figure 5 : Températures de transition des imidazolium **33**, **40** à **43**, **53** et **60** à **63**. * Seule la première montée en température a été représentée par soucis de clarté.

V. Imidazolium comportant une unité méthylcarbazole (34, 44 à 47, 54 et 64 à 67)

1. Caractérisations



Les tableaux 8 et 9 regroupent les rendements des synthèses, le déplacement chimique de l'hydrogène N-CH-N de l'imidazolium ainsi que les bandes d'absorption caractéristiques des anions tétrafluoroborate, hexafluorophosphate et bis(trifluorométhylsulfonyle)amidure et les bandes d'absorption en UV/Visible pour les imidazolium contenant une unité méthylcarbazole. Les imidazolium **34** et **44** à **47** possèdent une chaîne alkyle à huit carbones et les imidazolium **54** et **64** à **67** ont une chaîne alkyle à douze carbones. De la même manière que pour les autres composés, nous observons également la forte dépendance du déplacement chimique de l'hydrogène de l'imidazolium (N-CH-N) vis-à-vis de l'anion. La spectroscopie IR permet d'observer une bande de vibration caractéristique entre 1024 et 1056 cm^{-1} pour les composés comportant un anion tétrafluoroborate et entre 816 et 847 cm^{-1} pour les composés comportant un anion hexafluorophosphate. L'anion bis(trifluorométhylsulfonyle)amidure présente deux bandes de vibration caractéristiques en IR : une bande entre 1134 et 1197 cm^{-1} et entre 1350 et 1354 cm^{-1} .

Composé	Rendement	Déplacement (δ , en ppm / anion)	Bande IR ^a
34	85 %	11,12 / Br^-	
44	85 %	9,30 / BF_4^-	1024 cm^{-1}
45	95 %	8,93 / PF_6^-	847 cm^{-1}
46	72 %	10,70 / I^-	
47	94 %	9,15 / $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	1354 cm^{-1} 1134 cm^{-1}
54	77 %	11,15 / Br^-	
64	65 %	9,32 / BF_4^-	1056 cm^{-1}
65	72 %	8,95 / PF_6^-	816 cm^{-1}
66	56 %	10,77 / I^-	
67	90 %	9,16 / $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	1350 cm^{-1} 1197 cm^{-1}

^a bande de vibration caractéristique des anions BF_4^- , PF_6^- et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

Tableau 8 : N-alkylation et métathèse anionique des composés **34**, **44** à **47**, **54** et **64** à **67**.

Le tableau 9 regroupe les analyses de spectroscopie UV/Visible des imidazolium avec une unité méthylcarbazole. Nous observons quatre bandes d'absorption : deux bandes de faible intensité aux alentours de 351 et 335 nm et deux bandes de forte intensité vers 280 et 239 nm qui semblent correspondre à des transitions électroniques π - π^* du cœur aromatique. Pour le composé **54**, nous observons également une bande de forte intensité à 229 nm ; cependant, cette bande est observée pour les autres imidazolium sous la forme d'un épaulement au niveau de la bande d'absorption à 239 nm. Les iodures d'imidazolium (**46** et **66**) présentent des bandes de plus fortes intensité que les

autres composés, notamment pour la bande à 239 nm (avec un coefficient d'absorption molaire d'environ de 42000 L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Composé	Bande UV/Visible ^a				
34	350 nm (3100)	335 nm (4100)	279 nm (31700)	239 nm (31300)	
44	350 nm (2700)	334 nm (3700)	278 nm (29500)	239 nm (29200)	
45	350 nm (2700)	335 nm (3800)	280 nm (28700)	239 nm (29100)	
46	352 nm (3300)	335 nm (4200)	281 nm (31500)	239 nm (41700)	
47	350 nm (2800)	335 nm (4000)	280 nm (28700)	239 nm (29500)	
54	352 nm (3000)	335 nm (4000)	280 nm (31900)	239 nm (31700)	229 nm (28600)
64	351 nm (2500)	334 nm (3500)	279 nm (29600)	239 nm (29700)	
65	350 nm (2200)	334 nm (3200)	280 nm (28600)	238 nm (29300)	
66	352 nm (3700)	336 nm (4500)	281 nm (32200)	239 nm (42900)	
67	351 nm (3000)	337 nm (4000)	281 nm (28100)	238 nm (28900)	

^a bande d'absorption en UV/Visible : λ_{max} (ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Tableau 9 : Spectroscopie UV/Visible des imidazolium **34**, **44** à **47**, **54** et **64** à **67**.

2. Analyses thermiques

La figure 6 regroupe les analyses thermogravimétriques des composés **34**, **44** à **47**, **54** et **64** à **67**. Les sels d'imidazolium comportant un anion bromure (**34** et **54**) et iodure (**46** et **66**) ont une stabilité thermique inférieure (environ 250 °C) aux autres imidazolium de la série. Les plus stables sont ceux possédant un anion bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure (385 °C pour le composé **47** et 355 °C pour le composé **67**).

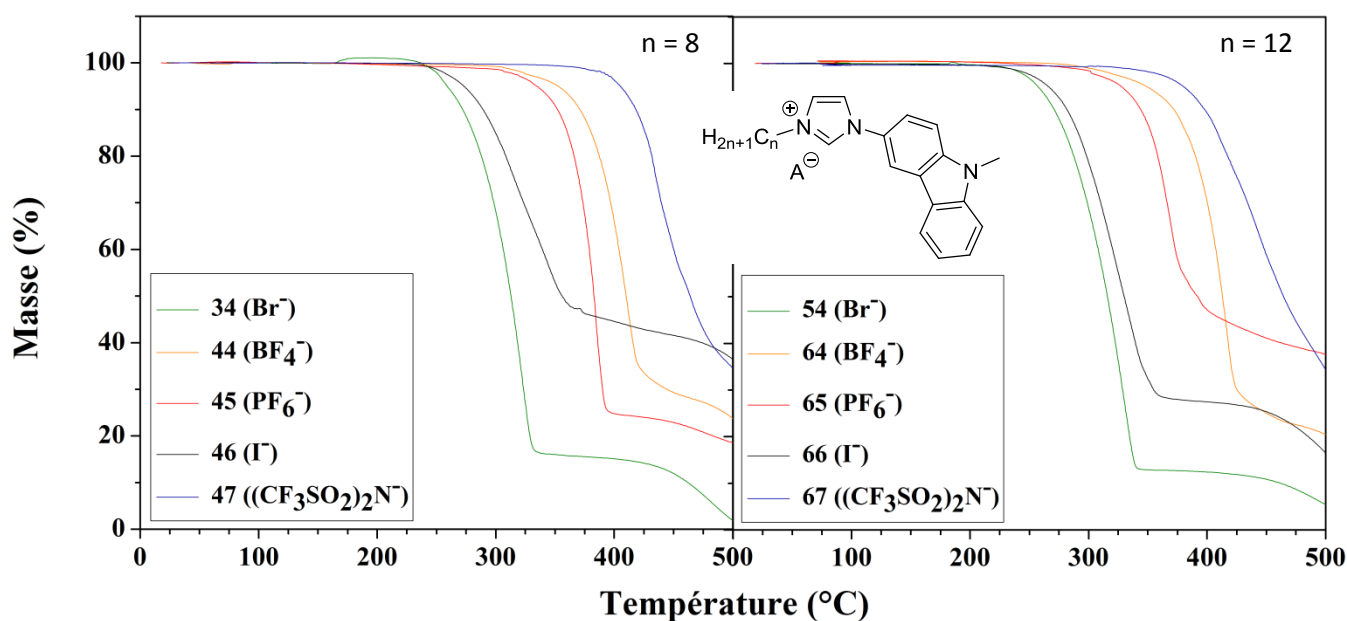


Figure 6 : Analyses thermogravimétriques des composés **34**, **44** à **47**, **54** et **64** à **67**. Note concernant l'axe des abscisses (température) : le 500 du graphique de gauche correspond au 0 du graphique de droite.

Les imidazolium comportant une unité méthylcarbazole (**34**, **44** à **47**, **54** et **64** à **67**) ne présentent pas de propriété mésomorphe (observation au POM), confirmé par DSC. Les températures de transition et les enthalpies correspondantes ont été déterminées par DSC (tableau 10 et figure 7). Hormis le composé **67** qui est liquide à température ambiante, les autres composés sont des solides. Avec une température inférieure à 100 °C, les imidazolium **44**, **47**, **64**, **65**, et **67** sont des liquides ioniques. Certains composés présentent plusieurs phases cristallines, notamment l'iodure d'imidazolium **66** qui a trois phases cristallines. La température de fusion du composé **45** n'a pu être déterminée car il se révèle être amorphe à température ambiante, ce qui a été confirmé par une observation au POM et un cliché DRX (figure 8). Les thermogrammes (DSC) du composé **45** suggèrent une transition solide amorphe/liquide isotrope (ou l'inverse lors du refroidissement) sans passer par une étape de cristallisation. Le composé **67**, liquide à température ambiante, se vitrifie lors du refroidissement ; quand il est chauffé, il passe directement d'un état amorphe à l'état liquide, ce qui ne rend pas possible la détermination de sa température de fusion.

Composé	Chauffage	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)	Refroidissement	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)
34 , Br ⁻	Cr – Iso	171,6	11,95	Iso – Cr	cristallisation partielle	
44 , BF ₄ ⁻	Cr – Iso	75,1	19,65	vitrification : Tg = 12,6 °C		
45 , PF ₆ ⁻	amorphe à TA *			vitrification : Tg = 1,7 °C		
46 , I ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	111,3	0,87	cristallisation partielle		
	Cr ₂ – Iso	137,6	23,16			
47 , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	38,7	3,59	vitrification : Tg non mesurable		
	Cr ₂ – Iso	57,4	27,86			
54 , Br ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	111,9	24,28	Iso – Cr ₂	164,9	27,15
	Cr ₂ – Iso	186,1	28,39	Cr ₂ – Cr ₁	97,2	12,95
64 , BF ₄ ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	61,4	1,10	vitrification : Tg = 14,0 °C		
	Cr ₂ – Iso	79,9	21,40			
65 , PF ₆ ⁻	Cr – Iso	85,8	24,17	vitrification : Tg = 16,1 °C		
66 , I ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	129,7	9,11	Iso – Cr 105,8 41,18		
	Cr ₂ – Cr ₃	137,2	4,81			
	Cr ₃ – Iso	140,8	9,57			
67 , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	liquide à TA			vitrification : Tg = - 26,1 °C		

Légende : Cr : Cristal ; Cr₁ : cristal 1 ; Cr₂ : cristal 2 ; Cr₃ : cristal 3 ; Iso : liquide isotrope ; T : température ; H : enthalpie ; Tg : transition vitreuse ; TA : température ambiante. * déterminé par POM et DRX de la mésophase.

Tableau 10 : Enthalpies et températures de transition des composés **34**, **44** à **47**, **54** et **64** à **67**.

Dans l'ensemble les températures de fusion diffèrent peu suivant la longueur de la chaîne alkyle. Les seuls changements notables sont pour le composé **45** (avec une chaîne à huit carbones) qui est amorphe et l'imidazolium **67** (avec une chaîne alkyle à douze carbones) qui est liquide à température ambiante.

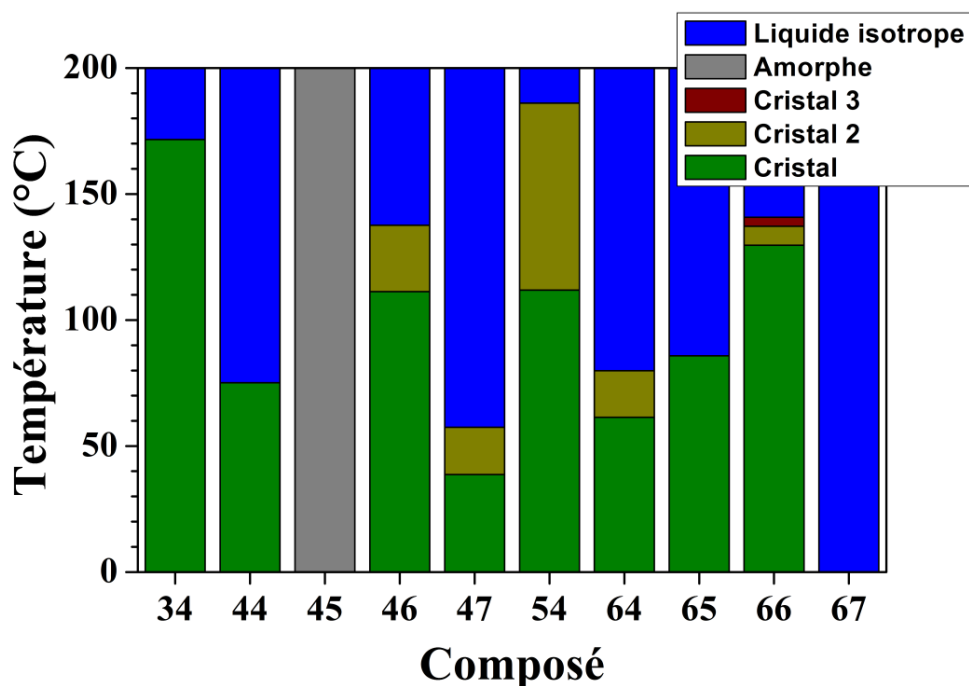


Figure 7 : Températures de transition des imidazolium **34**, **44** à **47**, **54** et **64** à **67**.

3. Diffraction de rayons X

Une observation au POM a révélé que le composé **45** est amorphe à température ambiante. Pour confirmer cet état amorphe (figure 8), nous avons réalisé un cliché de DRX qui révèle que l'imidazolium **45** est bien dans un état désordonné avec, cependant, un ordre local à courte distance. La bande diffuse aux grands angles est caractéristique des chaînes alkyles fondues ainsi que de l'organisation à courte distance des parties rigides (cœur aromatique et l'anion). La bande diffuse aux petits angles montre que les molécules sont organisées localement sur une distance de 19,80 Å (ce qui équivaut à une organisation sur une couche et demie).

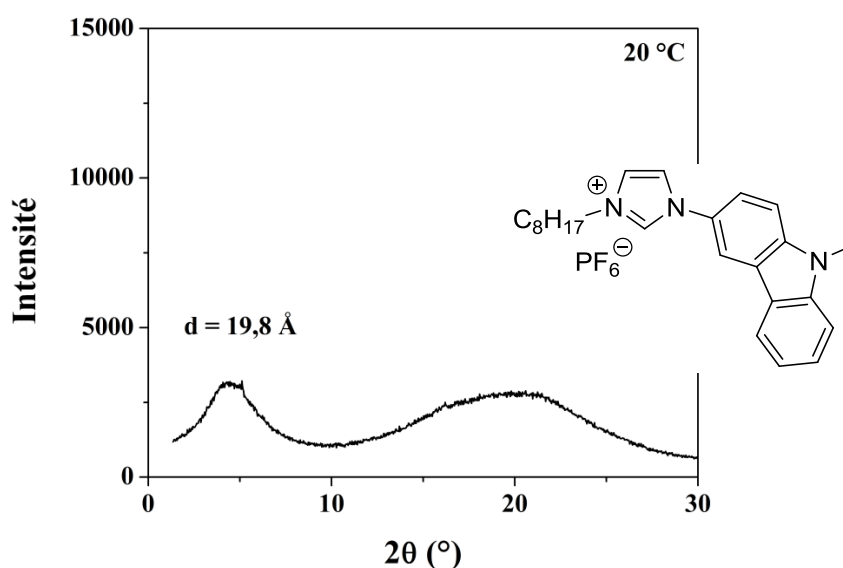
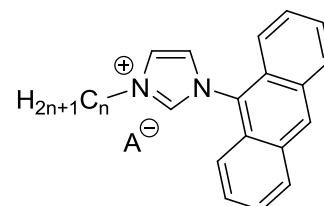


Figure 8 : Cliché du composé **45** enregistré à l'état amorphe (T = 20 °C).

VI. Imidazolium comportant une unité anthracène (**35**, **48** à **51**, **55** et **68** à **71**)

1. Caractérisations



Les tableaux 11 et 12 regroupent les rendements des synthèses, le déplacement chimique de l'hydrogène N-CH-N de l'imidazolium ainsi que les bandes d'absorption caractéristiques des anions tétrafluoroborate, hexafluorophosphate et bis(trifluorométhylsulfonyle)amidure et les bandes d'absorption en UV/Visible pour les imidazolium contenant une unité anthracène. Les imidazolium **35** et **48** à **51** possèdent une chaîne alkyle à huit carbones et les imidazolium **55** et **68** à **71** ont une chaîne alkyle à douze carbones. De la même façon que pour les autres composés, le déplacement chimique de l'hydrogène de l'imidazolium (N-CH-N) est fortement dépendant de l'anion. La spectroscopie IR révèle des bandes de vibration caractéristiques pour les anions tétrafluoroborate (une bande entre 1071 et 1140 cm^{-1}), hexafluorophosphate (une bande entre 845 et 878 cm^{-1}) et bis(trifluorométhylsulfonyle)amidure (une bande entre 1350 et 1354 cm^{-1} et une autre bande entre 1134 et 1130 cm^{-1}).

L'analyse élémentaire du composé **51** révèle la présence de traces du bromure d'imidazolium (**35**) qui n'ont pas été détectées par chromatographie sur couche mince ni par RMN (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$).

Composé	Rendement	Déplacement (δ , en ppm / anion)	Bande IR ^a
35	93 %	10,41 / Br ⁻	
48	75 %	9,02 / BF ₄ ⁻	1071 cm ⁻¹
49	63 %	8,69 / PF ₆ ⁻	878 cm ⁻¹
50	71 %	10,09 / I ⁻	
51	65 %	8,90 / (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	1354 cm ⁻¹ 1134 cm ⁻¹
55	95 %	10,43 / Br ⁻	
68	88 %	9,02 / BF ₄ ⁻	1140 cm ⁻¹
69	91 %	8,69 / PF ₆ ⁻	845 cm ⁻¹
70	91 %	10,05 / I ⁻	
71	91 %	8,90 / (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	1350 cm ⁻¹ 1138 cm ⁻¹

^a bande de vibration caractéristique des anions BF₄⁻, PF₆⁻ et (CF₃SO₂)₂N⁻.

Tableau 11 : N-alkylation et métathèse anionique des composés **35**, **48** à **51**, **55** et **68** à **71**.

La spectroscopie UV/Visible révèle une série de trois ou quatre bandes d'absorption d'intensité moyenne entre 387 et 289 nm et une bande d'absorption de très forte intensité avec un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de 160000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ attribuable à des transitions électroniques π - π^* du cœur aromatique.

Composé	Bande UV/Visible ^a				
35	387 nm (6000)	370 nm (6900)	354 nm (5300)		254 nm (149700)
48	387 nm (6600)	370 nm (8200)	353 nm (6200)	305 nm (1500)	254 nm (163500)
49	387 nm (5300)	369 nm (7000)	352 nm (5400)		254 nm (163600)
50	387 nm (6100)	370 nm (7700)	353 nm (6000)	322 nm (2100)	254 nm (159100)
51	387 nm (5900)	370 nm (7700)	351 nm (5900)		254 nm (165600)
55	387 nm (6500)	369 nm (7500)	352 nm (6000)		255 nm (161300)
68	387 nm (5400)	371 nm (6700)	351 nm (5300)	308 nm (8500)	254 nm (185400)
69	387 nm (5500)	370 nm (6800)	354 nm (5100)		254 nm (160900)
70	387 nm (6700)	369 nm (8300)	354 nm (6700)	289 nm (3500)	254 nm (165900)
71	387 nm (4900)	370 nm (6000)	354 nm (4900)		254 nm (156800)

^a bande d'absorption en UV/Visible : $\lambda_{\max}$ (ϵ , L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Tableau 12 : Spectroscopie UV/Visible des imidazolium **35**, **48** à **51**, **55** et **68** à **71**.

2. Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées et montrent que les halogénures d'imidazolium (**35**, **50**, **55** et **70**) sont les moins stables thermiquement (environ 220 °C) de la série (figure 9). Les plus stables (environ 310 °C) sont ceux possédant un anion bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure (**51** et **71**).

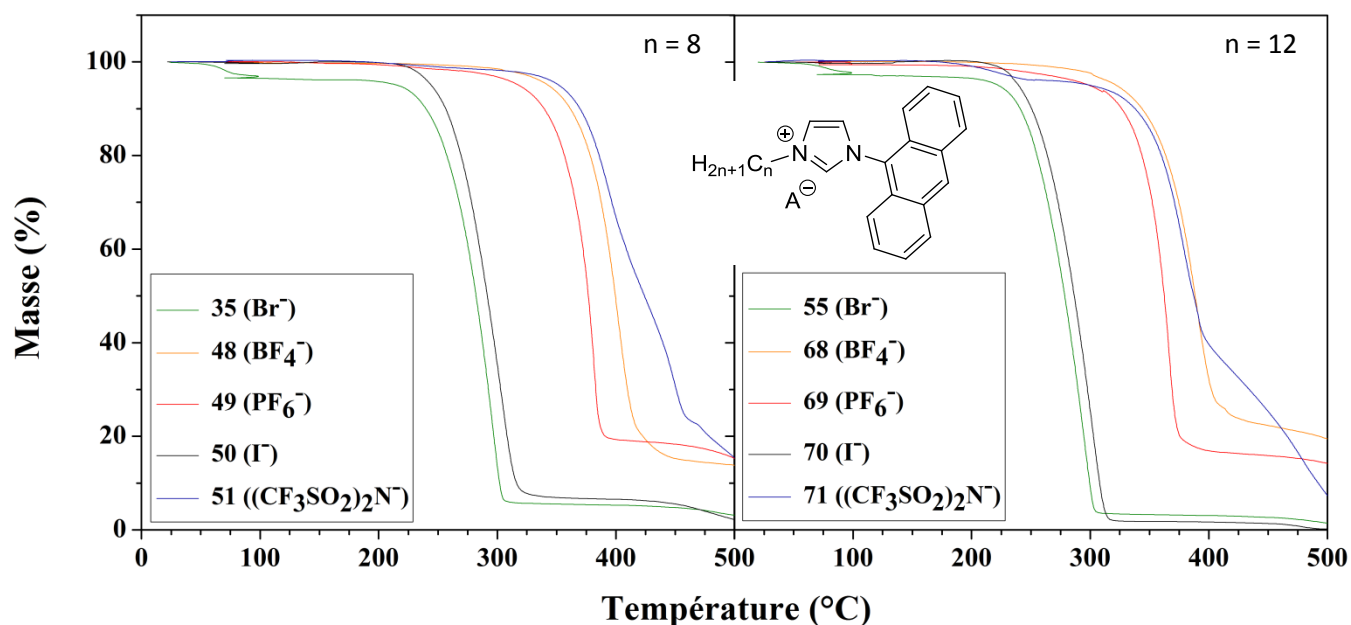


Figure 9 : Analyses thermogravimétriques des composés **35**, **48** à **51**, **55** et **68** à **71**. Note concernant l'axe des abscisses (température) : le 500 du graphique de gauche correspond au 0 du graphique de droite.

Le tableau 13 et la figure 10 regroupent les températures de transition ainsi que les enthalpies correspondantes. Seul l'imidazolium **71** est liquide à température ambiante ; sa température de fusion n'a pas pu être déterminée par DSC (transition solide amorphe/liquide isotrope). Tous les autres sont des solides à températures ambiantes et ont une température de fusion qui se situe entre 74 et 134 °C suivant l'anion.

Composé	Chauffage	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)	Refroidissement	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)
35 , Br ⁻	Cr – Iso	92,2	24,56	vitricification : Tg non mesurable		
48 , BF ₄ ⁻	Cr – Iso	100,8	21,39	vitricification : Tg = 7,1 °C		
49 , PF ₆ ⁻	Cr – Iso	114,9	23,72	vitricification : Tg = 10,9 °C		
50 , I ⁻	Cr – Iso	74,3	21,30	vitricification : Tg non mesurable		
51 , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	71,7	1,55	vitricification : Tg = 14,7 °C		
	Cr ₂ – Iso	108,6	20,46			
55 , Br ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	109,3	22,52	Iso – Cr ₁	75,3	12,54
	Cr ₂ – Iso	114,3	9,45			
68 , BF ₄ ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	77,8	22,97	vitricification : Tg = 14,0 °C		
	Cr ₂ – Iso	100,7	2,85			
69 , PF ₆ ⁻	Cr – Iso	99,1	13,95	vitricification : Tg = 6,0 °C		
70 , I ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	79,4	8,62	vitricification : Tg = 22,9 °C		
	Cr ₂ – Iso	133,6	12,51			
71 , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	liquide à TA			vitricification : Tg = - 35,3 °C		

Légende : Cr : Cristal ; Cr₁ : cristal 1 ; Cr₂ : cristal 2 ; Iso : liquide isotrope ; T : température ; H : enthalpie ; Tg : transition vitreuse ; TA : température ambiante.

Tableau 13 : Enthalpies et températures de transition des composés **35**, **48** à **51**, **55** et **68** à **71**.

La présence d'une chaîne à huit carbones ne permet pas d'abaisser sensiblement la température de fusion des composés (**35**, **48** à **51**) ^[8-10]. D'ailleurs le seul composé liquide à température ambiante est un imidazolium possédant une chaîne alkyle à douze carbones.

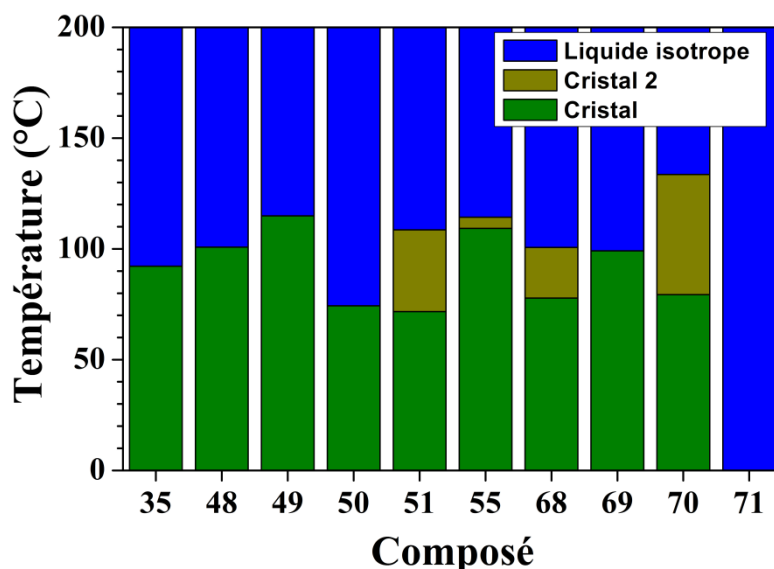


Figure 10 : Températures de transition des imidazolium **35**, **48** à **51**, **55** et **68** à **71**.

VII. Imidazolium/chromophores

Les imidazolium comportant un chromophore (naphtalène, fluorène, méthylcarbazole et anthracène) ont été synthétisés avec, dans l'ensemble, de bons rendements. Tous ces composés ont été caractérisés par les méthodes usuelles. Les analyses thermiques révèlent que tous les imidazolium ont une bonne stabilité thermique. Cependant nous n'avons pas pu ajuster la température de fusion comme nous le souhaitions en jouant sur la longueur de la chaîne alkyle ^[8-10]; la partie rigide des composés a également une influence sur leur température de fusion. La spectroscopie UV/Visible nous a permis de déterminer les bandes d'absorption des différents sels d'imidazolium afin de pouvoir réaliser des mesures de luminescence.

VIII. Luminescence et discrimination de rayons neutrons et gamma

Dans le but de caractériser les propriétés de luminescence, les spectres d'excitation et d'émission des composés **52**, **58** (imidazolium/naphtalène), **53** (imidazolium/fluorène), **54** (imidazolium/méthylcarbazole) et **68** (imidazolium/anthracène) ont été enregistrés (tableau 14 et figure 11).

Composé		UV/Visible		Luminescence	
				Excitation (nm)	Emission (nm)
52	λ_{max} (nm)	228	283	289	384
	ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	35700	7100		
58	λ_{max} (nm)	230	283	289	384
	ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	25300	8100		
53	λ_{max} (nm)	227	281	306	401
	ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	15600	22300		
54	λ_{max} (nm)	229	239	288	429
	ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	28600	31700		
68	λ_{max} (nm)	254	308	258	397, 419, 444
	ε (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	185400	8500		

Tableau 14 : Analyses de spectroscopie UV/Visible et de luminescence **52**, **53**, **54** et **58**.

Les spectres de luminescence ont été réalisés dans du dichlorométhane et à faible concentration : $2,45.10^{-6}$ (**52**), $2,50.10^{-6}$ (**58**), $2,52.10^{-7}$ (**53**), $2,52.10^{-7}$ (**54**) et $2,88.10^{-7}$ mol.L⁻¹ (**68**). Tous ces imidazolium absorbent dans l'ultraviolet entre 258 (**68**) et 288 nm (**54**) et réémettent dans le violet (visible) entre 384 (**52** et **58**) et 444 nm (**68**). Le composé **68** présente trois bandes d'émission lors qu'il est irradié à 258 nm alors que les autres imidazolium n'ont qu'une seule bande d'émission lors de leur irradiation.

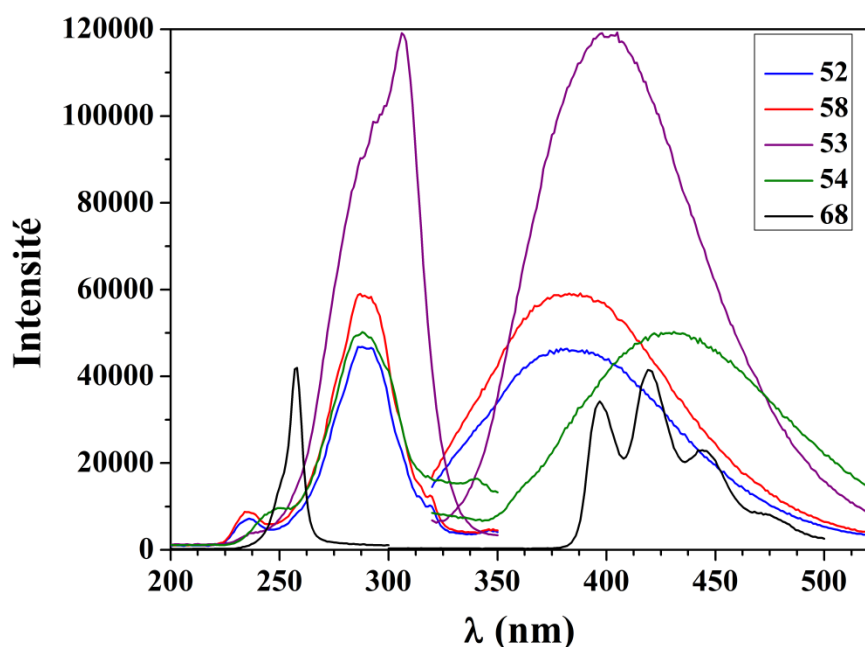
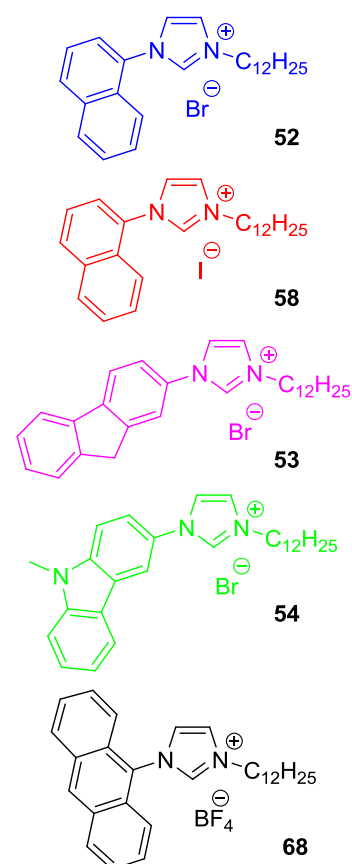


Figure 11 : Spectres de luminescence des composés **52**, **53**, **54**, **58** et **68**.



Les composés comportant un fluorène, facile à préparer en grande quantité (rendement du couplage de type Ullmann supérieur à 50 %), sont de bons candidats pour préparer un scintillateur. D'après les études précédentes ^[5, 6], les matériaux comportant un anion tétrafluoroborate donnent de meilleurs résultats en discrimination que les autres anions. Nous avons donc préparé un échantillon d'une dizaine de grammes du composé **60** que nous avons disposé dans une boîte de pétri. La mise en forme de ce matériau a consisté à y faire fondre puis laisser cristalliser à température ambiante le composé. L'imidazolium est utilisé pur, sans ajout d'autres composés solide, liquide ou de solvant. Le matériau garde ses propriétés de luminescence à l'état liquide et solide (figure 12).

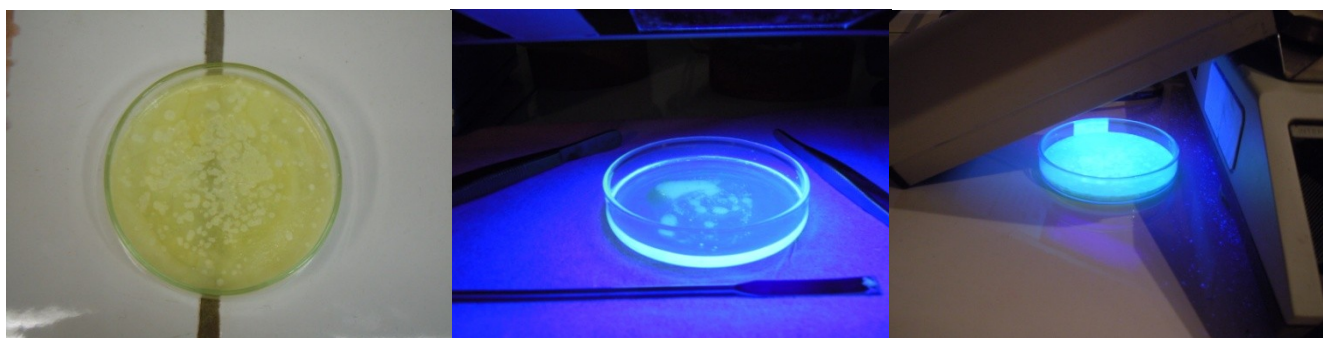


Figure 12 : Photos du matériau **60** à l'état solide (gauche), éclairé avec une lampe UV à l'état liquide avec un début de cristallisation (milieu) et solide (droite).

Les résultats préliminaires montrent que l'imidazolium **60** permet de détecter et de discriminer les neutrons des rayonnements gamma (figure 13). Cette propriété de discrimination a été mise en évidence en irradiant le matériau avec une source d' $^{241}\text{Am}^9\text{Be}$ qui émet des neutrons et des rayons gamma ainsi que des sources émettant uniquement des rayons gamma (^{137}Cs , ^{22}Na , ^{60}Co). L'analyse de la forme du signal a été effectuée et nous distinguons très nettement deux composantes correspondant aux neutrons et aux rayonnements gamma.

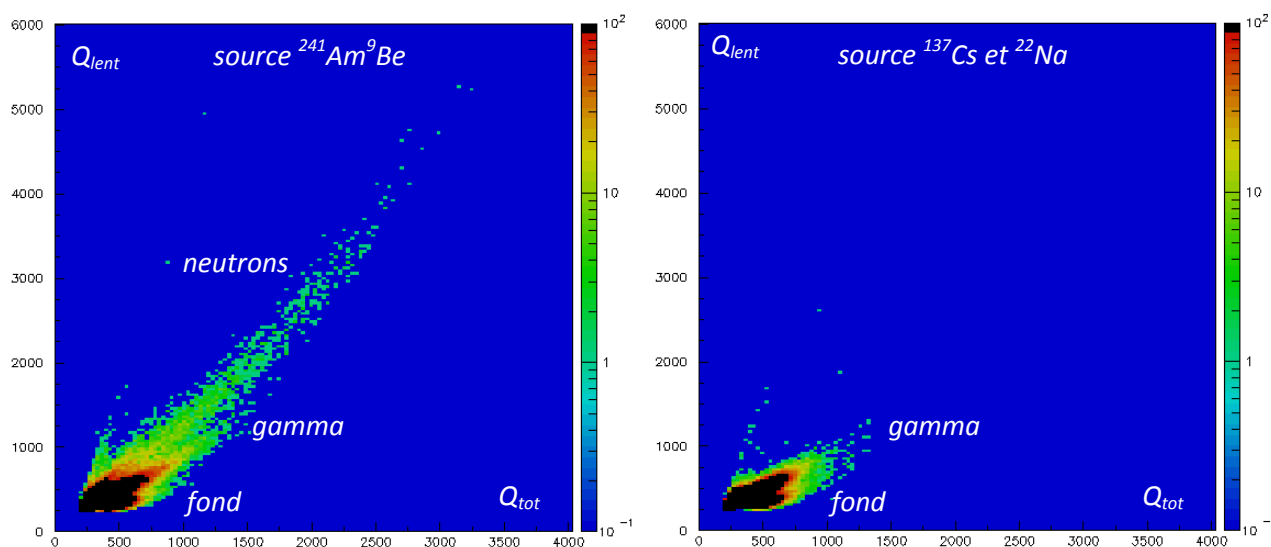


Figure 13 : L'image de gauche montre clairement deux composantes correspondant aux neutrons et aux rayons gamma lors d'une irradiation par une source d' $^{241}\text{Am}^9\text{Be}$. Sur l'image de droite, seule la composante correspondant aux rayons gamma apparaît lorsque le composé est irradié par des sources de ^{137}Cs et de ^{22}Na ^[3].

IX. Conclusion

Notre méthodologie de synthèse a permis de préparer des imidazolium comportant un chromophore (naphtalène, fluorène, méthylecarbazole, anthracène) afin d'obtenir des matériaux ayant des propriétés de luminescence et de discrimination de rayonnements neutrons/gamma. Tous les composés ont été caractérisés et leur luminescence a été mesurée cependant aucun de ces matériaux ne présente de propriétés cristal liquide. Nous avons utilisé deux longueurs de chaînes alkyles différentes lors de l'alkylation de nos dérivés imidazole afin d'ajuster les températures de fusion des imidazolium correspondant et ainsi obtenir des matériaux liquides à température ambiante. Cependant, nous n'avons pas eu les résultats escomptés. Il serait donc nécessaire de tester d'autres longueurs de chaînes alkyles (plus longues ou plus courtes) afin d'étudier leur influence sur la température de fusion de nos composés. Les mesures préliminaires de détection effectuées sur l'imidazolium comportant une unité fluorène mettent en évidence ses propriétés de discrimination des rayonnements gamma/neutrons. Ces matériaux ioniques sont actuellement en cours d'analyse pour évaluer leurs potentiels dans des dispositifs électroluminescents

X. Références bibliographiques

- [1] : A. Al Abbas, *Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg*, **2011**, code ID : 2324, <http://scd-theses.u-strasbg.fr/2324/>.
- [2] : M. Munier, *Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg*, **2011**, code ID : 2360, <http://scd-theses.u-strasbg.fr/2360/>.
- [3] : mesures réalisées par Louise Stuttgé (Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien – département recherche subatomique, UMR 7178, Strasbourg).
- [4] : Projet ANR-05-BLAN-0190-01.
- [5] : R. Barillon, E. Bouajila, L. Douce, J.-M. Jung, L. Stuttgé, *Nouvelle famille de molécules discriminantes pour les rayonnements neutrons et gamma*, France, FR0854740 (**2008**).
- [6] : R. Barillon, E. Bouajila, L. Douce, J.-M. Jung, L. Stuttgé, *Novel discriminating molecule family for neutron and gamma radiation*, International, WO/2010/004228 A2 (**2010**).
- [7] : M. B. Ponce, F. M. Cabrerizo, S. M. Bonesi, R. Erra-Balsells, *Helvetica Chimica Acta*, **2006**, 89, 1123-1139. doi : 10.1002/hlca.200690110
- [8] : P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquid in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- [9] : W. Dobbs, L. Douce, B. Heinrich, *Beil. J. Org. Chem.*, **2009**, 62. doi : 10.3762/bjoc.5.62
- [10] : W. Dobbs, *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur*, **2008**, code ID : 1546, <http://scd-theses.u-strasbg.fr/1546/>.

Chapitre IV : Synthèse d'imidazolium pour des applications en électronique organique

I. Introduction

Le matériau inorganique le plus utilisé commercialement est le silicium du fait de son abondance naturelle et de ses bonnes propriétés semi-conductrices. D'autres semi-conducteurs minéraux purs (germanium, diamant, ...) ou composites (carbure de silicium, silicium/germanium, alliages de plusieurs éléments comme le tellure de cadmium, le dioxyde de titane, le nitrure d'aluminium et de gallium) sont également utilisés. Ce sont cependant des matériaux coûteux à préparer et souvent toxiques. Dans le but d'obtenir des composés moins onéreux et plus faciles à mettre en œuvre, de nombreuses recherches sont menées pour développer des semi-conducteurs organiques (sous forme de cristaux ou de polymères). L'électronique organique (ou électronique plastique) est un domaine de recherche relativement récent qui utilise des matériaux organiques afin d'obtenir des dispositifs électroniques tels que transistors ^[1, 2], diodes électroluminescentes ^[3-6], cellules photovoltaïques ^[7-12] ou capteurs ^[13-16]. Cet intérêt pour l'électronique plastique remonte à la fin des années 70 avec la synthèse par Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger et Alan G. MacDiarmid, de polymère (polyacétylène) possédant des propriétés conductrices ^[17], et donnant lieu à l'attribution d'un prix Nobel de Chimie en 2000. La conduction électronique est assurée par des porteurs de charge (électrons ou trous) qui se déplacent par bond (hopping) via les orbitales moléculaires. En favorisant le recouvrement des orbitales moléculaires, il est possible d'obtenir des matériaux présentant de bonnes propriétés de conduction. Les composés possédant un noyau aromatique ou un système conjugué, comme par exemple les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les polymères, sont de bons semi-conducteurs potentiels. Les cristaux liquides constituent également une gamme de matériaux très intéressants de part leur auto-organisation spontanée des parties rigides (aromatiques) à l'état mésomorphe qui favorisent les recouvrements des orbitales ^[18-20]. Le caractère fluide de ces molécules leur confère un pouvoir auto-réparant permettant de corriger les défauts de la structure. Enfin, il est facile de doper de tels matériaux (sels organiques) pour accroître leurs propriétés de conduction.

II. Imidazolium comportant une unité thiophène

Dans ce dernier chapitre, nous souhaitons, de manière préliminaire, explorer, à partir de notre méthodologie de couplage, la possibilité de générer des matériaux mésomorphes pouvant présenter des propriétés de conduction. Nous avons incorporé une unité thiophène au sein de nos molécules. En effet, les thiophènes et les polythiophènes sont bien connus pour leur propriété de conduction ^[21, 22]. De plus l'auto-organisation dans l'état cristal liquide permettra d'obtenir une anisotropie de conduction et favorisera les recouvrements orbitales entre les molécules propices à la conduction électronique.

1. Synthèses et caractérisations

Nous avons donc fait réagir un bromothiophène avec de l'imidazole en présence d'une base et d'un catalyseur de cuivre (schéma 1 et tableau 1) afin d'obtenir les dérivés imidazole **72** et **73**.

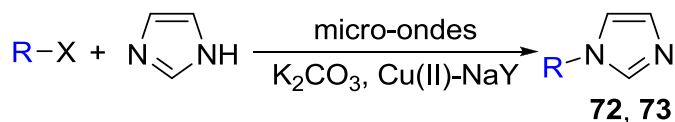


Schéma 1 : Réaction de couplage de type Ullmann.

Les couplages ont été réalisés à l'aide d'un four à micro-ondes (140 minutes de temps de chauffage, la température est indiquée dans le tableau 1). Les composés ont été obtenus rapidement malgré un rendement moyen (les bromothiophènes sont des composés relativement sensibles notamment à la lumière).

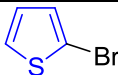
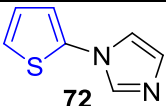
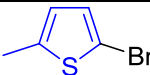
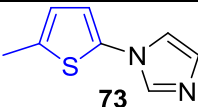
Aryle utilisé	Température de réaction	Imidazole obtenu	Rendement
	160 °C	 72	28 %
	175 °C	 73	43 %

Tableau 1 : Rendement de la synthèse des composés **72** et **73**. Temps de réaction : 140 minutes.

Les deux dérivés imidazole, **72** et **73**, ont été alkylés en présence de 1-bromododécane, sans solvant, en chauffant à 100 °C à l'aide d'un four à micro-ondes permettant ainsi d'obtenir les imidazolium correspondants (schéma 2). Durant cette étape d'alkylation, le mélange réactionnel a tendance à prendre en masse perturbant ainsi l'agitation magnétique et la bonne homogénéité du milieu. L'anion bromure a ensuite été échangé par métathèse anionique en milieu biphasique (dichlorométhane/eau) en utilisant le sel lithium ou potassium de l'anion désiré afin d'obtenir les composés **76** à **79** et **80** à **83** après purification (chromatographie sur colonne).

Bien que la métathèse anionique soit une réaction facile à mettre en œuvre, il est à noter que l'échange de l'anion bromure par l'anion tétrafluoroborate est plus délicat que les autres échanges anioniques (conduisant donc à un rendement moindre). De manière générale, il est difficile d'échanger entièrement l'anion bromure d'un liquide ionique ^[23].

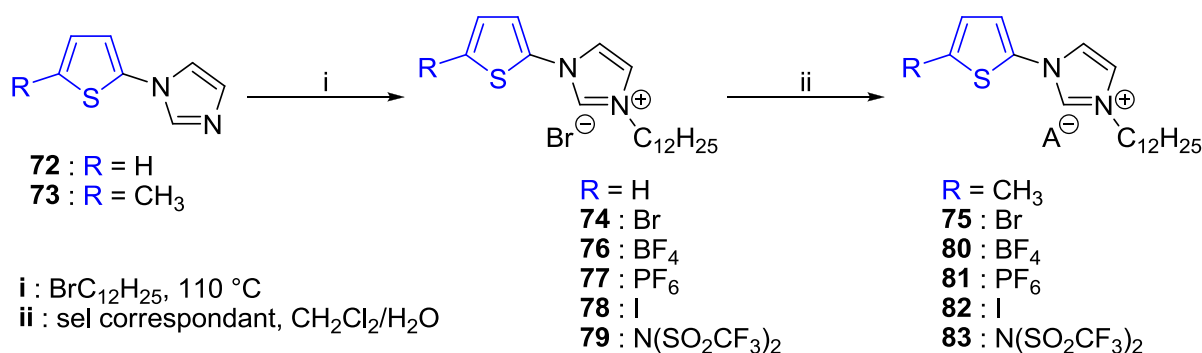


Schéma 2 : Synthèse des composés **74** à **83**.

Tous les imidazolium synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie RMN (¹H, ¹³C{¹H}), IR, UV/Visible et analyse élémentaire (C, H, N). Le tableau 2 regroupe le rendement des synthèses, le déplacement chimique de l'hydrogène N-CH-N de l'imidazolium ainsi que les bandes de vibration caractéristiques des anions tétrafluoroborate, hexafluoroborate et bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure. Comme pour tous les imidazolium synthétisés, le déplacement chimique de l'hydrogène de l'imidazolium, porté par le carbone lié aux deux atomes d'azote, varie fortement selon l'anion. La spectroscopie IR permet d'observer une bande de vibration caractéristique entre 1025 et 1047 cm⁻¹ pour les composés comportant un anion tétrafluoroborate et au alentour de 856 cm⁻¹ pour ceux comportant un anion hexafluoroborate. L'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure présente une bande de vibration à 1139 cm⁻¹ et une autre à 1351 cm⁻¹.

Composé	Rendement	Déplacement (δ, en ppm / anion)	Bande IR ^a
74	97 %	11,42 / Br ⁻	
76	46 %	9,34 / BF ₄ ⁻	1025 cm ⁻¹
77	53 %	8,94 / PF ₆ ⁻	856 cm ⁻¹
78	34 %	10,86 / I ⁻	
79	82 %	9,17 / (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	1351 cm ⁻¹ 1139 cm ⁻¹
75	99 %	11,32 / Br ⁻	
80	75 %	9,27 / BF ₄ ⁻	1047 cm ⁻¹
81	85 %	8,88 / PF ₆ ⁻	857 cm ⁻¹
82	87 %	10,75 / I ⁻	
83	86 %	9,09 / (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	*

^a bande de vibration caractéristique des anions BF₄⁻, PF₆⁻ et (CF₃SO₂)₂N⁻. * les valeurs n'ont pas pu être déterminées à partir du spectre IR enregistré.

Tableau 2 : N-alkylation et métathèse anionique des composés **74** à **83**.

Le tableau 3 regroupe les analyses de spectroscopie UV/Visible des imidazolium **74** à **83**. Les composés **74** et **76** à **79** présentent une seule bande d'absorption aux alentours de 240 nm qui semblent correspondre à des transitions électroniques π-π* du cœur aromatique. Les imidazolium **75** et **80** à **83** possèdent deux bandes d'absorption : la première entre 269 et 280 nm et la deuxième vers 240 nm attribuables à des transitions électroniques π-π* du cœur aromatique. Les iodures d'imidazolium (**78** et **82**) ont une bande supplémentaire entre 359 et 366 nm de faible intensité (avec

un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de $1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). De plus, l'intensité de leur bande d'absorption à 240 nm augmente sensiblement (avec un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de $19000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Composé	Bande UV/Visible ^a	
74	240 nm (8300)	
76	240 nm (7500)	
77	241 nm (7500)	
78	366 nm (1200)	239 nm (19400)
79	239 nm (7300)	
75	269 nm (7000)	240 nm (7500)
80	272 nm (6300)	240 nm (6500)
81	270 nm (6300)	239 nm (6700)
82	359 nm (1000)	280 nm (7800) 240 nm (18700)
83	272 nm (6000)	239 nm (6400)

^a bande d'absorption en UV/Visible : λ_{max} (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Tableau 3 : Spectroscopie UV/Visible des composés **74** à **83**.

2. Analyses thermiques

Des analyses thermogravimétriques nous ont permis de déterminer la stabilité thermique des imidazolium **74** à **83** (figure 1). Comme pour les autres séries de produits synthétisés, les sels comportant un anion bromure (**74** et **75**) ou iodure (**78** et **82**) ont une stabilité bien moindre (environ 210 °C) que les autres composés. Les produits comportant l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure (**79** et **83**) sont les plus stables thermiquement (environ 320 °C).

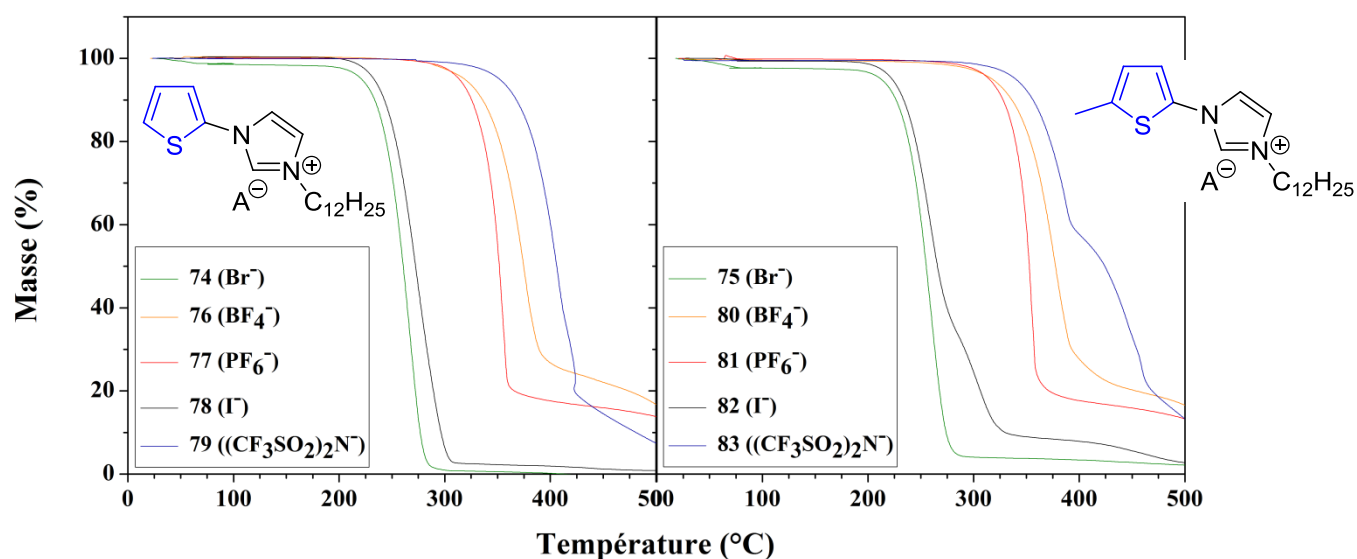


Figure 1 : Analyses thermogravimétriques des composés **74** à **83**. Note concernant l'axe des abscisses (température) : le 500 du graphique de gauche correspond au 0 du graphique de droite.

Une observation au POM de ces composés (**74** à **83**) n'a pas permis la mise en évidence des propriétés mésomorphes, corroborée par DSC (tableau 4) excepté pour l'imidazolium **78**. Avec une température de fusion inférieure à 100 °C, tous les composés de cette série sont des liquides ioniques ; certains sont mêmes liquides à température ambiante (**79**, **75**, **82** et **83**). Les températures de fusion des imidazolium **75**, **82** et **83** n'ont pas pu être déterminées (transition solide amorphe/liquide isotrope). La DSC révèle que l'iodure d'imidazolium **78** présente des propriétés mésomorphes. La première montée en température montre la fusion à 42 °C. La phase cristal liquide n'apparaît qu'après la fusion du composé, lors des refroidissements et des chauffages successifs suivants. Le thermogramme ne nous permet pas de déterminer la transition entre la phase solide et la phase cristal liquide. La transition entre la mésophase et la phase liquide isotrope se fait à une température de 23 °C. Dans le cas présent, nous avons affaire à une mésophase dite monotrope, qui n'apparaît qu'après le premier refroidissement.

Composé	Chauffage	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)	Refroidissement	T (°C)	H (kJ.mol ⁻¹)
74 , Br ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	41,9	2,90	vitrification : Tg = - 13,7 °C		
	Cr ₂ – Iso	53,6	17,71			
76 , BF ₄ ⁻	Cr – Iso	53,7	34,13	Iso – Cr	16,0	32,50
77 , PF ₆ ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	72,3	18,87	Iso – Cr ₂	70,5	*
	Cr ₂ – Iso	83,8	29,01	Cr ₂ – Cr ₁	63,8	17,77
78 , I ⁻	Cr – Iso	42,3	28,07	vitrification : Tg = - 17,1 °C		
	Sm – Iso **	23,4	0,25		24,6	0,21
79 , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	- 40,0	5,44	Iso – Cr ₂	- 38,4	11,45
	Cr ₂ – Iso	1,7	26,69	Cr ₂ – Cr ₁	- 44,1	8,17
75 , Br ⁻	liquide à TA			vitrification : Tg = - 30,2 °C		
80 , BF ₄ ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	- 13,4	12,98	Iso – Cr ₂	- 6,3	23,88
	Cr ₂ – Iso	24,2	26,42	Cr ₂ – Cr ₁		cristallisation partielle
81 , PF ₆ ⁻	Cr ₁ – Cr ₂	59,8	7,04	Iso – Cr ₁	31,3	35,34
	Cr ₂ – Iso	67,2	27,64			
82 , I ⁻	liquide à TA			vitrification : Tg = - 25,2 °C		
83 , (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	liquide à TA			Iso – Cr	- 5,9	27,11

Légende : Cr : Cristal ; Cr₁ : cristal 1 ; Cr₂ : cristal 2 ; Iso : liquide isotrope ; T : température ; H : enthalpie ; Tg : transition vitreuse ; Sm : smectique ; TA : température ambiante. * : cristallisation brusque (la détermination de l'enthalpie n'est pas possible). ** : détectée lors des 2^{ème} et 3^{ème} montées/descentes en température.

Tableau 4 : Enthalpies et températures de transition des composés **74** à **83**.

3. Propriétés mésomorphes

Le caractère mésomorphe de l'imidazolium **78** a été confirmé par un cliché de DRX de la mésophase réalisé à 15 °C (figure 2) qui révèle que nous avons une phase cristal liquide de type smectique. Le pic de diffraction aux petits angles permet de déterminer l'épaisseur de la couche smectique.

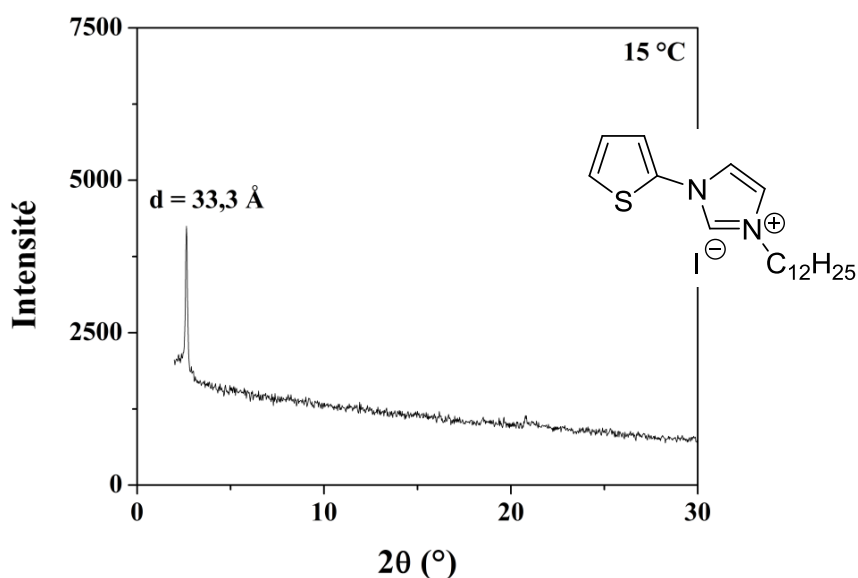


Figure 2 : Cliché de DRX du composé **78** enregistré à l'état cristallin (T = 15 °C).

Le couplage de type Ullmann nous a permis de synthétiser des sels d'imidazolium contenant une unité thiophène (avec ou sans groupement méthyle) dans le but d'obtenir des matériaux pouvant avoir des propriétés de conduction.

III. Imidazolium comportant une unité pyridinium

Cette dernière partie de mes travaux de thèse ont consisté à préparer des matériaux combinant des propriétés d'auto-organisation avec des propriétés d'oxydo-réductions. Nous avons donc incorporé une unité pyridine dans nos molécules dans le but d'obtenir des analogues aux viologènes^[24, 25]. Les viologènes sont des molécules pouvant être oxydées ou réduites de manière réversible. Ces changements d'état d'oxydation peuvent induire un changement de couleur. Afin de préparer des composés analogues, nous avons donc réalisé un couplage entre la 4-bromopyridine et l'imidazole en présence d'une base et de Cu(II)-NaY.

La 4-bromopyridine n'étant pas commerciale, nous avons utilisé le chlorure de 4-bromopyridinium comme produit de départ que nous avons fait directement réagir avec l'imidazole. Cependant, il ne nous a pas été possible d'obtenir le produit désiré (**84**) de cette façon. Nous avons donc déprotoné le chlorure de 4-bromopyridinium en milieu basique (carbonate de sodium) afin d'obtenir la 4-bromopyridine qui réagit avec l'imidazole pour donner le composé **84** avec un rendement de 27 % (schéma 3).

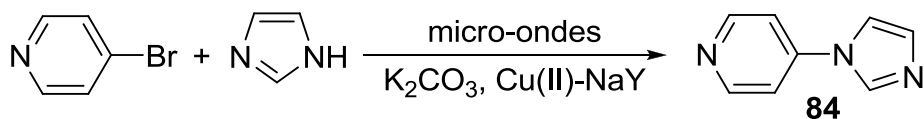


Schéma 3 : Synthèse du composé **84** par couplage de type Ullmann.

Le dérivé imidazole (**84**) a ensuite été dialkylé, sans solvant, en présence de 1-bromododécane en chauffant à 135 °C afin d'obtenir l'imidazolium correspondant (**85**) (schéma 4). Comme pour les autres alkylations faites, le milieu réactionnel a tendance à prendre en masse lors de la synthèse du composé **85**. L'anion bromure a également été échangé par métathèse anionique en utilisant le sel de lithium ou de potassium de l'anion désiré pour obtenir les imidazolium correspondants **86** et **87**.

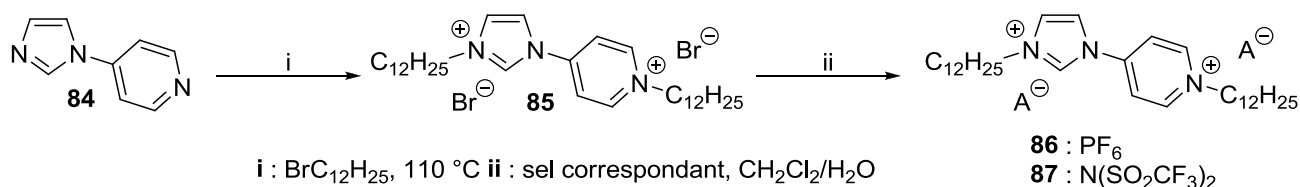


Schéma 4 : Synthèse des composés **85** à **87**.

Le tableau 5 regroupe les rendements des synthèses des composés **85** à **87** ainsi que le déplacement chimique de l'hydrogène N-CH-N de l'imidazolium qui a une forte dépendance vis-à-vis de l'anion.

Composé	Rendement	Déplacement (δ , en ppm / anion)
85	50 %	10,43 / Br^-
86	95 %	10,16 / PF_6^-
87	96 %	9,63 / $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$

Tableau 5 : N-alkylation et métathèse anionique des composés **85** à **87**.

Des résultats préliminaires montreraient que l'oxydation ou la réduction des composés **86** et **87** n'est pas réversible.

IV. Conclusion

Bien qu'il s'agisse d'un travail exploratoire, dans le but d'obtenir des matériaux pour des applications éventuelles en électronique organique, notre méthodologie de couplage nous a permis de synthétiser des imidazolium comportant une unité thiophène. Ces composés ont été entièrement caractérisés, et ce sont tous des liquides ioniques sauf le composé **78** qui présente une mésophase smectique. Pour compléter cette étude, il serait nécessaire de réaliser des mesures de conduction. La deuxième partie, portant sur des sels d'imidazolium avec un pyridinium est également de type exploratoire. Les composés ont été synthétisés avec succès mais demandent une étude plus poussée afin de les caractériser entièrement et vérifier s'ils sont oxydables et réductibles de manière réversible.

V. Références bibliographiques

- [1] : C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 99-117. doi : 10.1002/1521-4095(20020116)14:2<99::AID-ADMA99>3.0.CO;2-9
- [2] : H. S. Byun, Y.-X. Xu, C. K. Song, *Thin Solid Films*, **2005**, 493, 278-281. doi : 10.1016/j.tsf.2005.07.200
- [3] : T. X. Zhou, T. Ngo, J. J. Brown, M. Shtein, S. R. Forrest, *App. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 021107. doi : 10.1063/1.1849841
- [4] : M. Kitamura, T. Imada, Y. Arakawa, *App. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 3410-3412. doi : 10.1063/1.1620676
- [5] : H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Synth. Met.*, **1999**, 102, 857-860. doi : 10.1016/S0379-6779(98)00365-8
- [6] : Z. L. Li, S. C. Yang, H. F. Meng, Y. S. Chen, Y. Z. Yang, C. H. Liu, S. F. Horng, C. S. Hsu, L. C. Chen, J. P. Hu, R. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 3558-3560. doi : 10.1063/1.1728301
- [7] : C. W. Tang, *App. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183-185. doi : 10.1063/1.96937
- [8] : G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature Materials*, **2005**, 4, 864-868. doi : 10.1038/nmat1500
- [9] : B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 470-482. doi : 10.1021/cm102189g
- [10] : Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Nature Materials*, **2012**, 11, 44-48. doi : 10.1038/nmat3160
- [11] : T. S. van der Poll, J. A. Love, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 3646-3649. doi : 10.1002/adma.201201127
- [12] : Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 42, 4245-4272. doi : 10.1039/c2cs15313k
- [13] : R. Wang, T. Okajima, F. Kitamura, T. Ohsaka, *Electroanalysis*, **2004**, 66-72, 16. doi : 10.1002/elan.200302919
- [14] : M. C. Buzzeo, C. Hardacre, R. G. Compton, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 4583-4588. doi : 10.1021/ac040042w
- [15] : D. Giovanelli, M. C. Buzzeo, N. S. Lawrence, C. Hardacre, K. R. Seddon, R.G. Compton, *Talanta*, **2004**, 62, 904-911. doi : 10.1016/j.talanta.2003.10.015
- [16] : Y. Liu, M. Wang, J. Li, Z. Li, P. He, H. Liu, J. Li, *Chem. Commun.*, **2005**, 1778-1780. doi : 10.1039/B417680D

- [17] : C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1013-1015. doi : 10.1021/ja00471a081
- [18] : S. Yazaki, M. Funahashi, J. Kagimoto, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 7702-7708. doi : 10.1021/ja101366x
- [19] : M. Yoshio, T. Ichikawa, H. Shimura, T. Kagata, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, 80, 1836-1841. doi : 10.1246/bcsj.80.1836
- [20] : T. Kato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7847-7848. doi : 10.1002/anie.201000707
- [21] : J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 711-738. doi : 10.1021/cr00012a009
- [22] : M. C. Petty, *Molecular Electronics: from principles to practice*, Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications, **2008**.
- [23] : P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquid in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- [24] : E. L. Clennan, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 477-492. doi : 10.1016/j.ccr.2004.01.001
- [25] : W. W. Porter III, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16559-16566. doi : 10.1021/ja053084q

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons synthétisé des nouveaux matériaux ioniques possédant un cœur rigide étendu. La base architecturale choisie est l'imidazolium sur lequel nous avons greffé des aromatiques homo- ou hétérocycliques fonctionnalisés afin de promouvoir des propriétés particulières : mésomorphisme, luminescence, conduction,

La première partie de cette thèse décrit le développement d'une méthodologie relativement simple et facile à mettre en œuvre, adaptée aux sciences des matériaux. Nous avons opté pour un couplage de type Ullmann (couplage carbone-azote entre un halogénure d'aryle et l'imidazole) nécessitant uniquement la présence d'une base et d'une zéolite supportant du cuivre (II), évitant ainsi l'emploi d'atmosphère inerte, de ligands et de solvant. Initialement de 72 heures, le temps de réaction a été ramené à moins de 3 heures en utilisant un four à micro-ondes. L'étude effectuée révèle que la présence d'un solvant inhibe notre réaction. Cette approche nous a permis de synthétiser des sels d'imidazolium présentant une mésophase smectique A. Ces propriétés cristal liquide ont été étudiées en fonction de l'anion (stabilité de la mésophase, températures de transition, épaisseur des couches). Une suite évidente de ces travaux serait de faire varier la longueur de la chaîne alkyle pour étudier son influence sur les propriétés de ces matériaux. De même, les composés (**17**, **26** et **27**) comportent un groupement nitro qui pourrait être réduit en amine. Cette amine servirait d'accroche pour introduire d'autres groupes (avec des propriétés biologiques, par exemple). Outre la simplicité de cette stratégie de synthèse, il semble qu'elle soit universelle et ouvre des perspectives d'étendre ce couplage à un grand nombre d'aromatiques.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés aux couplages d'aromatiques homo- et hétérocycliques possédant des propriétés de luminescence. Dans cette optique, nous avons incorporé des chromophores (naphtalène, fluorène, méthylcarbazole, anthracène) dans nos imidazolium par couplage de type Ullmann dans le but de préparer des composés pouvant présenter des applications en détection et discrimination de rayonnements ionisants. Les mesures préliminaires de détection effectuées sur nos composés comportant un fluorène mettent en évidence leurs propriétés de discrimination des rayonnements neutrons/gamma. Afin d'obtenir des matériaux faciles à mettre en forme, nous avons cherché à diminuer les températures de fusion en jouant sur la longueur de la chaîne alkyle, mais sans succès pour le moment. Nous envisageons de tester les autres familles de chromophores synthétisés, de faire varier la longueur de cette chaîne aliphatique (plus longue ou plus courte) pour diminuer les températures et d'incorporer d'autres chromophores (tétracène, pyrène, ...). En discrimination, la transparence du scintillateur est un paramètre important car celle-ci est basée sur la mesure des luminescences des matériaux : plus il sera transparent, meilleur sera sa réponse en détection. Ce paramètre reste à ajuster pour ce type de matériaux. Toutefois, l'ingénierie cristalline (four à miroir, ...) ou les techniques de fusion de zone devraient permettre d'obtenir la transparence de nos composés.

Dans la dernière partie, nous avons présenté des matériaux pour des applications en électronique organique (conduction, détection, ...). Nous avons donc couplé des thiophènes avec l'imidazole. Ils ont entièrement été caractérisés et seul l'un d'eux possède des propriétés mésomorphes. Des mesures sont actuellement en cours pour connaître leur potentiel dans des dispositifs, par exemple de type diode électroluminescente. Enfin nous avons tenté de préparer des analogues aux viologènes en introduisant un pyridinium au sein de nos imidazolium mais de plus amples investigations doivent être réalisées pour les caractériser et mettre en avant leurs éventuelles propriétés électroniques.

Au cours de cette thèse, un grand nombre de composés ont été synthétisés à fort potentiel d'applications. Au final, peu d'entre eux présentent des propriétés cristal liquide. Toutefois, d'après l'expérience acquise au laboratoire, la fonctionnalisation de ces molécules par des groupements du type (mono-, bi-, tri-)dodécyl-benzyl devrait permettre l'émergence des propriétés mésomorphes.

Partie expérimentale

All reagents and solvents were purchased from commercial suppliers and used without further purification unless otherwise specified.

Microwave syntheses were performed with a microwave synthesis reactor Monowave 300 (Anton Paar).

Chromatography was carried out with Merck silica gel 60 (40-63 μm) and Merck aluminium oxide 90 standardized. Flash chromatographies were carried out with CombiFlash Companion (Teledyne ISCO, Serlabo Technologies). Analytical TLC was performed with Merck silica gel 60 F254 aluminium sheets.

^1H NMR and ^{13}C NMR (300 MHz and 75 MHz respectively) spectra were recorded with a Bruker Avance 300 spectrometer at 25 °C. Chemical shifts, δ , are reported in ppm using TMS as internal standard, spin-spin coupling constants, J , are given in Hz and the abbreviations s, broad s, d, dd, t, broad t, qua, qui, m, broad m were used to denote respectively the multiplicity of signals: singlet, broad singlet, doublet, doublet of doublets triplet, broad triplet, quadruplet, quintuplet, multiplet, broad multiplet.

Infrared spectra were recorded (KBr pastille) with a spectrophotometer IR Digital FTS 3000. Frequencies, ν_{max} , are given in cm^{-1} .

UV/Vis spectra were recorded with a spectrophotometer U-3000. Wavelengths, λ_{max} , are given in nm and the molar absorption coefficient, ϵ , in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Luminescence spectra were recorded with a Photon Technology International spectrophotometer (Motor Driver 5020, Lamp Power Supply 220B, Photomultiplier Detection System 814, Felix software).

Elemental analyses were performed by the analytical service at the Institut Charles Sadron and by the analytical service at the Université de Strasbourg (Strasbourg, France).

The optical structures of mesophases were studied with a Leitz polarizing microscope equipped with a Mettler FP80 hot stage and an FP80 central processor.

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

The transition temperatures and enthalpies were measured by differential scanning calorimetry with a DSC Q1000 from TA Instruments at different temperature rates (5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) on heating and cooling. The device was calibrated with indium (156.6 $^{\circ}\text{C}$, 28.4 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) and gallium (29.8 $^{\circ}\text{C}$) as the standards.

X-ray diffraction pattern of powder samples in Lindeman capillaries or sealed cells were measured in transmission by using a focussed $\text{CuK}_{\alpha 1}$ linear beam, temperature control being within 0.03 $^{\circ}\text{C}$ and acquisition being conducted with an Inel CS120 curved counter.

I. Procedures for the preparation of compounds 2 to 7.

1-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-imidazole (2).

1-dodecyloxy-4-iodobenzene **1** (0.533 g, 1.37 mmol), imidazole (0.115 g, 1.69 mmol), K_2CO_3 (0.288 g, 1.51 mmol) and $Cu(II)-NaY$ (0.148 g) were heated in sealed tube to 180 °C for 72 hours. The reaction mixture was resumed with dichloromethane, filtered to remove the catalyst and the filtrate was purified by column chromatography (silica gel, ethyl acetate) to afford **2** (0.378 g, 84%). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.48 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.27 (broad s, 16H, CH_2 aliphatic chain), 1.42-1.49 (m, 2H, $O-CH_2-CH_2-CH_2$), 1.80 (qui, 2H, J = 6.57 Hz, $O-CH_2-CH_2$), 3.98 (t, 2H, J = 6.57 Hz, $O-CH_2$), 6.96 and 7.27 (AA' and BB', 2*2H, J = 8.97 Hz, CH phenyl), 7.17-7.19 (m, 2H, N-CH-CH-N), 7.75 (broad s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.03 (CH_3 aliphatic), 22.61, 25.94, 29.13, 29.27, 29.30, 29.50, 29.52, 29.57, 29.59, 31.84 (CH_2 aliphatic), 68.40 ($O-CH_2$), 115.39 (CH phenyl), 118.67 (CH imidazolium), 123.09 (CH phenyl), 129.97 (CH imidazolium), 130.47 (N-C phenyl), 135.79 (CH imidazolium), 158.48 (C-O- CH_2 phenyl). ν_{max}/cm^{-1} 3118 (C-H aromatic), 2921 and 2851 (C-H aliphatic), 1520 (C=C aromatic), 1243 (C-O aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 241 nm (15000). Elemental analysis for $C_{21}H_{32}N_2O$, Calcd: C, 76.78; H, 9.82; N, 8.53%. Found: C, 76.96; H, 10.58; N, 8.57%.

1-(4-(dodecyloxy)phenyl)-3-methyl-2H-imidazol-3-ium iodide (3).

A mixture of **2** (1.069 g, 3.25 mmol) and iodomethane (2 mL, 31.80 mmol) was stirred in a sealed tube for 54 hours and was heated to 40 °C for 10 minutes. Diethyl ether was added and the reaction mixture was filtered and the solid was washed with diethyl ether. Crystallization with dichloromethane and diethyl ether gave **3** (1.318 g, 89%). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.28 (broad s, 16H, CH_2 aliphatic chain), 1.41-1.48 (m, 2H, $O-CH_2-CH_2-CH_2$), 1.81 (qui, 2H, J = 6.57 Hz, $O-CH_2-CH_2$), 3.99 (t, 2H, J = 6.57 Hz, $O-CH_2$), 4.27 (s, 3H, N- CH_3), 7.04 and 7.66 (AA' and BB', 2*2H, J = 9.06 Hz, CH phenyl), 7.46-7.48 (m, 2H, N-CH-CH-N), 10.45 (broad s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.01 (CH_3 aliphatic), 22.58, 25.89, 29.00, 29.25, 29.29, 29.48, 29.51, 29.54, 29.57, 31.82 (CH_2 aliphatic), 37.57 (N- CH_3), 68.65 ($O-CH_2$), 115.99 (CH phenyl), 121.03 (CH imidazolium), 123.65 (CH phenyl), 124.42 (CH imidazolium), 127.05 (N-C phenyl), 135.49 (CH imidazolium), 160.47 (C-O- CH_2 phenyl). ν_{max}/cm^{-1} 3131 (C-H aromatic), 2921 and 2851 (C-H aliphatic), 1514 (C=C aromatic), 1251 (C-O aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 240 nm (24000). Elemental analysis for $C_{22}H_{35}IN_2O \cdot 0.25H_2O$, Calcd: C, 55.64; H, 7.53; N, 5.90 %. Found: C, 55.78; H, 7.48; N, 5.34 %.

General procedure for metathesis in water – anion exchange.

A mixture of imidazolium bromide dissolved in dichloromethane and a mixture of the corresponding salts dissolved in water were stirred together for 48 hours. The organic layer was separated off, the aqueous layer was washed with dichloromethane. The organic layers were collected and dried over calcium chloride. The corresponding imidazolium salt was purified by flash chromatography (silica gel, dichloromethane to dichloromethane/methanol: 95/5) and by crystallization (dichloromethane/diethyl ether) to afford product.

1-(4-(dodecyloxy)phenyl)-3-methyl-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (4).

Following the general procedure using **3** (0.797 g, 1.69 mmol) and sodium tetrafluoroborate (0.511 g, 4.56 mmol) provided **4** with a yield of 72 % (0.525 g, 1.22 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, 3H, J = 6.3 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.28 (broad s, 16H, CH_2 aliphatic chain), 1.41-1.46 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.80 (qui, 2H, J = 6.57 Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 3.98 (t, 2H, J = 6.33 Hz, $\text{O}-\text{CH}_2$), 4.11 (s, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 7.02 and 7.53 (AA' and BB', 2*2H, J = 9.03 Hz, CH phenyl), 7.48 (broad s, 2H, $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}-\text{N}$), 9.37 (broad s, 1H, $\text{N}-\text{CH}-\text{N}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.07 (CH_3 aliphatic), 22.65, 25.95, 29.08, 29.32, 29.37, 29.55, 29.59, 29.61, 29.64, 31.89 (CH_2 aliphatic), 36.81 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 68.65 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 115.96 (CH phenyl), 121.34 (CH imidazolium), 123.59 (CH phenyl), 124.50 (CH imidazolium), 127.24 ($\text{N}-\text{C}$ phenyl), 134.97 (CH imidazolium), 160.47 ($\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$ phenyl). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2917 and 2849 (C-H aliphatic), 1514 (C=C aromatic), 1249 (C-O aromatic), 1024 (BF_4^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 255 nm (10500). Elemental analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C 59.53, H 8.29, N 6.31 %. Found: C 59.74, H 8.02, N 6.20 %.

1-(4-(dodecyloxy)phenyl)-3-methyl-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (5).

Following the general procedure using **3** (0.695 g, 1.48 mmol) and potassium hexafluoroborate (0.518 g, 2.18 mmol) provided **5** with a yield of 84 % (0.607 g, 1.24 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.84 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.28 (broad s, 16H, CH_2 aliphatic chain), 1.41-1.46 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.80 (qui, 2H, J = 6.57 Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 3.98 (t, 2H, J = 6.60 Hz, $\text{O}-\text{CH}_2$), 4.07 (s, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 7.02 and 7.48 (AA' and BB', 2*2H, J = 8.79 Hz, CH phenyl), 7.44 (broad s, 2H, $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}-\text{N}$), 9.10 (broad s, 1H, $\text{N}-\text{CH}-\text{N}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.06 (CH_3 aliphatic), 22.65, 25.95, 29.08, 29.32, 29.37, 29.55, 29.59, 29.61, 29.64, 31.89 (CH_2 aliphatic), 36.81 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 68.65 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 115.91 (CH phenyl), 121.60 (CH imidazolium), 123.70 (CH phenyl), 124.33 (CH imidazolium), 127.21 ($\text{N}-\text{C}$ phenyl), 134.42 (CH imidazolium), 160.51 ($\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$ phenyl). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 2921 and 2850 (C-H aliphatic), 1516 (C=C aromatic), 1255 (C-O aromatic), 826 cm^{-1} (PF_6^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 249 nm (11700). Elemental analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{N}_2\text{OP}\cdot 0.14\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C 53.81, H 7.24, N 5.70 %. Found: C 53.77, H 7.31, N 5.51 %.

1-(4-(dodecyloxy)phenyl)-3-methyl-2H-imidazol-3-ium trifluoromethanesulfonate (6).

Following the general procedure using **3** (0.730 g, 1.55 mmol) and sodium trifluoromethanesulfonate (0.616 g, 3.51 mmol) provided **6** with a yield of 46 % (0.349 g, 0.71 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.84 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.28 (broad s, 16H, CH_2 aliphatic chain), 1.41-1.46 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.80 (qui, 2H, J = 6.60 Hz, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 3.99 (t, 2H, J = 6.63 Hz, $\text{O}-\text{CH}_2$), 4.10 (s, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 7.02 and 7.51 (AA' and BB', 2*2H, J = 8.76 Hz, CH phenyl), 7.49 (broad s, 2H, $\text{N}-\text{CH}-\text{CH}-\text{N}$), 9.41 (broad s, 1H, $\text{N}-\text{CH}-\text{N}$). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.96 (CH_3 aliphatic), 22.54, 25.85, 28.97, 29.21, 29.26, 29.44, 29.48, 29.51, 29.53, 31.78 (CH_2 aliphatic), 36.52 ($\text{N}-\text{CH}_3$), 68.54 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 115.84 (CH phenyl), 120.49 (qua, J = 318.18 Hz, CF_3SO_3^-), 121.36 (CH imidazolium), 123.33 (CH phenyl), 124.44 (CH imidazolium), 127.15 ($\text{N}-\text{C}$ phenyl), 134.95 (CH imidazolium), 160.36 ($\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$ phenyl). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3119 (C-H aromatic), 2915 and 2849 (C-H aliphatic), 1520 (C=C aromatic), 1269 and 1028 (CF_3SO_3^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 256 nm (10100). Elemental analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, Calcd: C 56.08, H 7.16, N 6.59 %. Found: C 55.84, H 6.86, N 5.40 %.

1-(4-(dodecyloxy)phenyl)-3-methyl-2*H*-imidazol-3-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (7).

Following the general procedure using **3** (0.101 g, 0.21 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.145 g, 0.51 mmol) provided **7** with a yield of 90 % (0.121 g, 0.19 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.84 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.28 (broad s, 16H, CH₂ aliphatic chain), 1.42-1.52 (m, 2H, O-CH₂-CH₂-CH₂), 1.82 (qui, 2H, J = 6.87 Hz, O-CH₂-CH₂), 4.01 (t, 2H, J = 6.57 Hz, O-CH₂), 4.07 (s, 3H, N-CH₃), 7.05 (d, 2H, J = 8.79 Hz, CH phenyl), 7.43-7.49 (m, 4H, CH phenyl and N-CH-CH-N), 8.98 (broad s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.06 (CH₃ aliphatic), 22.65, 25.94, 29.05, 29.31, 29.34, 29.53, 29.57, 29.60, 29.63, 31.89 (CH₂ aliphatic), 36.69 (N-CH₃), 68.70 (O-CH₂), 116.04 (CH phenyl), 119.77 (qua, J = 319.29 Hz, CF₃SO₃⁻), 121.89 (CH imidazolium), 123.77 (CH phenyl), 124.31 (CH imidazolium), 126.99 (N-C phenyl), 134.67 (CH imidazolium), 160.78 (C-O-CH₂ phenyl). ν_{max}/cm⁻¹ 2918 and 2850 (C-H aliphatic), 1517 (C=C aromatic), 1358 cm⁻¹ and 1183 ((CF₃SO₂)₂N⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 255 nm (11100). Elemental analysis for C₂₄H₃₅F₆N₃O₅S₂·0.5H₂O, Calcd: C 45.56, H 5.74, N 6.64 %. Found: C 45.52, H 5.66, N 6.58 %.

II. Procedures for the preparation of compounds 8 to 27.

General procedure for Ullmann type-coupling (C-N bond formation).

A mixture of aryl halide, imidazole, potassium carbonate and Cu(II)-NaY was heated with a microwave oven for 140 minutes in sealed vessel. The reaction mixture was resumed with dichloromethane, filtered to remove the catalyst and the filtrate was purified by flash chromatography (silica gel, ethyl acetate/cyclohexane: 30/70) or by column chromatography (silica gel, ethyl acetate) to afford product.

1-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2*H*-imidazole (8).

Following the general procedure using 1-dodecyloxy-4-iodobenzene (0.499 g, 1.28 mmol), imidazole (0.189 g, 2.78 mmol), potassium carbonate (0.250 g, 1.81 mmol) and Cu(II)-NaY (0.183 g) at 180 °C provided **8** with a yield of 84 % (0.359 g, 1.09 mmol).

Imidazole 8 is the same compound as imidazole 2. The difference is the heating: sand bath for imidazole 2 and microwave oven for imidazole 8. The characterization of imidazole 2 and 8 shows similar results.

1-phenyl-2*H*-imidazole (9).

Following the general procedure using bromobenzene (0.494 g, 3.15 mmol), imidazole (0.277 g, 4.07 mmol), potassium carbonate (0.538 g, 3.89 mmol) and Cu(II)-NaY (0.326 g) at 160 °C provided **9** with a yield of 54 % (0.245 g, 1.70 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.22 (t, 1H, J = 1.11 Hz, N-CH-CH-N), 7.29 (t, 1H, J = 1.35 Hz, N-CH-CH-N), 7.35-7.41 (m, 3H, CH phenyl), 7.46-7.53 (m, 2H, CH phenyl), 7.89 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 118.23 (CH imidazole), 121.49 (CH phenyl), 127.50 (CH imidazole), 129.86 (CH phenyl), 130.22 (CH imidazole), 135.52 (CH imidazole), 137.32 (N-C phenyl). ν_{max}/cm⁻¹ 3054 (C-H aromatic), 1509 (C=C aromatic). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε L.mol⁻¹.cm⁻¹) =

237 nm (9200). Elemental analysis for $C_9H_8N_{2.0.25}H_2O$, Calcd: C, 72.71; H, 5.76; N, 18.84 %. Found: C, 72.77; H, 5.72; N, 18.84 %.

1-*p*-tolyl-2*H*-imidazole (10).

Following the general procedure using 1-bromo-4-methylbenzene (2.489 g, 14.55 mmol), imidazole (1.392 g, 20.45 mmol), potassium carbonate (3.132 g, 22.66 mmol) and Cu(II)-NaY (1.766 g) at 180 °C provided **10** with a yield of 56 % (1.320 g, 8.34 mmol). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.17 (s, 3H, C- CH_3 phenyl), 6.97-7.10 (broad m, 6H, CH phenyl and N-CH-CH-N), 7.26 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.23 (C- CH_3 phenyl), 117.59 (CH imidazole), 120.57 (CH phenyl), 129.53 (CH imidazole), 129.68 (CH phenyl), 134.29 (C- CH_3 phenyl), 134.86 (CH aromatic), 136.65 (N-C phenyl). ν_{max}/cm^{-1} 3116 (C-H aromatic), 1522 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 240 nm (11100). Elemental analysis for $C_{10}H_{10}N_{2.0.08}H_2O$, Calcd: C, 75.24; H, 6.41; N, 17.55 %. Found: C, 75.18; H, 6.50; N, 17.40 %.

1-*m*-tolyl-2*H*-imidazole (11).

Following the general procedure using 1-bromo-3-methylbenzene (0.509 g, 2.98 mmol), imidazole (0.324 g, 4.76 mmol), potassium carbonate (0.569 g, 4.12 mmol) and Cu(II)-NaY (0.335 g) at 180 °C provided **11** with a yield of 69 % (0.327 g, 2.07 mmol). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.16 (s, 3H, C- CH_3 phenyl), 6.90-7.12 (broad m, 6H, CH phenyl and N-CH-CH-N), 7.62 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.59 (C- CH_3 phenyl), 117.42, 117.61, 121.18, 127.40, 128.90, 129.50, 134.76 (CH phenyl and imidazole), 136.52 (C- CH_3 phenyl), 139.23 (N-C phenyl). ν_{max}/cm^{-1} 3055 (C-H aromatic), 1503 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 240 nm (8800). Elemental analysis for $C_{10}H_{10}N_{2.0.45}H_2O$, Calcd: C, 72.22; H, 6.61; N, 16.84 %. Found: C, 71.94; H, 6.52; N, 17.21 %.

1-(4-nitrophenyl)-2*H*-imidazole (12).

Following the general procedure using 1-iodo-4-nitrobenzene (0.493 g, 1.98 mmol), imidazole (0.197 g, 2.89 mmol), potassium carbonate (0.384 g, 2.78 mmol) and Cu(II)-NaY (0.298 g) at 155 °C provided **12** with a yield of 54 % (0.204 g, 1.08 mmol). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.30 (broad s, 1H, N-CH-CH-N), 7.39 (t, 1H, J = 1.32 Hz, N-CH-CH-N), 7.60 and 8.40 (AA' and BB', 2*2H, J = 9.06 Hz, CH phenyl), 8.03 (broad s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 117.61 (CH imidazole), 121.02 (CH phenyl), 125.71 (CH phenyl), 131.63 (CH imidazole), 135.37 (CH imidazole), 141.93 (N-C phenyl), 146.27 (C- NO_2). ν_{max}/cm^{-1} 3103 (C-H aromatic), 1599 (C=C aromatic), 1510 and 1339 (NO_2). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 301 nm (11800), 227 nm (8900). Elemental analysis for $C_9H_7N_3O_2$, Calcd: C, 57.14; H, 3.73; N, 22.21 %. Found: C, 57.53; H, 3.72; N, 21.98 %.

General procedure for the formation of imidazolium.

A mixture of imidazole compound and 1-bromododecane was heated with a microwave oven for 140 minutes at 110 °C in sealed vessel. The corresponding imidazolium salt was purified by flash chromatography (silica gel, dichloromethane to dichloromethane/methanol: 95/5) or by column chromatography (silica gel, dichloromethane/methanol: 95/5) and by crystallization (dichloromethane/diethyl ether) to afford product.

3-dodecyl-1-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-imidazol-3-ium bromide (13).

Following the general procedure using **8** (0.706 g, 2.15 mmol) and 1-bromododecane (1.865 g, 7.48 mmol) provided **13** with a yield of 85 % (1.057 g, 1.83 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 6H, J = 6.06 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.38 (broad m, 36H, CH_2 aliphatic chain and $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.81 (qui, 2H, J = 6.60 Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.00 (qui, 2H, J = 7.14 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.00 (t, 2H, J = 6.60 Hz, O-CH_2), 4.59 (t, 2H, J = 7.14 Hz, N-CH_2), 7.06 and 7.69 (AA' and BB', 2*2H, J = 9.06 Hz, CH phenyl), 7.33 (s, 1H, N-CH-CH-N), 7.46 (s, 1H, N-CH-CH-N), 11.12 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.04 (C-CH_3 aliphatic), 22.61, 25.91, 26.24, 29.01, 29.25, 29.27, 29.31, 29.33, 29.46, 29.50, 29.54, 29.56, 29.59, 30.37, 31.84 (CH_2 aliphatic), 50.41 (N-CH_2), 68.60 (O-CH_2), 115.98 (CH phenyl), 120.63 (CH imidazolium), 122.46 (CH imidazolium), 123.23 (CH phenyl), 127.18 (N-C phenyl), 135.87 (CH imidazolium), 160.34 (C-O phenyl). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3050 (C-H aromatic), 2920 and 2849 (C-H aliphatic), 1514 (C=C aromatic), 1242 (C-O). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 254 nm (11500). Elemental analysis for $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{BrN}_2\text{O}$, Calcd: C, 68.61; H, 9.94; N, 4.85 %. Found: C, 68.60; H, 9.98; N, 4.87 %.

3-dodecyl-1-phenyl-2H-imidazol-3-ium bromide (14).

Following the general procedure using **9** (0.496 g, 3.44 mmol) and 1-bromododecane (1.538 g, 6.17 mmol) provided **14** with a yield of 85 % (1.151 g, 2.93 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (t, 3H, J = 7.14 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.14-1.31 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.96 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.54 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH_2), 7.43-7.55 (m, 3H, CH phenyl), 7.71 (s, 1H, N-CH-CH-N), 7.77-7.81 (m, 2H, CH phenyl), 7.87 (s, 1H, N-CH-CH-N), 10.95 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.97 (CH_3 aliphatic), 22.53, 26.18, 28.95, 29.19, 29.28, 29.40, 29.46, 30.31, 31.76 (CH_2 aliphatic), 50.42 (N-CH_2), 120.73 (CH imidazolium), 121.69 (CH phenyl), 123.05 (CH phenyl), 130.06 (CH phenyl), 130.45 (CH imidazolium), 134.38 (N-C phenyl), 135.77 (C-H imidazolium). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3054 (C-H aromatic), 2930 and 2856 (C-H aliphatic), 1550 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 229 nm (10500). Elemental analysis for $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{BrN}_2\cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 63.76; H, 8.47; N, 7.08 %. Found: C, 63.55; H, 8.29; N, 7.14 %.

3-dodecyl-1-*p*-tolyl-2H-imidazol-3-ium bromide (15).

Following the general procedure using **10** (0.620 g, 3.92 mmol) and 1-bromododecane (1.486 g, 5.96 mmol) provided **15** with a yield of 94 % (1.505 g, 3.69 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.53 (t, 3H, J = 6.84 Hz, CH_3 aliphatic chain), 0.90-1.02 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.67-1.69 (m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.05 (s, 3H, C- CH_3 phenyl), 4.27 (t, 2H, J = 7.14 Hz, N-CH_2), 6.97 and 7.43 (AA' and BB', 2*2H, J = 8.52 Hz, CH phenyl), 7.70 (t, 1H, J = 1.65 Hz, N-CH-CH-N), 7.78 (t, 1H, J = 1.92 Hz, N-CH-CH-N), 10.58 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.19 (CH_3 aliphatic), 20.21 (C- CH_3 phenyl), 21.72, 25.38, 28.18, 28.37, 28.51, 28.61, 28.65, 28.67, 29.60, 30.94 (CH_2 aliphatic), 49.41 (N-CH_2), 120.27 (CH imidazolium), 120.58 (CH phenyl), 122.79 (CH imidazolium), 129.98 (CH phenyl), 131.31 (C- CH_3 phenyl), 134.25 (CH imidazolium), 139.31 (N-C phenyl). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3049 (C-H aromatic), 2919 and 2852 (C-H aliphatic), 1566 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 240 nm (10300). Elemental analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{BrN}_2$, Calcd: C, 64.85; H, 8.66; N, 6.88 %. Found: C, 64.95; H, 8.95; N, 6.79 %.

3-dodecyl-1-*m*-tolyl-2*H*-imidazol-3-ium bromide (16).

Following the general procedure using **11** (0.631 g, 3.99 mmol) and 1-bromododecane (1.476 g, 5.92 mmol) provided **16** with a yield of 90 % (1.469 g, 3.61 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.50 (broad t, 3H, J = 6.87 Hz, CH_3 aliphatic chain), 0.87-0.99 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 1.66 (broad s, 2H, N- CH_2 - CH_2), 2.06 (s, 3H, C- CH_3 phenyl), 4.24 (broad t, 2H, J = 6.60 Hz, N- CH_2), 6.90 (d, 1H, J = 7.11 Hz, CH phenyl), 7.02 (t, 1H, J = 7.68 Hz, CH phenyl), 7.30 (d, 1H, J = 7.68 Hz, CH phenyl), 7.36 (s, 1H, CH phenyl), 7.69 (s, 1H, N-CH-CH-N), 7.76 (s, 1H, N-CH-CH-N), 10.54 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.15 (CH_3 aliphatic), 20.31 (C- CH_3 phenyl), 21.67, 35.31, 28.12, 28.32, 28.45, 28.55, 28.61, 29.55, 30.89 (CH_2 aliphatic), 49.39 (N- CH_2), 117.71, 120.21, 121.21, 122.81, 129.20, 129.76 (CH phenyl and imidazium), 133.49 (C- CH_3 phenyl), 134.27 (CH phenyl or imidazium), 139.95 (N-C phenyl). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3075 (C-H aromatic), 2851 (C-H aliphatic), 1557 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 231 nm (7900). Elemental analysis for, Calcd $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{BrN}_2$: C, 64.85; H, 8.66; N, 6.88%. Found: C, 64.85; H, 8.91; N, 6.70 %.

3-dodecyl-1-(4-nitrophenyl)-2*H*-imidazol-3-ium bromide (17).

Following the general procedure using **12** (0.556 g, 2.94 mmol) and 1-bromododecane (1.110 g, 4.46 mmol) provided **17** with a yield of 60 % (0.773 g, 1.76 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 (t, 3H, J = 7.14 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.24-1.37 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.03 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2 - CH_2), 4.56 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2), 7.66 (s, 1H, N-CH-CH-N), 8.20 (broad s, 1H, N-CH-CH-N), 8.30 and 8.42 (AA' and BB', 2*2H, J = 9.60 Hz, CH phenyl), 11.41 (broad s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.03 (CH_3 aliphatic), 22.59, 26.27, 28.97, 29.25, 29.33, 29.44, 29.52, 30.18, 31.82 (CH_2 aliphatic), 50.88 (N- CH_2), 121.07 (CH imidazolium), 122.99 (CH phenyl), 123.38 (CH imidazolium), 125.88 (CH phenyl), 136.59 (CH imidazolium), 138.70 (N-C phenyl), 148.09 (C- NO_2). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3050 (C-H aromatic), 2921 and 2851 (C-H aliphatic), 1599 (C=C aromatic), 1525 and 1342 (NO_2). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 268 nm (14100). Elemental analysis for $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{BrN}_3\text{O}_2$, Calcd: C, 57.53; H, 7.36; N, 9.58 %. Found: C, 57.29; H, 7.32; N, 9.65 %.

General procedure for metathesis in water – anion exchange.

A mixture of imidazolium bromide dissolved in dichloromethane and a mixture of the corresponding salt dissolved in water were stirred together for 48 hours. The organic layer was separated off, the aqueous layer was washed with dichloromethane. The organic layers were collected and dried over calcium chloride. The corresponding imidazolium salt was purified by flash chromatography (silica gel, dichloromethane to dichloromethane/methanol: 95/5) and by crystallization (dichloromethane/diethyl ether) to afford product.

3-dodecyl-1-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2*H*-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (18).

Following the general procedure using **13** (0.303 g, 0.52 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.279 g, 2.22 mmol) provided **18** with a yield of 60 % (0.183 g, 0.31 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.85-0.90 (m, 6H, CH_3 aliphatic chain), 1.23-1.45 (broad m, 36H, CH_2 aliphatic chain and O- CH_2 - CH_2 - CH_2 and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 1.78 (qui, 2H, J = 6.57 Hz, O- CH_2 - CH_2), 1.88-1.90 (m, 2H, N- CH_2 - CH_2), 3.96 (t, 2H, J = 6.57 Hz, O- CH_2), 4.31 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2), 6.99 (d, 2H, J = 9.06 Hz, CH phenyl), 7.51 (d, 3H, J = 8.76 Hz, CH phenyl and N-CH-CH-N), 7.59 (s, 1H, N-CH-CH-N), 9.10 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.05 (CH_3 aliphatic), 22.63, 25.94, 26.21, 28.97, 29.06, 29.30, 29.36, 29.49, 29.54, 29.57, 29.59, 29.62, 30.15, 31.86 (CH_2 aliphatic), 50.44 (N- CH_2), 68.60 (O- CH_2),

115.95 (CH phenyl), 121.51 (CH imidazolium), 122.99 (CH imidazolium), 123.39 (CH phenyl), 127.22 (N-C phenyl), 134.10 (CH imidazolium), 160.46 (C-O phenyl). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3082 (C-H aromatic), 2921 and 2852 (C-H aliphatic), 1516 (C=C aromatic), 1259 (C-O), 1068 (BF_4^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}$ ($\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 257 nm (10800). Elemental analysis for $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$, Calcd: C, 67.80; H, 9.83; N, 4.79 %. Found: C, 68.02; H, 10.59; N, 4.67 %.

3-dodecyl-1-(4-(dodecyloxy)phenyl)-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (19).

Following the general procedure using **13** (0.300 g, 0.52 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.257 g, 1.39 mmol) provided **19** with a yield of 95 % (0.316 g, 0.49 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.85-0.89 (m, 6H, CH_3 aliphatic chain), 1.24-1.44 (broad m, 38H, CH_2 aliphatic chain and $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ and $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.76-1.81 (m, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.90 (broad s, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 3.96 (t, 2H, J = 6.3 Hz, $\text{O}-\text{CH}_2$), 4.26 (broad s, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 7.00 (d, 2H, J = 8.79 Hz, CH phenyl), 7.45-7.56 (m, 4H, CH phenyl and N-CH-CH-N), 8.96 (broad s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.03 (CH_3 aliphatic), 22.62, 25.93, 26.14, 28.90, 29.05, 29.28, 29.30, 29.34, 29.46, 29.56, 29.59, 29.62, 30.02, 31.85 (CH_2 aliphatic), 50.47 (N- CH_2), 68.60 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 115.97 (CH phenyl), 121.75 (CH imidazolium), 122.99 (CH imidazolium), 123.46 (CH phenyl), 127.13 (N-C phenyl), 133.77 (CH imidazolium), 160.55 (C-O phenyl). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3118 (C-H aromatic), 2919 and 2852 (C-H aliphatic), 1516 (C=C aromatic), 1259 (C-O), 823 (PF_6^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}$ ($\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 255 nm (9900). Elemental analysis for $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{F}_6\text{N}_2\text{OP}$, Calcd: C, 61.06; H, 8.96; N, 4.32 %. Found: C, 61.04; H, 9.11; N, 4.35 %.

3-dodecyl-1-phenyl-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (20).

Following the general procedure using **14** (0.306 g, 0.78 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.340 g, 2.70 mmol) provided **20** with a yield of 57 % (0.177 g, 0.44 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 (t, 3H, J = 6.42 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.23-1.31 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.89-1.94 (broad m, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 4.33 (t, 2H, J = 7.41 Hz, $\text{N}-\text{CH}_2$), 7.48-7.64 (m, 6H, CH phenyl and N-CH-CH-N), 7.70 (t, 1H, J = 1.62 Hz, N-CH-CH-N), 9.21 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.04 (CH_3 aliphatic), 22.61, 26.19, 28.95, 29.27, 29.35, 29.48, 29.54, 29.55, 30.13, 31.84 (CH_2 aliphatic), 50.55 (N- CH_2), 121.36 (CH phenyl or imidazolium), 121.88 (CH phenyl), 123.32 (CH phenyl or imidazolium), 130.28 (CH phenyl or imidazolium), 130.51 (CH phenyl), 134.20 (CH phenyl or imidazolium), 134.45 (N-C phenyl). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3110 (CH aromatic), 2919 and 2852 (CH aliphatic), 1553 (C=C aromatic), 1027 (BF_4^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}$ ($\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 230 nm (8800). Elemental analysis for $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{N}_2$, Calcd: C, 63.01; H, 8.31; N, 7.00 %. Found: C, 63.08; H, 8.68; N, 6.73 %.

3-dodecyl-1-phenyl-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (21).

Following the general procedure using **14** (0.307 g, 0.78 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.349 g, 1.90 mmol) provided **21** with a yield of 81 % (0.291 g, 0.63 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 (t, 3H, J = 6.33 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.24-1.32 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.91 (broad s, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 4.27 (t, 2H, J = 7.41 Hz, $\text{N}-\text{CH}_2$), 7.50-7.54 (m, 6H, CH phenyl and N-CH-CH-N), 7.61 (broad s, 1H, N-CH-CH-N), 8.86 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.04 (CH_3 aliphatic), 22.62, 26.17, 28.90, 29.27, 29.31, 29.46, 29.55, 29.99, 31.84 (CH_2 aliphatic), 50.61 (N- CH_2), 121.54 (CH phenyl or imidazolium), 122.04 (CH phenyl), 123.26 (CH phenyl or imidazolium), 130.46 (CH phenyl or imidazolium), 130.54 (CH phenyl), 133.66 (CH phenyl or imidazolium), 134.38 (N-C phenyl). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3169 (CH aromatic), 2920 and 2852 (CH aliphatic), 1553

(C=C aromatic), 830 (PF₆⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 231 nm (8200). Elemental analysis for C₂₁H₃₃F₆N₂P, Calcd: C, 55.02; H, 7.26; N, 6.11 %. Found: C, 54.99; H, 7.10; N, 5.92 %.

3-dodecyl-1-*p*-tolyl-2*H*-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (22).

Following the general procedure using **15** (0.336 g, 0.82 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.740 g, 5.87 mmol) provided **22** with a yield of 80 % (0.274 g, 0.66 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, 3H, J = 6.84 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.22-1.30 (broad m, 18H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.91 (qui, 2H, J = 6.84 Hz, N-CH₂-CH₂), 2.37 (s, 3H, C-CH₃ phenyl), 4.32 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 7.30 and 7.49 (AA' and BB', 2*2H, J = 8.52 Hz, CH phenyl), 7.59 (t, 1H, J = 1.65 Hz, N-CH-CH-N), 7.69 (t, 1H, J = 1.65 Hz, N-CH-CH-N), 9.17 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.00 (CH₃ aliphatic), 20.96 (C-CH₃ phenyl), 22.57, 26.15, 28.93, 29.23, 29.32, 29.44, 29.51, 29.52, 30.13, 31.80 (CH₂ aliphatic), 50.42 (N-CH₂), 121.35 (CH imidazolium), 121.56 (CH phenyl), 123.26 (CH imidazolium), 130.91 (CH phenyl), 132.06 (C-CH₃ phenyl), 133.90 (CH imidazolium), 140.58 (N-C phenyl). ν_{max} /cm⁻¹ 3055 (C-H aromatic), 2930 and 2857 (CH aliphatic), 1551 (C=C aromatic), 1049 (BF₄⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 237 nm (10000). Elemental analysis for C₂₂H₃₅BF₄N₂, Calcd: C, 63.77; H, 8.51; N, 6.76 %. Found: C, 63.60; H, 8.73; N, 6.84 %.

3-dodecyl-1-*p*-tolyl-2*H*-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (23).

Following the general procedure using **15** (0.321 g, 0.79 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.933 g, 5.07 mmol) provided **23** with a yield of 91 % (0.337 g, 0.71 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, 3H, J = 6.84 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.23-1.32 (broad m, 18H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.91 (broad s, 2H, N-CH₂-CH₂), 2.38 (C-CH₃ phenyl), 4.27 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 7.32 and 7.44 (AA' and BB', 2*2H, J = 8.22 Hz, CH phenyl), 7.52 (s, 1H, N-CH-CH-N), 7.61 (s, 1H, N-CH-CH-N), 8.90 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.00 (CH₃ aliphatic), 20.96 (C-CH₃ phenyl), 22.58, 26.13, 28.87, 29.24, 29.29, 29.43, 29.51, 29.99, 31.81 (CH₂ aliphatic), 50.50 (N-CH₂), 121.53 (CH imidazolium), 121.72 (CH phenyl), 123.18 (CH imidazolium), 130.97 (CH phenyl), 131.98 (C-CH₃ phenyl), 133.55 (CH imidazolium), 140.81 (N-C phenyl). ν_{max} /cm⁻¹ 3166 (C-H aromatic), 2920 and 2852 (C-H aliphatic), 1559 (C=C aromatic), 809 (PF₆⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 237 nm (9400). Elemental analysis for C₂₂H₃₅F₆N₂P, Calcd: C, 55.92; H, 7.47; N, 5.93 %. Found: C, 56.06; H, 7.91; N, 5.83 %.

3-dodecyl-1-*m*-tolyl-2*H*-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (24).

Following the general procedure using **16** (0.336 g, 0.82 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.711 g, 5.64 mmol) provided **24** with a yield of 77 % (0.262 g, 0.63 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, 3H, J = 7.11 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.22-1.30 (broad m, 18H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.89-1.93 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 2.40 (s, 3H, C-CH₃ phenyl), 4.32 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 7.29-7.44 (m, 4H, CH phenyl), 7.60 (t, 2H, J = 1.92 Hz, N-CH-CH-N), 7.71 (t, 1H, J = 1.92 Hz, N-CH-CH-N), 9.19 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.01 (CH₃ aliphatic), 21.09 (C-CH₃ phenyl), 22.58, 26.13, 28.92, 29.23, 29.31, 29.44, 29.51, 30.12, 31.80 (CH₂ aliphatic), 50.45 (N-CH₂), 118.68, 121.32, 122.30, 123.31, 130.17, 130.94, 133.97 (CH phenyl and imidazolium), 134.33 (C-CH₃ phenyl), 141.08 (N-C phenyl). ν_{max} /cm⁻¹ 3055 (C-H aromatic), 2929 and 2856 (C-H aliphatic), 1554 (C=C aromatic), 1266 (C-N), 1050 (BF₄⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 231 nm (8600). Elemental analysis for C₂₂H₃₅BF₄N₂, Calcd: C, 63.77; H, 8.51; N, 6.76 %. Found: C, 63.73; H, 8.75; N, 6.83 %.

3-dodecyl-1-*m*-tolyl-2*H*-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (25).

Following the general procedure using **16** (0.355 g, 0.87 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.989 g, 5.37 mmol) provided **25** with a yield of 92 % (0.378 g, 0.80 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, 3H, J = 6.60 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.23-1.29 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.91 (broad s, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.40 (s, 3H, C-CH_3 phenyl), 4.28 (t, 2H, J = 7.38 Hz, N-CH_2), 7.29-7.42 (m, 4H, CH phenyl), 7.52 (s, 1H, N-CH-CH-N), 7.64 (s, 1H, N-CH-CH-N), 8.93 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.99 (CH_3 aliphatic), 21.02 (C-CH_3 phenyl), 22.57, 26.11, 28.85, 29.23, 29.27, 29.42, 29.51, 29.97, 31.80 (CH_2 aliphatic), 50.51 (N-CH_2), 118.75, 121.45, 122.44, 123.20, 130.18, 131.08, 133.60 (CH phenyl and imidazolium), 134.25 (C-CH_3 phenyl), 141.16 (N-C phenyl). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 2929 and 2857 (C-H aliphatic), 1552 (C=C aromatic), 846 (PF_6^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 231 nm (8400). Elemental analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$, Calcd: C, 55.92; H, 7.47; N, 5.93 %. Found: C, 55.75; H, 7.65; N, 6.02 %.

3-dodecyl-1-(4-nitrophenyl)-2*H*-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (26).

Following the general procedure using **17** (0.303 g, 0.69 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.384 g, 3.05 mmol) provided **26** with a yield of 50 % (0.153 g, 0.34 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.86 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.23-1.34 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.93-1.98 (broad m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.35 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH_2), 7.61 (t, 1H, J = 1.92 Hz, CH phenyl or N-CH-CH-N), 7.90-7.95 (m, 3H, CH phenyl and N-CH-CH-N), 8.32 (d, 2H, J = 9.03 Hz, CH phenyl), 9.33 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.04 (CH_3 aliphatic), 22.62, 26.24, 28.95, 29.27, 29.36, 29.49, 29.56, 29.93, 31.85 (CH_2 aliphatic), 50.92 (N-CH_2), 121.43 (CH imidazolium), 123.11 (CH phenyl), 123.74 (CH imidazolium), 125.82 (CH phenyl), 134.81 (CH imidazolium), 138.87 (N-C phenyl), 148.20 (C-NO_2 phenyl). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3120 (C-H aromatic), 2916 and 2851 (C-H aliphatic), 1555 (C=C aromatic), 1523 and 1341 (NO_2), 1021 (BF_4^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 264 nm (14700). Elemental analysis for $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{BF}_4\text{N}_3\text{O}_2$, Calcd: C, 56.64; H, 7.34; N, 9.44 %. Found: C, 56.71; H, 7.38; N, 9.40 %.

3-dodecyl-1-(4-nitrophenyl)-2*H*-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (27).

Following the general procedure using **17** (0.303 g, 0.69 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.335 g, 1.82 mmol) provided **27** with a yield of 95 % (0.332 g, 0.66 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (t, 3H, J = 6.57 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.22-1.33 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.93-1.95 (broad m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.29 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH_2), 7.57 (s, 1H, N-CH-CH-N), 7.82 (d, 3H, J = 9.03 Hz, CH phenyl and N-CH-CH-N), 8.29 (d, 2H, J = 9.06 Hz, CH phenyl), 8.99 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.91 (CH_3 aliphatic), 22.50, 26.09, 28.80, 29.17, 29.23, 29.38, 29.46, 29.63, 31.73 (CH_2 aliphatic), 50.80 (N-CH_2), 121.39 (CH imidazolium), 123.13 (CH phenyl), 123.65 (CH imidazolium), 125.64 (CH phenyl), 134.11 (CH imidazolium), 138.81 (N-C phenyl), 148.10 (C-NO_2 phenyl). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3123 (C-H aromatic), 2920 and 2852 (C-H aliphatic), 1557 (C=C aromatic), 1526 and 1354 (NO_2), 829 (PF_6^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 262 nm (14100). Elemental analysis for $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$, Calcd: C, 50.10; H, 6.41; N, 8.35 %. Found: C, 50.26; H, 6.56; N, 8.29 %.

III. Procedures for the preparation of compounds 28 to 71.

General procedure for Ullmann type-coupling (C-N bond formation).

A mixture of aryl halide, imidazole, potassium carbonate and Cu(II)-NaY was heated with a microwave oven at 180 °C for 140 minutes in sealed vessel. The reaction mixture was resumed with dichloromethane, filtered to remove the catalyst and the filtrate was purified by flash chromatography (silica gel, ethyl acetate/cyclohexane: 30/70) to afford product.

1-(naphthalen-1-yl)-2H-imidazole (28).

Following the general procedure using 1-bromonaphthalene (2.534 g, 12.24 mmol), imidazole (1.088 g, 15.98 mmol), potassium carbonate (1.902 g, 13.76 mmol) and Cu(II)-NaY (1.227 g) provided **28** with a yield of 67 % (1.584 g, 8.16 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.31 (s, 1H, CH naphthalene or imidazole), 7.34 (s, 1H, CH naphthalene or imidazole), 7.49 (d, 1H, J = 6.57 Hz, CH naphthalene or imidazole), 7.55-7.64 (m, 4H, CH naphthalene or imidazole), 7.92 (s, 1H, N-CH-N), 7.99 (t, 2H, J = 7.44 Hz, CH naphthalene or imidazole). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 121.61, 122.27, 123.59, 125.13, 126.91, 127.54, 128.25, 129.18 (CH naphthalene or imidazole), 129.49 (quaternary C), 129.53 (CH naphthalene or imidazole), 134.06, 134.16 (quaternary C), 138.34 (CH naphthalene or imidazole). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3056 (C-H aromatic), 1595 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 282 nm (7600), 231 nm (15900). Elemental analysis for $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 0.04\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 80.09; H, 5.21; N, 14.37 %. Found: C, 80.09; H, 5.33; N, 14.32 %.

1-(9H-fluoren-2-yl)-2H-imidazole (29).

Following the general procedure using 2-bromo-9H-fluorene (1.972 g, 8.05 mmol), imidazole (0.951 g, 13.97 mmol), potassium carbonate (1.496 g, 10.82 mmol) and Cu(II)-NaY (0.924 g) provided **29** with a yield of 62 % (1.151 g, 4.96 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.99 (s, 2H, CH_2 fluorene), 7.24 (s, 1H, CH fluorene or imidazole), 7.35-7.45 (m, 4H, CH fluorene or imidazole), 7.58-7.60 (m, 2H, CH fluorene or imidazole), 7.91-7.92 (m, 3H, CH fluorene or imidazole). NMR ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): δ = 36.87 (CH_2 fluorene), 118.31, 119.95, 120.33, 120.67, 125.01, 126.97, 127.12, 130.28 (CH fluorene or imidazole), 135.71 (quaternary C), 135.93 (fluorene or imidazole), 140.38, 141.07, 143.10, 144.83 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3051 (C-H aromatic), 1587 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 278 nm (24400). Elemental analysis for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 0.35\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 82.35; H, 5.23; N, 12.00 %. Found: C, 82.36; H, 5.57; N, 11.57 %.

1-(9-methyl-carbazol-3-yl)-2H-imidazole (30).

Following the general procedure using 3-bromo-9-methylcarbazole (0.647 g, 2.49 mmol), imidazole (0.349 g, 5.13 mmol), potassium carbonate (0.691 g, 5.00 mmol) and Cu(II)-NaY (0.324 g) provided **30** with a yield of 52 % (0.321 g, 1.30 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.92 (s, 3H, CH_3 carbazole), 7.25 (s, 1H, CH carbazole or imidazole), 7.30-7.37 (m, 2H, CH carbazole or imidazole), 7.45-7.59 (m, 4H, CH carbazole or imidazole), 7.91 (s, 1H, N-CH-N), 8.08-8.13 (m, 2H, CH carbazole or imidazole). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 29.12 (CH_3 carbazole), 108.79, 109.03, 113.90, 119.33, 120.07, 120.42 (CH carbazole or imidazole), 122.06, 123.17 (quaternary C), 126.57 (CH carbazole or imidazole),

129.55 (quaternary C), 129.90, 136.31 (CH carbazole or imidazole), 139.81, 141.64 (quaternary C). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3113 (C-H aromatic), 1503 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}$ ($\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 352 nm (3200), 340 nm (3300), 299 nm (13300), 270 nm (31600), 242 nm (38800). Elemental analysis for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_{3.0.12}\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 77.04; H, 5.35; N, 16.84 %. Found: C, 77.04; H, 5.50; N, 16.54 %.

1-(anthracen-9-yl)-2H-imidazole (31).

Following the general procedure using 9-bromoanthracene (0.506 g, 1.97 mmol), imidazole (0.328 g, 4.81 mmol), potassium carbonate (0.482 g, 3.49 mmol) and Cu(II)-NaY (0.286 g) provided **31** with a yield of 30 % (0.143 g, 0.59 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.30 (s, 1H, CH anthracene or imidazole), 7.44-7.57 (m, 7H, CH anthracene or imidazole), 7.83 (s, 1H, CH anthracene or imidazole), 8.10 and 8.12 (dd, 2H, J = 1.92 and 6.84 Hz, CH anthracene or imidazole), 8.63 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 122.29, 122.61, 125.79, 127.47, 128.25, 128.36 (CH anthracene or imidazole), 128.67 (quaternary C), 129.61 (CH anthracene or imidazole), 131.12 (quaternary C), 139.50 (CH anthracene or imidazole). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3053 (C-H aromatic), 2923 and 2851 (C-H aliphatic), 1487 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}$ ($\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 385 nm (8300), 366 nm (8300), 348 nm (5300), 332 nm (2500), 255 nm (168100). Elemental analysis for $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_{2.0.06}\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 83.21; H, 4.98; N, 11.42 %. Found: C, 83.22; H, 5.12; N, 11.24 %.

1. Imidazolium 32 to 51 with C_8 carbon chain.

General procedure for the formation of imidazolium.

A mixture of imidazole compound and 1-bromooctane was heated for 12 hours at 110 °C in a flask under a static vacuum or with a microwave oven for 140 minutes at 110 °C in sealed vessel. The corresponding imidazolium salt was purified by flash chromatography (silica gel, dichloromethane to dichloromethane/methanol: 95/5) to afford product.

1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium bromide (32).

Following the general procedure using **28** (2.676 g, 13.78 mmol) and 1-bromooctane (11.34 g, 58.70 mmol) provided **32** with a yield of 82 % (4.385 g, 11.32 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.60 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.30-1.46 (broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.07 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2 - CH_2), 4.79 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N- CH_2), 7.49-7.67 (m, 6H, CH naphthalene or imidazolium), 7.92 and 7.94 (dd, 1H, J = 1.08 and 7.41 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 8.01-8.11 (m, 2H, CH naphthalene or imidazolium), 10.69 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.72 (C- CH_3 aliphatic chain), 22.23, 25.93, 28.67, 28.71, 30.12, 31.33 (CH_2 aliphatic chain), 50.16 (N- CH_2), 120.34, 123.17, 123.87, 124.34, 124.94, 127.27 (CH naphthalene or imidazolium), 127.36 (quaternary C), 128.43, 128.50 (CH naphthalene or imidazolium), 130.32 (quaternary C), 131.19 (CH naphthalene or imidazolium), 133.79 (quaternary C), 137.27 (CH naphthalene or imidazolium). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3059 (C-H aromatic), 2924 and 2851 (C-H aliphatic), 1545

(C=C aromatic). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 283 nm (7200), 228 nm (37300). Elemental analysis for C₂₁H₂₇BrN₂, Calcd: C, 65.11; H, 7.03; N, 7.23 %. Found: C, 64.95; H, 7.01; N, 7.33 %.

1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium bromide (33).

Following the general procedure using **29** (2.896 g, 12.47 mmol) and 1-bromooctane (25.09 g, 129.93 mmol) provided **33** with a yield of 88 % (4.642 g, 10.91 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.30 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.27-1.44 (broad m, 10H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 2.02 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH₂-CH₂), 4.04 (s, 2H, CH₂ fluorene), 4.64 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 7.37-7.46 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.59-7.61 (m, 2H, CH fluorene or imidazolium), 7.73 and 7.75 (dd, 1H, J = 2.19 and 8.22 Hz, CH fluorene or imidazolium), 7.83 (d, 1H, J = 6.87 Hz, CH fluorene or imidazolium), 7.94 (d, 1H, J = 8.22 Hz, CH fluorene or imidazolium), 8.05 (s, 1H, CH fluorene or imidazolium), 11.29 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.51 (CH₃ aliphatic chain), 22.00, 25.74, 28.47, 28.49, 29.91, 31.12 (CH₂ aliphatic chain), 36.43 (CH₂ fluorene), 49.83 (N-CH₂), 118.04, 119.93, 120.00, 120.54, 120.79, 122.83, 124.59, 126.57, 127.31 (CH fluorene or imidazolium), 132.18 (quaternary C), 134.74 (CH fluorene or imidazolium), 139.05, 142.85, 142.97, 144.76 (quaternary C). ν_{max} /cm⁻¹ 3038 (C-H aromatic), 2923 and 2854 (C-H aliphatic), 1556 (C=C aromatic). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 304 nm (19900), 281 nm (22600), 227 nm (12700). Elemental analysis for C₂₄H₂₉BrN₂, Calcd: C, 67.76; H, 6.87; N, 6.59 %. Found: C, 67.52; H, 6.93; N, 6.31 %.

1-(9-methyl-carbazol-3-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium bromide (34).

Following the general procedure using **30** (1.554 g, 6.28 mmol) and 1-bromooctane (13.09 g, 67.78 mmol) provided **34** with a yield of 85 % (2.357 g, 5.35 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.33 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.27-1.40 (m large, 10H, CH₂ aliphatic and N-CH₂-CH₂-CH₂), 2.02 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH₂-CH₂), 3.87 (s, 3H, CH₃ carbazole), 4.61 (t, 2H, J = 7.50 Hz, N-CH₂), 7.30-7.62 (m, 5H, CH carbazole or imidazolium), 7.68 (broad s, 1H, CH carbazole or imidazolium), 7.86 (d, 1H, J = 9.06 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.20 (d, 1H, J = 7.95 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.47 (d, 1H, J = 2.19 Hz, CH carbazole or imidazolium), 11.12 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.79 (CH₃ aliphatic chain), 22.31, 26.05, 28.75, 28.79 (CH₂ aliphatic chain), 29.01 (CH₃ carbazole), 30.17, 31.43 (CH₂ aliphatic chain), 49.97 (N-CH₂), 108.65, 109.08, 113.46, 118.29, 119.30, 120.91, 121.19 (CH carbazole or imidazolium), 121.61 (quaternary C), 122.43 (CH carbazole or imidazolium), 122.75, 125.87 (quaternary C), 126.70, 134.79 (CH carbazole or imidazolium), 140.13, 141.29 (quaternary C). ν_{max} /cm⁻¹ 3069 (C-H aromatic), 2922 and 2853 (C-H aliphatic), 1560 (C=C aromatic). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 350 nm (3100), 335 nm (4100), 279 nm (31700), 239 nm (31300). Elemental analysis for C₂₄H₃₀BrN_{3-0.11}H₂O, Calcd: C, 65.16; H, 6.89; N, 9.50 %. Found: C, 65.15; H, 6.83; N, 9.47 %.

1-(anthracen-9-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium bromide (35).

Following the general procedure using **31** (0.473 g, 1.94 mmol) and 1-bromooctane (3.487 g, 18.06 mmol) provided **35** with a yield of 93 % (0.790 g, 1.81 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, 3H, J = 6.57 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.31-1.53 (broad m, 10H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 2.13 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂-CH₂), 4.97 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 7.36-7.39 (m, 2H, CH anthracene or imidazolium), 7.47 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.58-7.67 (m, 4H, CH anthracene or imidazolium), 7.92 (t, 1H, J = 1.62 Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.14-8.17 (m, 2H, CH anthracene or imidazolium), 8.77 (s, 1H, CH anthracene or imidazolium), 10.41 (s, 1H, N-

CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.88 (C- CH_3 aliphatic chain), 22.40, 26.03, 28.82, 28.90, 30.37, 31.47 (CH_2 aliphatic chain), 50.50 (N- CH_2), 120.27, 123.95 (CH anthracene or imidazolium), 124.51 (quaternary C), 125.12, 126.11 (CH anthracene or imidazolium), 127.44 (quaternary C), 128.67, 129.07 (CH anthracene or imidazolium), 130.71 (quaternary C), 130.93, 138.58 (CH anthracene or imidazolium). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3042 (C-H aromatic), 2918 and 2852 (C-H aliphatic), 1449 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 387 nm (6000), 370 nm (6900), 354 nm (5300), 254 nm (149700). Elemental analysis for $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{BrN}_{3.0.9}\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 66.19; H, 6.84; N, 6.18 %. Found: C, 66.19; H, 6.77; N, 6.19 %.

General procedure for metathesis in water – anion exchange.

A mixture of imidazolium bromide dissolved in dichloromethane and a mixture of the corresponding salt dissolved in water were stirred together for 48 hours. The organic layer was separated off, the aqueous layer was washed with dichloromethane. The organic layers were collected and dried over calcium chloride. The corresponding imidazolium salt was purified by flash chromatography (silica gel, dichloromethane to dichloromethane/methanol: 95/5) to afford product.

1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (36).

Following the general procedure using **32** (0.826 g, 2.13 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.589 g, 4.68 mmol) provided **36** with a yield of 92 % (0.771 g, 1.96 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 7.14 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.28-1.40 (broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.02 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 4.49 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N- CH_2), 7.47-7.52 (m, 2H, CH naphthalene or imidazolium), 7.57-7.67 (m, 4H, CH naphthalene or imidazolium), 7.79 and 7.82 (dd, 1H, J = 1.08 and 7.41, CH naphthalene or imidazolium), 8.01-8.04 (m, 1H, CH naphthalene or imidazolium), 8.10 (d, 1H, J = 8.52 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 9.11 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.94 (CH_3 aliphatic chain), 22.47, 26.12, 28.80, 28.92, 29.95, 31.56 (CH_2 aliphatic chain), 50.47 (N- CH_2), 120.51, 123.05, 124.38, 124.54, 125.17, 127.50 (CH naphthalene or imidazolium), 127.53 (quaternary C), 128.67, 128.70 (CH naphthalene or imidazolium), 130.51 (quaternary C), 131.46 (CH naphthalene or imidazolium), 133.99 (quaternary C), 136.41 (CH naphthalene or imidazolium). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 1423 (C=C aromatic), 1053 (BF_4^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 282 nm (7200), 228 nm (33000). Elemental analysis for $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{BF}_4\text{N}_{2.0.12}\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 63.63; H, 6.93; N, 7.07 %. Found: C, 63.62; H, 6.85; N, 7.15 %.

1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (37).

Following the general procedure using **32** (0.829 g, 2.14 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.498 g, 2.70 mmol) provided **37** with a yield of 86 % (0.829 g, 1.83 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 7.11 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.28-1.39 (broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.01 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 4.42 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N- CH_2), 7.45-7.51 (m, 2H, CH naphthalene or imidazolium), 7.56-7.68 (m, 4H, CH naphthalene or imidazolium), 7.73 and 7.76 (dd, 1H, J = 1.11 and 7.41 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 7.99-8.03 (m, 1H, CH naphthalene or imidazolium), 8.10 (d, 1H, J = 8.25 Hz, CH naphthalene or imidazolium) 8.78 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.96 (CH_3 aliphatic), 22.50, 26.15, 28.79, 28.93, 29.77, 31.58 (CH_2 aliphatic), 50.59 (N- CH_2), 120.51, 122.91, 124.47, 124.55, 125.18, 127.61 (CH naphthalene or imidazolium), 127.61 (quaternary C), 128.69, 128.86 (CH naphthalene or imidazolium), 130.43 (quaternary C), 131.63 (CH naphthalene or imidazolium), 134.03 (quaternary C), 135.89 (CH naphthalene or imidazolium). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3073 (C-H aromatic), 2928 and 2855 (C-H aliphatic), 1552

(C=C aromatic), 843 (PF₆⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 282 nm (6900), 228 nm (31300). Elemental analysis for C₂₁H₂₇F₆N₂P, Calcd: C, 55.75; H, 6.02; N, 6.19 %. Found: C, 55.73; H, 6.07; N, 5.82 %.

1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium iodide (38).

Following the general procedure using **32** (0.831 g, 2.15 mmol) and potassium iodide (0.687 g, 4.14 mmol) provided **38** with a yield of 94 % (0.873 g, 2.01 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 3H, J = 7.14 Hz, CH₃ aliphatic), 1.29-1.51 (broad m, 10H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 2.08 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH₂-CH₂), 4.73 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH₂), 7.51-7.55 (m, 2H, CH naphthalene or imidazolium), 7.60-7.68 (m, 4H, CH naphthalene or imidazolium), 7.99-8.05 (m, 2H, CH naphthalene or imidazolium), 8.11 (d, 1H, J = 8.52 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 10.26 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.83 (CH₃ aliphatic chain), 22.34, 26.02, 28.76, 28.81, 30.08, 31.43 (CH₂ aliphatic chain), 50.57 (N-CH₂), 120.51, 123.26, 124.03, 124.65, 125.10 (CH naphthalene or imidazolium), 127.34 (quaternary C), 127.44, 128.63, 128.66 (CH naphthalene or imidazolium), 130.28 (quaternary C), 131.41 (CH naphthalene or imidazolium), 133.90 (quaternary C), 136.80 (CH naphthalene or imidazolium). ν_{max} /cm⁻¹ 3054 (C-H aromatic), 1422 (C=C aromatic). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 364 nm (500), 283 nm (8500), 228 nm (41400). Elemental analysis for C₂₁H₂₇I_{0.93}N₂·0.07Br, Calcd: C, 58.51; H, 6.31; N, 6.50 %. Found: C, 58.52; H, 6.38; N, 6.27 %.

1-(naphthalen-1-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (39).

Following the general procedure using **32** (0.833 g, 2.15 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (1.121 g, 3.91 mmol) provided **39** with a yield of 87 % (1.103 g, 1.88 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, 3H, J = 6.57 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.27-1.42 (broad m, 10H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 2.04 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH₂-CH₂), 4.46 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH₂), 7.44-7.47 (m, 1H, CH naphthalene or imidazolium), 7.55-7.70 (m, 5H, CH naphthalene or imidazolium), 7.75 and 7.77 (dd, 1H, J = 1.08 and 7.41 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 8.03-8.06 (m, 1H, CH naphthalene or imidazolium), 8.13 (d, 1H, J = 8.22 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 9.01 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.91 (CH₃ aliphatic chain), 22.45, 26.07, 28.72, 28.87, 28.87, 29.87, 31.53 (CH₂ aliphatic chain), 50.65 (N-CH₂), 119.70 (qua, J = 319.65 Hz, (CF₃SO₂)₂N), 120.32, 123.02, 124.54, 124.62, 125.12 (CH naphthalene or imidazolium), 127.61 (quaternary C), 127.63, 128.75, 128.86 (CH naphthalene or imidazolium), 130.33 (quaternary C), 131.73 (CH naphthalene or imidazolium), 134.09 (quaternary C), 136.09 (CH naphthalene or imidazolium). ν_{max} /cm⁻¹ 3054 (C-H aromatic), 1422 (C=C aromatic), 1350 and 1140 ((CF₃SO₂)₂N). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 283 nm (7600), 228 nm (33000). Elemental analysis for C₂₃H₂₇F₆N₃O₄S₂, Calcd: C, 47.01; H, 4.63; N, 7.15 %. Found: C, 46.99; H, 4.67; N, 7.17 %.

1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (40).

Following the general procedure using **33** (0.825 g, 1.94 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.817 g, 6.49 mmol) provided **40** with a yield of 75 % (0.631 g, 1.46 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.30 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.27-1.35 (broad m, 10H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.95 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH₂-CH₂), 3.99 (s, 2H, CH₂ fluorene), 4.38 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 7.36-7.45 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.56-7.61 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.78-7.90 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 9.35 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.96 (CH₃ aliphatic chain), 22.50, 26.18, 28.86, 28.95, 30.07, 31.62 (CH₂ aliphatic chain),

36.85 (CH₂ fluorene), 50.45 (N-CH₂), 118.59, 120.41, 120.45, 121.03, 121.41, 123.07, 125.10, 127.08, 127.85 (CH fluorene or imidazolium), 132.61 (quaternary C), 133.94 (CH fluorene or imidazolium), 139.51, 143.56, 145.44 (quaternary C). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3042 (C-H aromatic), 2926 and 2856 (C-H aliphatic), 1558 (C=C aromatic), 1030 (BF₄⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 304 nm (19300), 281 nm (21900), 227 nm (9300). Elemental analysis for C₂₄H₂₉BF₄N₂, Calcd: C, 66.68; H, 6.76; N, 6.48 %. Found: C, 66.47; H, 6.71; N, 6.51 %.

1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (41).

Following the general procedure using **33** (0.829 g, 1.95 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.558 g, 3.03 mmol) provided **41** with a yield of 85 % (0.812 g, 1.66 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.82 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.21-1.31 (broad m, 10H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.92 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂-CH₂), 3.94 (s, 2H, CH₂ fluorene), 4.30 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH₂), 7.31-7.40 (m, 2H, CH fluorene or imidazolium), 7.48-7.54 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.64 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH fluorene or imidazolium), 7.75-7.78 (m, 2H, CH fluorene or imidazolium), 7.86 (d, 1H, J = 8.25 Hz, CH fluorene or imidazolium), 9.04 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.19 (CH₃ aliphatic chain), 22.97, 26.60, 29.25, 29.37, 30.38, 32.05 (CH₂ aliphatic chain), 37.41 (CH₂ fluorene), 51.20 (N-CH₂), 119.58, 121.01, 121.40, 121.65, 122.36, 123.39, 125.66, 127.58, 128.51 (CH fluorene or imidazolium), 133.04 (quaternary C), 134.13 (CH fluorene or imidazolium), 140.00, 144.26, 144.57, 146.20 (quaternary C). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3051 (CH aromatic), 2926 and 2859 (CH aliphatic), 1553 (C=C aromatic), 820 (PF₆⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 304 nm (19100), 281 nm (21400), 228 nm (11500). Elemental analysis for C₂₄H₂₉F₆N₂P, Calcd: C, 58.77; H, 5.96; N, 5.71 %. Found: C, 58.58; H, 5.95; N, 5.74 %.

1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium iodide (42).

Following the general procedure using **33** (0.827 g, 1.94 mmol) and potassium iodide (0.608 g, 3.66 mmol) provided **42** with a yield of 82 % (0.745 g, 1.58 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.60 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.27-1.44 (broad m, 10H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 2.02 (qui, 2H, J = 6.84 Hz, N-CH₂-CH₂), 4.03 (s, 2H, CH₂ fluorene), 4.59 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 7.34-7.46 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.58-7.63 (m, 2H, CH fluorene or imidazolium), 7.73 and 7.76 (dd, 1H, J = 2.19 and 7.89 Hz, CH fluorene or imidazolium), 7.81 and 7.83 (dd, 1H, J = 1.65 and 6.03 Hz, CH fluorene or imidazolium), 7.93 (d, 1H, J = 8.22 Hz, CH fluorene or imidazolium), 8.06 (d, 1H, J = 1.92 Hz, CH fluorene or imidazolium), 10.80 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.83 (CH₃ aliphatic chain), 22.35, 26.05, 28.77, 28.82, 30.15, 31.46 (CH₂ aliphatic chain), 36.82 (CH₂ fluorene), 50.41 (N-CH₂), 118.74, 120.36, 120.57, 120.96, 121.13, 123.10, 124.99, 126.95, 127.75 (CH fluorene or imidazolium), 132.33 (quaternary C), 134.55 (CH fluorene or imidazolium), 139.37, 143.40, 143.43, 145.19 (quaternary C). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3067 (C-H aromatic), 2923 and 2854 (C-H aliphatic), 1556 (C=C aromatic). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 363 nm (1000), 303 nm (21400), 281 nm (23800), 228 nm (21100). Elemental analysis for C₂₄H₂₉I N₂, Calcd: C, 61.02; H, 6.19; N, 5.93 %. Found: C, 60.99; H, 6.25; N, 5.74 %.

1-(9H-fluoren-2-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (43).

Following the general procedure using **33** (0.870 g, 2.05 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.851 g, 2.96 mmol) provided **43** with a yield of 89 % (1.141 g, 1.82 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.33 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.29-1.38

(broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.97 (qui, 2H, $J = 7.95$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.03 (s, 2H, CH_2 fluorene), 4.37 (t, 2H, $J = 7.71$ Hz, N-CH_2), 7.38-7.47 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.53-7.63 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.82-7.86 (m, 2H, CH fluorene or imidazolium), 7.94 (d, 1H, $J = 8.22$ Hz, CH fluorene or imidazolium), 9.24 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.91$ (CH_3 aliphatic chain), 22.46, 26.07, 28.75, 28.86, 30.01, 31.54 (CH_2 aliphatic chain), 36.84 (CH_2 fluorene), 50.60 (N-CH_2), 119.85 (qua, $J = 319.10$ Hz, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), 118.82, 120.52, 120.67, 121.17, 121.79, 123.12, 125.18, 127.14, 128.01 (CH fluorene or imidazolium), 132.49 (quaternary C), 133.68 (CH fluorene or imidazolium), 139.54, 143.65, 143.96, 145.61 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3024 (C-H aromatic), 2931 and 2861 (C-H aliphatic), 1548 (C=C aromatic), 1343 and 1130 ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 303 nm (19700), 281 nm (21500), 227 nm (10400). Elemental analysis for $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$, Calcd: C, 49.91; H, 4.67; N, 6.72 %. Found: C, 49.95; H, 4.77; N, 6.71 %.

1-(9-methyl-carbazol-3-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (44).

Following the general procedure using **34** (0.459 g, 1.04 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.255 g, 2.03 mmol) provided **44** with a yield of 85 % (0.396 g, 8.85 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, 3H, $J = 6.57$ Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.27-1.36 (broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.94 (qui, 2H, $J = 7.68$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.79 (s, 3H, CH_3 carbazole), 4.36 (t, 2H, $J = 7.41$ Hz, N-CH_2), 7.29-7.34 (m, 1H, CH carbazole or imidazolium), 7.39-7.44 (m, 3H, CH carbazole or imidazolium), 7.53-7.62 (m, 3H, CH carbazole or imidazolium), 8.16 (d, 1H, $J = 7.68$ Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.25 (d, 1H, $J = 2.22$ Hz, CH carbazole or imidazolium), 9.30 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.96$ (CH_3 aliphatic chain), 22.49, 26.17, 28.81 (CH_2 aliphatic chain), 28.84 (CH_3 carbazole), 28.95, 30.06, 31.60 (CH_2 aliphatic chain), 50.21 (N-CH_2), 108.80, 109.32, 113.28, 118.38, 119.53, 120.79, 121.55 (CH carbazole or imidazolium), 121.65 (quaternary C), 122.65 (CH carbazole or imidazolium), 122.59, 125.93 (quaternary C), 126.87, 133.59 (CH carbazole or imidazolium), 140.37, 141.44 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3053 (C-H aromatic), 2924 and 2856 (CH aliphatic), 1560 (C=C aromatic), 1024 (BF_4^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 350 nm (2700), 334 nm (3700), 278 nm (29500), 239 nm (29200). Elemental analysis for $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{N}_3$, Calcd: C, 64.44; H, 6.76; N, 9.39 %. Found: C, 64.41; H, 6.87; N, 8.91 %.

1-(9-methyl-carbazol-3-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (45).

Following the general procedure using **34** (0.456 g, 1.04 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.383 g, 2.08 mmol) provided **45** with a yield of 95 % (0.465 g, 0.98 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, 3H, $J = 6.87$ Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.27-1.34 (broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.93 (qui, 2H, $J = 6.84$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.76 (s, 3H, CH_3 carbazole), 4.29 (t, 2H, $J = 7.41$ Hz, N-CH_2), 7.25-7.30 (m, 1H, CH carbazole or imidazolium), 7.38-7.41 (m, 3H, CH carbazole or imidazolium), 7.49-7.57 (m, 3H, CH carbazole or imidazolium), 8.12 (d, 1H, $J = 7.68$ Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.18 (d, 1H, $J = 2.19$ Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.93 (broad s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.97$ (CH_3 aliphatic chain), 22.50, 26.16, 28.79 (CH_2 aliphatic chain), 28.81 (CH_3 carbazole), 28.94, 29.91, 31.60 (CH_2 aliphatic chain), 50.30 (N-CH_2), 108.86, 109.33, 113.39, 118.43, 119.59, 120.65 (CH carbazole or imidazolium), 121.57 (quaternary C), 121.67, 122.53 (CH carbazole or imidazolium), 122.88, 125.82 (quaternary C), 126.94, 133.20, 133.20 (CH carbazole or imidazolium), 140.42, 141.45 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 1423 (C=C aromatic), 847 (PF_6^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 350 nm (2700), 335 nm (3800), 280 nm (28700), 239 nm (29100). Elemental analysis for $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}$, Calcd: C, 57.03; H, 5.98; N, 8.31 %. Found: C, 57.02; H, 5.94; N, 8.37 %.

1-(9-methyl-carbazol-3-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium iodide (46).

Following the general procedure using **34** (0.454 g, 1.03 mmol) and potassium iodide (0.403 g, 2.43 mmol) provided **46** with a yield of 72 % (0.363 g, 0.74 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.28-1.44 (broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.02 (qui, 2H, J = 7.11 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.87 (s, 3H, CH_3 carbazole), 4.57 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH_2), 7.31-7.60 (m, 4H, CH carbazole or imidazolium), 7.68 (t, 1H, J = 1.92 Hz, CH carbazole or imidazolium), 7.84 and 7.87 (dd, 1H, J = 2.19 and 8.79 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.23 (d, 1H, J = 7.95 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.49 (d, 1H, J = 2.19 Hz, CH carbazole or imidazolium), 10.70 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.86 (CH_3 aliphatic chain), 22.38, 26.08, 28.79, 28.85 (CH_2 aliphatic chain), 29.28 (CH_3 carbazole), 30.18, 31.49 (CH_2 aliphatic chain), 50.21 (N-CH_2), 108.78, 109.30, 113.78, 118.51, 119.47, 121.19, 121.37 (CH carbazole or imidazolium), 121.65 (quaternary C), 122.59 (CH carbazole or imidazolium), 122.84, 125.79 (quaternary C), 126.84, 134.24 (CH carbazole or imidazolium), 140.28, 141.37 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3049 (C-H aromatic), 2923 and 2853 (C-H aliphatic), 1556 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 352 nm (3300), 335 nm (4200), 281 nm (31500), 239 nm (41700). Elemental analysis for $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{IN}_3$, Calcd: C, 59.14; H, 6.20; N, 8.62 %. Found: C, 59.20; H, 6.25; N, 8.37 %.

1-(9-methyl-carbazol-3-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (47).

Following the general procedure using **34** (0.455 g, 1.03 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.517 g, 1.80 mmol) provided **47** with a yield of 94 % (0.621 g, 0.97 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.29-1.38 (broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.98 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.90 (s, 3H, CH_3 carbazole), 4.37 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH_2), 7.30-7.38 (m, 1H, CH carbazole or imidazolium), 7.43-7.65 (m, 6H, CH carbazole or imidazolium), 8.15 (d, 1H, J = 7.95 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.24 (d, 1H, J = 2.19 Hz, CH carbazole or imidazolium), 9.15 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.93 (CH_3 aliphatic chain), 22.47, 26.10, 28.77, 28.89 (CH_2 aliphatic chain), 29.08 (CH_3 carbazole), 30.05, 31.57 (CH_2 aliphatic chain), 50.45 (N-CH_2), 109.01, 109.64, 113.78, 118.97, 119.82 (CH carbazole or imidazolium), 119.91 (qua, J = 319.65 Hz, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), 120.82 (CH carbazole or imidazolium), 121.74 (quaternary C), 122.14, 122.75 (CH carbazole or imidazolium), 123.22, 125.93 (quaternary C), 127.15, 133.48 (CH carbazole or imidazolium), 140.82, 141.71 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3082 (C-H aromatic), 2933 and 2859 (C-H aliphatic), 1553 (C=C aromatic), 1354 and 1134 ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 350 nm (2800), 335 nm (4000), 280 nm (28700), 239 nm (29500). Elemental analysis for $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$, Calcd: C, 48.74; H, 4.72; N, 8.75 %. Found: C, 48.58; H, 4.74; N, 8.64 %.

1-(anthracen-9-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (48).

Following the general procedure using **35** (0.166 g, 0.38 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.195 g, 1.55 mmol) provided **48** with a yield of 75 % (0.126 g, 0.28 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 3H, J = 6.57 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.30-1.43 (broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.08 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.62 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH_2), 7.37 (d, 2H, J = 8.49 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.49 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.57-7.68 (m, 4H, CH anthracene or imidazolium), 7.83 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.13-8.16 (m, 2H, CH anthracene or imidazolium), 8.75 (s, 1H, CH anthracene or imidazolium), 9.02 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.00 (C- CH_3 aliphatic chain), 22.53, 26.14, 28.85, 29.01, 30.07, 31.59 (CH_2 aliphatic chain), 50.69 (N-CH_2), 120.30, 123.74 (CH anthracene or imidazolium), 124.50 (quaternary C), 125.50, 126.25 (CH anthracene or imidazolium).

imidazolium), 127.54 (quaternary C), 128.73, 129.26 (CH anthracene or imidazolium), 130.78 (quaternary C), 131.10, 137.66 (CH anthracene or imidazolium). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3067 (C-H aromatic), 2927 and 2856 (C-H aliphatic), 1543 (C=C aromatic), 1071 (BF_4^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}$ (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 387 nm (6600), 370 nm (8200), 353 nm (6200), 305 nm (1500), 254 nm (163500). Elemental analysis for $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{BF}_4\text{N}_2$, Calcd: C, 67.58; H, 6.58; N, 6.30 %. Found: C, 67.44; H, 6.59; N, 6.34 %.

1-(anthracen-9-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (49).

Following the general procedure using **35** (0.165 g, 0.38 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.171 g, 0.93 mmol) provided **49** with a yield of 63 % (0.119 g, 0.24 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 3H, J = 6.33 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.30-1.43 (broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.07 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 4.56 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N- CH_2), 7.37 (d, 2H, J = 8.76 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.49 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.57-7.68 (m, 4H, CH anthracene or imidazolium), 7.80 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.14 (d, 2H, J = 8.52 Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.69 (s, 1H, N-CH-N), 8.75 (s, 1H, CH anthracene or imidazolium). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.99 (C- CH_3 aliphatic chain), 22.53, 26.13, 28.79, 28.98, 29.81, 31.57 (CH_2 aliphatic chain), 50.75 (N- CH_2), 120.22, 123.64 (CH anthracene or imidazolium), 124.29 (quaternary C), 125.59, 126.28 (CH anthracene or imidazolium), 127.50 (quaternary C), 128.70, 129.37 (CH anthracene or imidazolium), 130.73 (quaternary C), 131.19, 136.89 (CH anthracene or imidazolium). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3063 (C-H aromatic), 2925 and 2857 (C-H aliphatic), 1548 (C=C aromatic), 878 (PF_6^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}$ (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 387 nm (5300), 370 nm (7000), 352 nm (5400), 254 nm (163600). Elemental analysis for $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$, Calcd: C, 59.76; H, 5.82; N, 5.58 %. Found: C, 59.93; H, 5.92; N, 5.49 %.

1-(anthracen-9-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium iodide (50).

Following the general procedure using **35** (0.167 g, 0.38 mmol) and potassium iodide (0.150 g, 0.91 mmol) provided **50** with a yield of 71 % (0.131 g, 0.27 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 3H, J = 6.30 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.31-1.50 (broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.14 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 4.93 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2), 7.42 (d, 2H, J = 8.52 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.50 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.59-7.69 (m, 4H, CH anthracene or imidazolium), 7.94 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.15-8.18 (m, 2H, CH anthracene or imidazolium), 8.77 (s, 1H, CH anthracene or imidazolium), 10.09 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.91 (C- CH_3 aliphatic chain), 22.42, 26.02, 28.83, 28.92, 30.31, 31.49 (CH_2 aliphatic chain), 50.85 (N- CH_2), 120.41, 124.18 (CH anthracene or imidazolium), 124.33 (quaternary C), 125.21, 126.20 (CH anthracene or imidazolium), 127.42 (quaternary C), 128.70, 129.26 (CH anthracene or imidazolium), 130.73 (quaternary C), 131.07, 137.89 (CH anthracene or imidazolium). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3051 (C-H aromatic), 2924 and 2852 (C-H aliphatic), 1543 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}$ (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 387 nm (6100), 370 nm (7700), 353 nm (6000), 322 nm (2100), 254 nm (159100). Elemental analysis for $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{IN}_2$, Calcd: C, 61.99; H, 6.03; N, 5.78 %. Found: C, 61.97; H, 6.20; N, 5.51 %.

1-(anthracen-9-yl)-3-octyl-2H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (51).

Following the general procedure using **35** (0.165 g, 0.38 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.192 g, 0.67 mmol) provided **51** with a yield of 65 % (0.155 g, 0.24 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (t, 3H, J = 6.57 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.31-1.49

(broad m, 10H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.10 (qui, 2H, $J = 7.14$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.58 (t, 2H, $J = 7.41$ Hz, N-CH_2), 7.36 (d, 2H, $J = 8.76$ Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.54 (t, 1H, $J = 1.65$ Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.60-7.70 (m, 4H, CH anthracene or imidazolium), 7.83 (t, 1H, $J = 1.65$ Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.16-8.19 (m, 2H, CH anthracene or imidazolium), 8.78 (s, 1H, CH anthracene or imidazolium), 8.90 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.98$ (C-CH_3 aliphatic chain), 22.53, 26.14, 28.78, 28.98, 29.98, 31.56 (CH_2 aliphatic chain), 50.96 (N-CH_2), 119.69 (qua, $J = 319.65$ Hz, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), 120.09, 123.68 (CH anthracene or imidazolium), 124.27 (quaternary C), 125.74, 126.40 (CH anthracene or imidazolium), 127.63 (quaternary C), 128.86, 129.50 (CH anthracene or imidazolium), 130.89 (quaternary C), 131.36, 137.42 (CH anthracene or imidazolium). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3073 (C-H aromatic), 2928 and 2858 (C-H aliphatic), 1549 (C=C aromatic), 1347 and 1138 ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) = 387 nm (5900), 370 nm (7700), 351 nm (5900), 254 nm (165600). Elemental analysis for $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_2.(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_{0.975-0.025}\text{Br}$, Calcd: C, 51.16; H, 4.62; N, 6.59 %. Found: C, 51.18; H, 4.77; N, 6.40 %.

2. Imidazolium 52 to 71 with C_{12} carbon chain.

General procedure for the formation of imidazolium.

A mixture of imidazole compound and 1-bromododecane was heated for 12 hours at 110 °C in a flask under a static vacuum or with a microwave oven for 140 minutes at 110 °C in sealed vessel. The corresponding imidazolium salt was purified by flash chromatography (silica gel, dichloromethane to dichloromethane/methanol: 95/5) to afford product.

3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-2H-imidazol-3-ium bromide (52).

Following the general procedure using **28** (1.288 g, 6.63 mmol) and 1-bromododecane (1.999 g, 8.02 mmol) provided **52** with a yield of 86 % (2.516 g, 5.67 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, 3H, $J = 6.33$ Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.27-1.50 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.07 (qui, 2H, $J = 7.11$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.78 (t, 2H, $J = 7.11$ Hz, N-CH_2), 7.49-7.68 (m, 6H, CH naphthalene or imidazolium), 7.93 (d, 1H, $J = 7.41$ Hz, CH naphthalene or imidazolium), 8.01-8.04 (m, 1H, CH naphthalene or imidazolium), 8.10 (d, 1H, $J = 8.52$ Hz, CH naphthalene or imidazolium), 10.68 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.94$ (C-CH_3 aliphatic chain), 22.50, 26.18, 28.95, 29.16, 29.28, 29.38, 29.44, 29.46, 30.29, 31.74 (CH_2 aliphatic chain), 50.48 (N-CH_2), 120.52, 123.00 (CH naphthalene or imidazolium), 123.03 (quaternary C), 123.94, 124.66, 125.21, 127.47, 128.65, 128.73 (CH naphthalene or imidazolium), 130.52 (quaternary C), 131.42 (CH naphthalene or imidazolium), 134.03 (quaternary C), 137.72 (CH naphthalene or imidazolium). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3059 (C-H aromatic), 2921 and 2849 (C-H aliphatic), 1510 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) = 283 nm (7100), 228 nm (35700). Elemental analysis for $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BrN}_2$, Calcd: C, 67.71; H, 7.96; N, 6.32 %. Found: C, 67.73; H, 8.06; N, 6.40 %.

3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-2H-imidazol-3-ium bromide (53).

Following the general procedure using **29** (10.686 g, 46.00 mmol) and 1-bromododecane (44.979 g, 180.47 mmol) provided **53** with a yield of 86 % (18.948 g, 39.35 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.30 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.44 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.02 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2 - CH_2), 4.02 (s, 2H, CH_2 fluorene), 4.64 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2), 7.37-7.46 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.59-7.61 (m, 2H, CH fluorene or imidazolium), 7.73 and 7.76 (dd, 1H, J = 2.19 and 8.22 Hz, CH fluorene or imidazolium), 7.83 (d, 1H, J = 7.14 Hz, CH fluorene or imidazolium), 7.93 (d, 1H, J = 8.22 Hz, CH fluorene or imidazolium), 8.05 (s, 1H, CH fluorene or imidazolium), 11.29 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.86 (CH_3 aliphatic chain), 22.42, 26.10, 28.87, 29.08, 29.19, 29.30, 29.35, 29.37, 30.23, 31.65 (CH_2 aliphatic chain), 36.79 (CH_2 fluorene), 50.22 (N- CH_2), 118.43, 120.28, 120.37, 120.91, 120.98, 122.94, 124.94, 126.91, 127.68 (CH fluorene or imidazolium), 132.51 (quaternary C), 135.29 (CH fluorene or imidazolium), 139.40, 143.31, 143.34, 145.16 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3041 (C-H aromatic), 2919 and 2851 (C-H aliphatic), 1556 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 304 nm (19700), 281 nm (22300), 227 nm (15600). Elemental analysis for $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{BrN}_2$, Calcd: C, 69.84; H, 7.75; N, 5.82 %. Found: C, 69.87; H, 7.82; N, 5.89 %.

3-dodecyl-1-(9-methylcarbazol-3-yl)-2H-imidazol-3-ium bromide (54).

Following the general procedure using **30** (0.297 g, 1.20 mmol) and 1-bromododecane (1.708 g, 6.85 mmol) provided **54** with a yield of 77 % (0.458 g, 0.92 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.60 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.40 (m large, 18H, CH_2 aliphatic and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.02 (qui, 2H, J = 7.14 Hz, N- CH_2 - CH_2), 3.88 (s, 3H, CH_3 carbazole), 4.62 (t, 2H, J = 7.14 Hz, N- CH_2), 7.31-7.33 (m, 1H, CH carbazole or imidazolium), 7.39-7.67 (m, 5H, CH carbazole or imidazolium), 7.88 (d, 1H, J = 9.06 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.21 (d, 1H, J = 7.68 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.47 (d, 1H, J = 2.22 Hz, CH carbazole or imidazolium), 11.15 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.92 (CH_3 aliphatic chain), 22.48, 26.16, 28.91 (CH_2 aliphatic chain), 29.11 (CH_3 carbazole), 29.14, 29.25, 29.36, 29.41, 29.43, 30.26, 31.71 (CH_2 aliphatic chain), 50.10 (N- CH_2), 108.74, 109.23, 113.56, 118.46, 119.45, 121.03, 121.23 (CH carbazole or imidazolium), 121.72 (quaternary C), 122.41 (CH carbazole or imidazolium), 122.89, 125.98 (quaternary C), 126.81, 135.02 (CH carbazole or imidazolium), 140.28, 141.42 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3073 (C-H aromatic), 2917 and 2851 (C-H aliphatic), 1561 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 352 nm (3000), 335 nm (4000), 280 nm (31900), 239 nm (31700), 229 nm (28600). Elemental analysis for $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{BrN}_3$, Calcd: C, 67.73; H, 7.71; N, 8.46 %. Found: C, 67.54; H, 7.77; N, 8.54 %.

1-(anthracen-9-yl)-3-dodecyl-2H-imidazol-3-ium bromide (55).

Following the general procedure using **31** (0.417 g, 1.71 mmol) and 1-bromododecane (2.969 g, 11.91 mmol) provided **55** with a yield of 95 % (0.796 g, 1.61 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.28-1.53 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.13 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2 - CH_2), 4.97 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2), 7.36-7.40 (m, 2H, CH anthracene or imidazolium), 7.47 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.58-7.68 (m, 4H, CH anthracene or imidazolium), 7.92 (s, 1H, CH anthracene or imidazolium), 8.14-8.17 (m, 2H, CH anthracene or imidazolium), 8.77 (s, 1H, CH anthracene or imidazolium), 10.43 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.96 (C- CH_3 aliphatic chain), 22.52, 26.13, 28.95, 29.18, 29.33, 29.38, 29.46, 29.49, 30.40, 31.75 (CH_2 aliphatic chain), 50.63 (N- CH_2), 120.35, 123.87 (CH anthracene or imidazolium), 124.55 (quaternary C), 125.15, 126.17 (CH anthracene or imidazolium), 127.50 (quaternary C), 128.72, 129.15 (CH anthracene or imidazolium), 130.77 (quaternary C), 131.00,

138.62 (CH anthracene or imidazolium). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3043 (C-H aromatic), 2916 and 2849 (C-H aliphatic), 1466 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 387 nm (6500), 369 nm (7500), 352 nm (6000), 255 nm (161300). Elemental analysis for $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{BrN}_{2.1.02}\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 68.04; H, 7.69; N, 5.47 %. Found: C, 68.04; H, 7.59; N, 5.51 %.

General procedure for metathesis in water – anion exchange.

A mixture of imidazolium bromide dissolved in dichloromethane and a mixture of the corresponding salt dissolved in water were stirred together for 48 hours. The organic layer was separated off, the aqueous layer was washed with dichloromethane. The organic layers were collected and dried over calcium chloride. The corresponding imidazolium salt was purified by flash chromatography (silica gel, dichloromethane to dichloromethane/methanol: 95/5) to afford product.

3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (56).

Following the general procedure using **52** (0.819 g, 1.85 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.630 g, 5.00 mmol) provided **56** with a yield of 53 % (0.437 g, 0.97 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.84 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.27-1.40 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.02 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2 - CH_2), 4.49 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2), 7.47-7.51 (m, 2H, CH naphthalene or imidazolium), 7.57-7.67 (m, 4H, CH naphthalene or imidazolium), 7.80 (d, 1H, J = 7.41, CH naphthalene or imidazolium), 8.01-8.04 (m, 1H, CH naphthalene or imidazolium), 8.10 (d, 1H, J = 8.22 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 9.10 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.00 (CH_3 aliphatic chain), 22.58, 26.18, 28.91, 29.24, 29.33, 29.44, 29.53, 29.54, 29.98, 31.81 (CH_2 aliphatic chain), 50.50 (N- CH_2), 120.54, 123.04, 124.38, 124.57, 125.19, 127.51 (CH naphthalene or imidazolium), 127.56 (quaternary C), 128.68, 128.73 (CH naphthalene or imidazolium), 130.54 (quaternary C), 131.47 (CH naphthalene or imidazolium), 134.01 (quaternary C), 136.46 (CH naphthalene or imidazolium). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 2929 and 2857 (C-H aliphatic), 1422 (C=C aromatic), 1053 (BF_4^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 283 nm (7100), 229 nm (26700). Elemental analysis for $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{N}_2$, Calcd: C, 66.67; H, 7.83; N, 6.22 %. Found: C, 66.50; H, 7.98; N, 6.28 %.

3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (57).

Following the general procedure using **52** (0.833 g, 1.88 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.812 g, 4.41 mmol) provided **57** with a yield of 71 % (0.676 g, 1.51 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.33 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.27-1.39 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.01 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2 - CH_2), 4.42 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2), 7.45-7.50 (m, 2H, CH naphthalene or imidazolium), 7.56-7.68 (m, 4H, CH naphthalene or imidazolium), 7.74 (d, 1H, J = 7.41 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 7.99-8.04 (m, 1H, CH naphthalene or imidazolium), 8.10 (d, 1H, J = 8.49 Hz, CH naphthalene or imidazolium) 8.77 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.05 (CH_3 aliphatic), 22.63, 26.22, 28.91, 29.28, 29.35, 29.47, 29.57, 29.81, 31.86 (CH_2 aliphatic), 50.63 (N- CH_2), 120.54, 122.91, 124.47, 124.61, 125.22, 127.63 (CH naphthalene or imidazolium), 127.65 (quaternary C), 128.70, 128.89 (CH naphthalene or imidazolium), 130.46 (quaternary C), 131.65 (CH naphthalene or imidazolium), 134.05 (quaternary C), 135.92 (CH naphthalene or imidazolium). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3163 (C-H aromatic), 2919 and 2852 (C-H aliphatic), 1514 (C=C aromatic), 820 (PF_6^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 283 nm (7100), 229 nm (27300). Elemental analysis for $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}_{0.1}\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 58.84; H, 6.95; N, 5.49 %. Found: C, 58.83; H, 7.07; N, 5.54 %.

3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-2H-imidazol-3-ium iodide (58).

Following the general procedure using **52** (1.056 g, 2.38 mmol) and potassium iodide (0.878 g, 5.29 mmol) provided **58** with a yield of 76 % (0.893 g, 1.82 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.30 Hz, CH_3 aliphatic), 1.27-1.51 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.09 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.73 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH_2), 7.50-7.53 (m, 2H, CH naphthalene or imidazolium), 7.60-7.68 (m, 4H, CH naphthalene or imidazolium), 7.89 (d, 1H, J = 7.41 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 8.02-8.05 (m, 1H, CH naphthalene or imidazolium), 8.11 (d, 1H, J = 8.22 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 10.43 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.92 (CH_3 aliphatic chain), 22.47, 26.11, 29.13, 29.25, 29.35, 29.41, 29.43, 30.13, 31.70 (CH_2 aliphatic chain), 50.72 (N-CH_2), 120.58, 123.25, 124.06, 124.76, 125.18 (CH naphthalene or imidazolium), 127.42 (quaternary C), 127.50, 128.70, 128.73 (CH naphthalene or imidazolium), 130.34 (quaternary C), 131.48 (CH naphthalene or imidazolium), 133.98 (quaternary C), 136.84 (CH naphthalene or imidazolium). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3054 (C-H aromatic), 2929 and 2856 (C-H aliphatic), 1422 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 283 nm (8100), 230 nm (25300). Elemental analysis for $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{IN}_{2.0.3}\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 60.55; H, 7.24; N, 5.65 %. Found: C, 60.56; H, 7.23; N, 5.55 %.

3-dodecyl-1-(naphthalen-1-yl)-2H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (59).

Following the general procedure using **52** (1.185 g, 2.67 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (1.229 g, 4.28 mmol) provided **59** with a yield of 74 % (1.274 g, 1.98 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.30 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.27-1.42 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.04 (qui, 2H, J = 7.95 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.47 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH_2), 7.44-7.47 (m, 1H, CH naphthalene or imidazolium), 7.57 (d, 1H, J = 8.22 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 7.62-7.71 (m, 1H, CH naphthalene or imidazolium), 7.76 (d, 1H, J = 7.41 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 8.03-8.06 (m, 1H, CH naphthalene or imidazolium), 8.13 (d, 1H, J = 8.49 Hz, CH naphthalene or imidazolium), 9.01 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.00 (CH_3 aliphatic chain), 22.59, 26.12, 28.82, 29.25, 29.27, 29.39, 29.51, 29.90, 31.82 (CH_2 aliphatic chain), 50.69 (N-CH_2), 119.72 (qua, J = 319.65 Hz, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), 120.33, 123.02, 124.57, 124.63, 125.14 (CH naphthalene or imidazolium), 127.63 (quaternary C), 127.65, 128.77, 128.89 (CH naphthalene or imidazolium), 130.35 (quaternary C), 131.75 (CH naphthalene or imidazolium), 134.11 (quaternary C), 136.13 (CH naphthalene or imidazolium). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 2930 and 2857 (C-H aliphatic), 1422 (C=C aromatic), 1350 and 1196 ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 283 nm (7400), 228 nm (33800). Elemental analysis for $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$, Calcd: C, 50.38; H, 5.48; N, 6.53 %. Found: C, 50.56; H, 5.55; N, 6.67 %.

3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (60).

Following the general procedure using **53** (18.948 g, 39.35 mmol) and potassium tetrafluoroborate (7.634 g, 60.63 mmol) provided **60** with a yield of 84 % (16.095 g, 32.95 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.33 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.25-1.35 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.95 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.99 (s, 2H, CH_2 fluorene), 4.38 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH_2), 7.36-7.45 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.56-7.61 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.78-7.90 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 9.34 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.04 (CH_3 aliphatic chain), 22.62, 26.22, 28.95, 29.27, 29.35, 29.49, 29.55, 29.57, 30.08, 31.85 (CH_2 aliphatic chain), 36.87 (CH_2 fluorene), 50.48 (N-CH_2), 118.65, 120.47, 121.05, 121.39, 123.01, 125.13, 127.08, 127.89 (CH fluorene or imidazolium), 132.61 (quaternary C), 134.03 (CH fluorene or imidazolium), 139.53, 143.59, 143.61, 145.48 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3154 (C-H aromatic), 2924 and 2854 (C-H aliphatic), 1558 (C=C aromatic), 1067 (BF_4^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max}

(ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 304 nm (18800), 280 nm (21500), 229 nm (10200). Elemental analysis for C₂₈H₃₇BF₄N₂, Calcd: C, 68.86; H, 7.64; N, 5.74 %. Found: C, 68.67; H, 7.77; N, 5.82 %.

3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (61).

Following the general procedure using **53** (0.898 g, 1.86 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.869 g, 4.72 mmol) provided **61** with a yield of 68 % (0.689 g, 1.26 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.30 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.25-1.34 (broad m, 18H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.94 (qui, 2H, J = 7.14 Hz, N-CH₂-CH₂), 3.97 (s, 2H, CH₂ fluorene), 4.31 (t, 2H, J = 7.11 Hz, N-CH₂), 7.36-7.45 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.51-7.57 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.77-7.89 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 8.98 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.04 (CH₃ aliphatic chain), 22.62, 26.21, 28.91, 29.28, 29.33, 29.48, 29.57, 29.91, 31.86 (CH₂ aliphatic chain), 36.79 (CH₂ fluorene), 50.54 (N-CH₂), 118.78, 120.47, 120.53, 121.01, 121.53, 123.00, 125.11, 127.10, 127.93 (CH fluorene or imidazolium), 132.53 (quaternary C), 133.50 (CH fluorene or imidazolium), 139.47, 143.57, 143.71, 145.47 (quaternary C). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3166 (C-H aromatic), 2919 and 2851 (C-H aliphatic), 1550 (C=C aromatic), 828 (PF₆). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 304 nm (18700), 281 nm (20600), 229 nm (10300). Elemental analysis for C₂₈H₃₇F₆N₂P_{0.1}H₂O, Calcd: C, 61.33; H, 6.84; N, 5.11 %. Found: C, 61.30; H, 6.94; N, 5.19 %.

3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-2H-imidazol-3-ium iodide (62).

Following the general procedure using **53** (0.750 g, 1.56 mmol) and potassium iodide (0.443 g, 2.67 mmol) provided **62** with a yield of 62 % (0.513 g, 0.97 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.57 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.26-1.40 (broad m, 18H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 2.03 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂-CH₂), 4.04 (s, 2H, CH₂ fluorene), 4.60 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 7.37-7.46 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.59-7.62 (m, 2H, CH fluorene or imidazolium), 7.73 and 7.75 (dd, 1H, J = 2.19 and 8.25 Hz, CH fluorene or imidazolium), 7.83 (d, 1H, J = 6.57 Hz, CH fluorene or imidazolium), 7.94 (d, 1H, J = 8.22 Hz, CH fluorene or imidazolium), 8.06 (broad s, 1H, CH fluorene or imidazolium), 10.82 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.96 (CH₃ aliphatic chain), 22.53, 26.15, 28.93, 29.18, 29.28, 29.40, 29.46, 29.47, 30.23, 31.75 (CH₂ aliphatic chain), 36.93 (CH₂ fluorene), 50.55 (N-CH₂), 118.87, 120.46, 120.68, 121.06, 121.11, 123.03, 125.10, 127.05, 127.87 (CH fluorene or imidazolium), 132.40 (quaternary C), 134.74 (CH fluorene or imidazolium), 139.46, 143.50, 143.61, 145.32 (quaternary C). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3069 (C-H aromatic), 2930 and 2854 (C-H aliphatic), 1558 (C=C aromatic). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 304 nm (20400), 282 nm (22500), 230 nm (19300). Elemental analysis for C₂₈H₃₇IN₂, Calcd: C, 63.63; H, 7.06; N, 5.30 %. Found: C, 63.64; H, 7.09; N, 5.14 %.

3-dodecyl-1-(9H-fluoren-2-yl)-2H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (63).

Following the general procedure using **53** (0.330 g, 0.69 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.492 g, 1.71 mmol) provided **63** with a yield of 89 % (0.419 g, 0.61 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.33 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.27-1.38 (broad m, 18H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.98 (qui, 2H, J = 7.95 Hz, N-CH₂-CH₂), 4.04 (s, 2H, CH₂ fluorene), 4.37 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH₂), 7.39-7.48 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.53-7.62 (m, 3H, CH fluorene or imidazolium), 7.83 and 7.86 (dd, 2H, J = 1.65 and 9.87 Hz, CH fluorene or imidazolium), 7.94 (d, 1H, J = 8.22 Hz, CH fluorene or imidazolium), 9.26 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.03 (CH₃ aliphatic chain), 22.62, 26.13, 28.85, 29.27, 29.42,

29.54, 30.05, 31.85 (CH₂ aliphatic chain), 36.88 (CH₂ fluorene), 50.66 (N-CH₂), 119.87 (qua, J = 319.65 Hz, (CF₃SO₂)₂N⁻), 118.90, 120.57, 120.72, 121.21, 121.80, 123.07, 125.24, 127.18, 128.07 (CH fluorene or imidazolium), 132.50 (quaternary C), 133.81 (CH fluorene or imidazolium), 139.56, 143.69, 144.06, 145.67 (quaternary C). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3139 (C-H aromatic), 2922 and 2855 (C-H aliphatic), 1464 (C=C aromatic), 1349 and 1121 ((CF₃SO₂)₂N⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 304 nm (19900), 281 nm (21800), 227 nm (13200). Elemental analysis for C₃₀H₃₇F₆N₃O₄S₂, Calcd: C, 52.85; H, 5.47; N, 6.16 %. Found: C, 53.01; H, 5.50; N, 6.37 %.

3-dodecyl-1-(9-methylcarbazol-3-yl)-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (64).

Following the general procedure using **54** (0.189 g, 0.38 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.218 g, 1.73 mmol) provided **64** with a yield of 65 % (0.125 g, 0.25 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.30 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.26-1.36 (broad m, 18H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.95 (qui, 2H, J = 7.14 Hz, N-CH₂-CH₂), 3.82 (s, 3H, CH₃ carbazole), 4.37 (t, 2H, J = 7.14 Hz, N-CH₂), 7.30-7.32 (m, 1H, CH carbazole or imidazolium), 7.39-7.48 (m, 3H, CH carbazole or imidazolium), 7.54-7.65 (m, 3H, CH carbazole or imidazolium), 8.17 (d, 1H, J = 7.68 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.27 (broad s, 1H, CH carbazole or imidazolium), 9.32 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.04 (CH₃ aliphatic chain), 22.62, 26.24 (CH₂ aliphatic chain), 28.91 (CH₃ carbazole), 28.96, 29.28, 29.37, 29.49, 29.56, 29.57, 30.10, 31.85 (CH₂ aliphatic chain), 50.29 (N-CH₂), 108.82, 109.42, 113.41, 118.54, 119.65, 120.90, 121.60 (CH carbazole or imidazolium), 121.73 (quaternary C), 122.59 (CH carbazole or imidazolium), 122.99, 125.99 (quaternary C), 126.94, 133.78 (CH carbazole or imidazolium), 140.49, 141.52 (quaternary C). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3164 (C-H aromatic), 2919 and 2852 (CH aliphatic), 1589 (C=C aromatic), 1056 (BF₄⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 351 nm (2500), 334 nm (3500), 279 nm (29600), 239 nm (29700). Elemental analysis for C₂₈H₃₈BF₄N₃, Calcd: C, 66.80; H, 7.61; N, 8.35 %. Found: C, 66.65; H, 7.78; N, 8.39 %.

3-dodecyl-1-(9-methylcarbazol-3-yl)-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (65).

Following the general procedure using **54** (0.185 g, 0.37 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.288 g, 1.56 mmol) provided **65** with a yield of 72 % (0.150 g, 0.27 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.33 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.26-1.35 (broad m, 18H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.94 (qui, 2H, J = 6.87 Hz, N-CH₂-CH₂), 3.80 (s, 3H, CH₃ carbazole), 4.31 (t, 2H, J = 6.87 Hz, N-CH₂), 7.39-7.34 (m, 1H, CH carbazole or imidazolium), 7.39-7.45 (m, 3H, CH carbazole or imidazolium), 7.53-7.58 (m, 3H, CH carbazole or imidazolium), 8.14 (d, 1H, J = 7.95 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.21 (broad s, 1H, CH carbazole or imidazolium), 8.95 (broad s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.06 (CH₃ aliphatic chain), 22.65, 26.23, 28.93 (CH₂ aliphatic chain), 28.99 (CH₃ carbazole), 29.30, 29.35, 29.49, 29.59, 30.04 (CH₂ aliphatic chain), 50.44 (N-CH₂), 108.94, 109.60, 113.58, 118.81, 119.81, 120.81 (CH carbazole or imidazolium), 121.73 (quaternary C), 121.84, 122.54 (CH carbazole or imidazolium), 123.13, 125.97 (quaternary C), 127.10, 133.86 (CH carbazole or imidazolium), 140.71, 141.65 (quaternary C). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3053 (C-H aromatic), 2922 and 2853 (C-H aliphatic), 1560 (C=C aromatic), 816 (PF₆⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 350 nm (2200), 334 nm (3200), 280 nm (28600), 238 nm (29300). Elemental analysis for C₂₈H₃₈F₆N₃P, Calcd: C, 59.88; H, 6.82; N, 7.48 %. Found: C, 59.83; H, 6.96; N, 7.45 %.

3-dodecyl-1-(9-methylcarbazol-3-yl)-2H-imidazol-3-ium iodide (66).

Following the general procedure using **54** (0.415 g, 0.84 mmol) and potassium iodide (0.416 g, 2.50 mmol) provided **66** with a yield of 56 % (0.256 g, 0.47 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.30 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.45 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.03 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.87 (s, 3H, CH_3 carbazole), 4.56 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH_2), 7.30-7.34 (m, 1H, CH carbazole or imidazolium), 7.41-7.62 (m, 4H, CH carbazole or imidazolium), 7.67 (t, 1H, J = 1.92 Hz, CH carbazole or imidazolium), 7.81 and 7.84 (dd, 1H, J = 2.19 and 8.52 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.20 (d, 1H, J = 7.68 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.43 (d, 1H, J = 2.19 Hz, CH carbazole or imidazolium), 10.77 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.98 (CH_3 aliphatic chain), 22.55, 26.19, 28.95, 29.20, 29.30 (CH_2 aliphatic chain), 29.35 (CH_3 carbazole), 29.42, 29.48, 29.49, 30.26, 31.78 (CH_2 aliphatic chain), 50.36 (N-CH_2), 108.85, 109.45, 113.90, 118.73, 119.64, 121.31, 121.40 (CH carbazole or imidazolium), 121.77 (quaternary C), 122.54 (CH carbazole or imidazolium), 123.00, 125.90 (quaternary C), 126.96, 134.49 (CH carbazole or imidazolium), 140.45, 141.51 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3040 (C-H aromatic), 2919 and 2851 (C-H aliphatic), 1559 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 352 nm (3700), 336 nm (4500), 281 nm (32200), 239 nm (42900). Elemental analysis for $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{IN}_3$, Calcd: C, 61.87; H, 7.05; N, 7.73 %. Found: C, 61.93; H, 7.12; N, 7.66 %.

3-dodecyl-1-(9-methylcarbazol-3-yl)-2H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (67).

Following the general procedure using **54** (0.367 g, 0.74 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.652 g, 2.27 mmol) provided **67** with a yield of 90 % (0.466 g, 0.67 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3H, J = 6.84 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.27-1.38 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.98 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.91 (s, 3H, CH_3 carbazole), 4.38 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH_2), 7.31-7.36 (m, 1H, CH carbazole or imidazolium), 7.44-7.49 (m, 2H, CH carbazole or imidazolium), 7.53-7.66 (m, 4H, CH carbazole or imidazolium), 8.15 (d, 1H, J = 7.68 Hz, CH carbazole or imidazolium), 8.25 (s, 1H, CH carbazole or imidazolium), 9.16 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.02 (CH_3 aliphatic chain), 22.61, 26.15, 28.86 (CH_2 aliphatic chain), 29.10 (CH_3 carbazole), 29.27, 29.29, 29.43, 29.54, 30.07, 31.84 (CH_2 aliphatic chain), 50.47 (N-CH_2), 109.02, 109.66, 113.79, 118.98, 119.84 (CH carbazole or imidazolium), 119.92 (qua, J = 319.65 Hz, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), 120.84 (CH carbazole or imidazolium), 121.76 (quaternary C), 122.16, 122.74 (CH carbazole or imidazolium), 123.25, 125.95 (quaternary C), 127.16, 133.51 (CH carbazole or imidazolium), 140.84, 141.73 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 2930 and 2857 (C-H aliphatic), 1423 (C=C aromatic), 1350 and 1197 ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 351 nm (3000), 337 nm (4000), 281 nm (28100), 238 nm (28900). Elemental analysis for $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$, Calcd: C, 51.71; H, 5.50; N, 8.04 %. Found: C, 51.97; H, 5.60; N, 8.21 %.

1-(anthracen-9-yl)-3-dodecyl-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (68).

Following the general procedure using **55** (0.165 g, 0.33 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.253 g, 2.01 mmol) provided **68** with a yield of 88 % (0.147 g, 0.29 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.84 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.27-1.43 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.08 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.62 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH_2), 7.37 (d, 2H, J = 8.79 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.49 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.57-7.68 (m, 4H, CH anthracene or imidazolium), 7.83 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.15 (d, 2H, J = 7.68 Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.75 (s, 1H, CH anthracene or imidazolium), 9.02 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.04 (C- CH_3 aliphatic chain), 22.61, 26.15, 28.93, 29.27, 29.40, 29.45, 29.55, 29.57, 30.07, 31.83 (CH_2 aliphatic chain), 50.66

(N-CH₂), 120.30, 123.74 (CH anthracene or imidazolium), 124.49 (quaternary C), 125.49, 126.22 (CH anthracene or imidazolium), 127.50 (quaternary C), 128.70, 129.23 (CH anthracene or imidazolium), 130.75 (quaternary C), 131.07, 137.63 (CH anthracene or imidazolium). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3061 (C-H aromatic), 2921 and 2852 (C-H aliphatic), 1545 (C=C aromatic), 1140 (BF₄⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 387 nm (5400), 371 nm (6700), 351 nm (5300), 308 nm (8500), 254 nm (185400). Elemental analysis for C₂₉H₃₇BF₄N₂, Calcd: C, 69.60; H, 7.45; N, 5.60 %. Found: C, 69.53; H, 7.43; N, 5.38 %.

1-(anthracen-9-yl)-3-dodecyl-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (69).

Following the general procedure using **55** (0.165 g, 0.33 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.151 g, 0.82 mmol) provided **69** with a yield of 91 % (0.171 g, 0.31 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.27-1.42 (broad m, 18H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 2.07 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂-CH₂), 4.57 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 7.37 (d, 2H, J = 8.76 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.49 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.57-7.68 (m, 4H, CH anthracene or imidazolium), 7.80 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.14 (d, 2H, J = 8.22 Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.69 (s, 1H, N-CH-N), 8.75 (s, 1H, CH anthracene or imidazolium). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.07 (C-CH₃ aliphatic chain), 22.63, 26.20, 28.91, 29.30, 29.40, 29.46, 29.58, 29.59, 29.85, 31.86 (CH₂ aliphatic chain), 50.79 (N-CH₂), 120.25, 123.66 (CH anthracene or imidazolium), 124.32 (quaternary C), 125.61, 126.30 (CH anthracene or imidazolium), 127.53 (quaternary C), 128.71, 129.39 (CH anthracene or imidazolium), 130.76 (quaternary C), 131.21, 136.92 (CH anthracene or imidazolium). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3061 (C-H aromatic), 2925 and 2854 (C-H aliphatic), 1549 (C=C aromatic), 845 (PF₆⁻). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 387 nm (5500), 370 nm (6800), 354 nm (5100), 254 nm (160900). Elemental analysis for C₂₉H₃₇F₆N₂P, Calcd: C, 62.36; H, 6.68; N, 5.02 %. Found: C, 62.33; H, 6.72; N, 5.01 %.

1-(anthracen-9-yl)-3-dodecyl-2H-imidazol-3-ium iodide (70).

Following the general procedure using **55** (0.165 g, 0.33 mmol) and potassium iodide (0.225 g, 1.35 mmol) provided **70** with a yield of 91 % (0.164 g, 0.30 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.28-1.53 (broad m, 18H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 2.14 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH₂-CH₂), 4.92 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 7.42 (d, 2H, J = 8.76 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.50 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.59-7.69 (m, 4H, CH anthracene or imidazolium), 7.95 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.15-8.18 (m, 2H, CH anthracene or imidazolium), 8.77 (s, 1H, CH anthracene or imidazolium), 10.05 (s, 1H, N-CH-N). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.94 (C-CH₃ aliphatic chain), 22.50, 26.05, 28.92, 29.16, 29.30, 29.35, 29.43, 29.46, 30.31, 31.73 (CH₂ aliphatic chain), 50.89 (N-CH₂), 120.43, 124.19 (CH anthracene or imidazolium), 124.31 (quaternary C), 125.21, 126.20 (CH anthracene or imidazolium), 127.41 (quaternary C), 128.70, 129.26 (CH anthracene or imidazolium), 130.73 (quaternary C), 131.07, 137.83 (CH anthracene or imidazolium). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3044 (C-H aromatic), 2920 and 2850 (C-H aliphatic), 1544 (C=C aromatic). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$ (ϵ L.mol⁻¹.cm⁻¹) = 387 nm (6700), 369 nm (8300), 354 nm (6700), 289 nm (3500), 254 nm (165900). Elemental analysis for C₂₉H₃₇I N₂, Calcd: C 64.44; H, 6.90; N, 5.18 %. Found: C, 64.34; H, 6.89; N, 5.20 %.

1-(anthracen-9-yl)-3-dodecyl-2H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (71).

Following the general procedure using **55** (0.171 g, 0.35 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.222 g, 0.77 mmol) provided **71** with a yield of 91 % (0.219 g, 0.32 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.33 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.28-1.45 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.10 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.58 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH_2), 7.36 (d, 2H, J = 8.76 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.54 (t, 1H, J = 1.62 Hz, CH anthracene or imidazolium), 7.60-7.70 (m, 4H, CH anthracene or imidazolium), 7.83 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH anthracene or imidazolium), 8.16-8.19 (m, 2H, CH anthracene or imidazolium), 8.78 (s, 1H, CH anthracene or imidazolium), 8.90 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.04 (C-CH_3 aliphatic chain), 22.62, 26.15, 28.85, 29.28, 29.35, 29.41, 29.55, 29.97, 31.86 (CH_2 aliphatic chain), 50.92 (N-CH_2), 119.67 (qua, J = 319.65 Hz, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), 120.09, 123.70 (CH anthracene or imidazolium), 124.27 (quaternary C), 125.72, 126.37 (CH anthracene or imidazolium), 127.61 (quaternary C), 128.83, 129.47 (CH anthracene or imidazolium), 130.87 (quaternary C), 131.33, 137.39 (CH anthracene or imidazolium). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 1423 (C=C aromatic), 1350 and 1138 ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) = 387 nm (4900), 370 nm (6000), 354 nm (4900), 254 nm (156800). Elemental analysis for $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$, Calcd: C, 53.67; H, 5.38; N, 6.06 %. Found: C, 53.88; H, 5.48; N, 6.09 %.

IV. Procedures for the preparation of compounds 72 to 83.

General procedure for Ullmann type-coupling (C-N bond formation).

A mixture of aryl halide, imidazole, potassium carbonate and Cu(II)-NaY was heated with a microwave oven for 140 minutes in sealed vessel. The reaction mixture was resumed with dichloromethane, filtered to remove the catalyst and the filtrate was purified by flash chromatography (silica gel, ethyl acetate/cyclohexane: 30/70) or by column chromatography (silica gel, ethyl acetate) to afford product.

1-(thiophen-2-yl)-2H-imidazole (72).

Following the general procedure using 2-bromothiophene (2.504 g, 15.36 mmol), imidazole (1.364 g, 20.04 mmol), potassium carbonate (2.680 g, 19.39 mmol) and Cu(II)-NaY (1.660 g) at 160 °C provided **72** with a yield of 28 % (0.655 g, 4.36 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.99-7.04 (m, 2H, CH thiophene or imidazole), 7.16-7.22 (m, 3H, CH thiophene or imidazole), 7.79 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 118.78, 120.09, 121.59, 126.17, 130.10, 136.86 (CH thiophene or imidazole), 138.92 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3054 (C-H aromatic), 1422 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) = 238 nm (7600). Elemental analysis for $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_{0.22}\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 54.54; H, 4.21; N, 18.17 %. Found: C, 54.50; H, 4.09; N, 17.90 %.

1-(5-methylthiophen-2-yl)-2H-imidazole (73).

Following the general procedure using 2-bromo-5-methylthiophene (0.550 g, 3.10 mmol), imidazole (0.401 g, 5.89 mmol), potassium carbonate (0.475 g, 3.44 mmol) and Cu(II)-NaY (0.397 g) at 175 °C provided **73** with a yield of 43 % (0.217 g, 1.32 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.50 (d, 3H, J = 0.81 Hz, CH_3 thiophene), 6.64-6.65 (m, 1H, CH thiophene or imidazole), 6.80 (d, 1H, J = 3.84 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.17 (s, 2H, CH thiophene or imidazole), 7.74 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 15.22 (CH_3 thiophene), 118.87, 120.09, 123.82, 129.83 (CH thiophene or imidazole), 135.98, 136.41 (quaternary C), 136.86 (CH thiophene or imidazole). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 1422 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 259 nm (7300), 239 nm (6700). Elemental analysis for $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{S}\cdot 0.17\text{H}_2\text{O}$, Calcd: C, 57.44; H, 5.02; N, 16.75 %. Found: C, 57.42; H, 4.98; N, 16.60 %.

General procedure for the formation of imidazolium.

A mixture of imidazole compound and 1-bromododecane was heated with a microwave oven for 140 minutes at 110 °C in sealed vessel. The corresponding imidazolium salt was purified by flash chromatography (silica gel, dichloromethane to dichloromethane/methanol: 95/5) or by column chromatography (silica gel, dichloromethane/methanol: 95/5) to afford pure product.

3-dodecyl-1-(thiophen-2-yl)-2H-imidazol-3-ium bromide (74).

Following the general procedure using **72** (0.975 g, 6.49 mmol) and 1-bromododecane (5.228 g, 20.97 mmol) provided **74** with a yield of 97 % (2.519 g, 6.31 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.39 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.01 (qui, 2H, J = 7.14 Hz, N- CH_2 - CH_2), 4.61 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2), 7.09-7.12 (m, 1H, CH thiophene or imidazole), 7.32 and 7.33 (dd, 1H, J = 1.38 and 5.49 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.38 and 7.45 (dt, 2H, J = 1.65 and 18.66 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.79 and 7.80 (dd, 1H, J = 1.38 and 4.14 Hz, CH thiophene or imidazole), 11.42 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.68 (C- CH_3 aliphatic chain), 22.23, 25.86, 28.66, 28.87, 28.99, 29.10, 29.14, 29.17, 29.99, 31.45 (CH_2 aliphatic chain), 50.17 (N- CH_2), 122.17, 122.43, 123.42, 124.19, 126.75 (CH thiophene or imidazole), 134.53 (quaternary C), 135.88 (CH thiophene or imidazole). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3048 (C-H aromatic), 2916 and 2849 (C-H aliphatic), 1563 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 240 nm (8300). Elemental analysis for $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{BrN}_2\text{S}$, Calcd: C, 57.13; H, 7.82; N, 7.01 %. Found: C, 57.00; H, 7.75; N, 7.06 %.

3-dodecyl-1-(5-methylthiophen-2-yl)-2H-imidazol-3-ium bromide (75).

Following the general procedure using **73** (0.519 g, 3.16 mmol) and 1-bromododecane (2.585 g, 10.37 mmol) provided **75** with a yield of 99 % (1.298 g, 3.14 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.84 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.38 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 2.00 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N- CH_2 - CH_2), 2.52 (s, 3H, CH_3 thiophene), 4.60 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N- CH_2), 6.74 (d, 1H, J = 3.57 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.33 (s, 1H, CH thiophene or imidazole), 7.37 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.51 (d, 1H, J = 3.54 Hz, CH thiophene or imidazole), 11.32 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.73 (C- CH_3 aliphatic chain), 15.13 (CH_3 thiophene), 22.29, 25.92, 28.73, 28.94, 29.06, 29.17, 29.22, 29.23, 30.07, 31.51 (CH_2 aliphatic chain), 50.16 (N- CH_2), 121.99, 122.36, 123.30, 124.62 (CH thiophene or imidazole), 131.50 (quaternary C), 135.77 (CH thiophene or imidazole), 139.17 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 1423 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 269 nm (7000), 240 nm

(7500). Elemental analysis for $C_{20}H_{33}BrN_2S \cdot 0.50H_2O$, Calcd: C, 56.86; H, 8.11; N, 6.63 %. Found: C, 56.85; H, 8.09; N, 6.54 %.

General procedure for metathesis in water – anion exchange.

A mixture of imidazolium bromide dissolved in dichloromethane and a mixture of the corresponding salt dissolved in water were stirred together for 48 hours. The organic layer was separated off, the aqueous layer was washed with dichloromethane. The organic layers were collected and dried over calcium chloride. The corresponding imidazolium salt was purified by flash chromatography (silica gel, dichloromethane to dichloromethane/methanol: 95/5) to afford product.

3-dodecyl-1-(thiophen-2-yl)-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (76).

Following the general procedure using **74** (0.506 g, 1.27 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.337 g, 2.67 mmol) provided **76** with a yield of 46 % (0.235 g, 0.58 mmol). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.36 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 1.95 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, N- CH_2 - CH_2), 4.39 (t, 2H, J = 7.38 Hz, N- CH_2), 7.08-7.11 (m, 1H, CH thiophene or imidazole), 7.34 and 7.36 (dd, 1H, J = 1.38 and 5.49 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.43 and 7.48 (dt, 2H, J = 1.65 and 13.98 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.56 and 7.57 (dd, 1H, J = 1.38 and 3.84 Hz, CH thiophene or imidazole), 9.34 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.03 (C- CH_3 aliphatic chain), 22.61, 26.17, 28.94, 29.26, 29.34, 29.47, 29.54, 29.56, 30.04, 31.83 (CH_2 aliphatic chain), 50.68 (N- CH_2), 122.94, 123.01, 123.45, 124.94, 127.13 (CH thiophene or imidazole), 134.59 (quaternary C), 135.18 (CH thiophene or imidazole). ν_{max}/cm^{-1} 3109 (C-H aromatic), 2920 and 2852 (C-H aliphatic), 1565 (C=C aromatic), 1025 (BF_4^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 240 nm (7500). Elemental analysis for $C_{19}H_{31}BF_4N_2S$, Calcd: C, 56.16; H, 7.69; N, 6.89 %. Found: C, 56.21; H, 7.70; N, 6.49 %.

3-dodecyl-1-(thiophen-2-yl)-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (77).

Following the general procedure using **74** (0.509 g, 1.27 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.453 g, 2.46 mmol) provided **77** with a yield of 53 % (0.311 g, 0.67 mmol). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.30 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.35 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 1.95 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, N- CH_2 - CH_2), 4.33 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N- CH_2), 7.08-7.11 (m, 1H, CH thiophene or imidazole), 7.36 and 7.38 (dd, 1H, J = 1.38 and 5.49 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.43 (t, 1H, J = 1.62 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.46-7.48 (m, 2H, CH thiophene or imidazole), 8.94 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.05 (C- CH_3 aliphatic chain), 22.63, 26.18, 28.91, 29.29, 29.33, 29.47, 29.57, 29.88, 31.86 (CH_2 aliphatic chain), 50.76 (N- CH_2), 123.16, 123.26, 123.31, 125.26, 127.12 (CH thiophene or imidazole), 134.37 (quaternary C), 134.80 (CH thiophene or imidazole). ν_{max}/cm^{-1} 3121 (C-H aromatic), 2919 and 2851 (C-H aliphatic), 1573 (C=C aromatic), 856 (PF_6^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ L.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) = 241 nm (7500). Elemental analysis for $C_{19}H_{31}F_6N_2PS$, Calcd: C, 49.13; H, 6.73; N, 6.03 %. Found: C, 49.10; H, 6.74; N, 6.04 %.

3-dodecyl-1-(thiophen-2-yl)-2H-imidazol-3-ium iodide (78).

Following the general procedure using **74** (0.504 g, 1.26 mmol) and potassium iodide (0.525 g, 3.16 mmol) provided **78** with a yield of 34 % (0.191 g, 0.43 mmol). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t,

3H, $J = 6.30$ Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.46 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.02 (qui, 2H, $J = 7.68$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.58 (t, 2H, $J = 7.68$ Hz, N-CH_2), 7.09-7.12 (m, 1H, CH thiophene or imidazole), 7.34 and 7.35 (dd, 1H, $J = 1.38$ and 5.49 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.42 and 7.47 (dt, 2H, $J = 1.92$ and 13.98 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.77 and 7.79 (dd, 1H, $J = 1.38$ and 3.84 Hz, CH thiophene or imidazole), 10.86 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.92$ (C-CH_3 aliphatic chain), 22.48, 26.07, 28.88, 29.13, 29.23, 29.35, 29.41, 30.15, 31.70 (CH_2 aliphatic chain), 50.61 (N-CH_2), 122.43, 123.17, 123.55, 124.78, 127.02 (CH thiophene or imidazole), 134.43 (quaternary C), 135.69 (CH thiophene or imidazole). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3069 (C-H aromatic), 2919 and 2849 (C-H aliphatic), 1562 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 366 nm (1200), 239 nm (19400). Elemental analysis for $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{S}$, Calcd: C, 51.12; H, 7.00; N, 6.27 %. Found: C, 51.31; H, 7.07; N, 6.05 %.

3-dodecyl-1-(thiophen-2-yl)-2H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (79).

Following the general procedure using **74** (0.509 g, 1.27 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.578 g, 2.01 mmol) provided **79** with a yield of 82 % (0.626 g, 1.04 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, 3H, $J = 6.30$ Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.27-1.37 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.97 (qui, 2H, $J = 7.41$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 4.36 (t, 2H, $J = 7.41$ Hz, N-CH_2), 7.11-7.14 (m, 1H, CH thiophene or imidazole), 7.39 and 7.41 (dd, 1H, $J = 1.38$ and 5.49 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.44 (t, 1H, $J = 1.65$ Hz, CH thiophene or imidazole), 7.48-7.51 (m, 2H, CH thiophene or imidazole), 9.17 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.03$ (C-CH_3 aliphatic chain), 22.62, 26.10, 28.83, 29.25, 29.27, 29.41, 29.53, 29.95, 31.85 (CH_2 aliphatic chain), 50.86 (N-CH_2), 119.78 (qua, $J = 319.65$ Hz, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), 123.36, 123.51, 125.36, 127.13 (CH thiophene or imidazole), 134.18 (quaternary C), 135.06 (CH thiophene or imidazole). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 2929 and 2857 (C-H aliphatic), 1422 (C=C aromatic), 1351 and 1139 ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 239 nm (7300). Elemental analysis for $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3$, Calcd: C, 42.06; H, 5.21; N, 7.01 %. Found: C, 42.05; H, 5.27; N, 7.06 %.

3-dodecyl-1-(5-methylthiophen-2-yl)-2H-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (80).

Following the general procedure using **75** (0.243 g, 0.59 mmol) and potassium tetrafluoroborate (0.216 g, 1.71 mmol) provided **80** with a yield of 75 % (0.186 g, 0.44 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (t, 3H, $J = 6.30$ Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.35 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.94 (qui, 2H, $J = 7.68$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.52 (d, 3H, $J = 0.21$ Hz, CH_3 thiophene), 4.38 (t, 2H, $J = 7.68$ Hz, N-CH_2), 6.73-6.74 (m, 1H, $J = 3.57$ Hz, CH thiophene or imidazole), 7.31 (d, 1H, $J = 3.84$ Hz, CH thiophene or imidazole), 7.39-7.42 (m, 2H, CH thiophene or imidazole), 9.27 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.00$ (C-CH_3 aliphatic chain), 15.33 (CH_3 thiophene), 22.58, 26.13, 28.91, 29.24, 29.32, 29.45, 29.51, 29.53, 30.06, 31.81 (CH_2 aliphatic chain), 50.57 (N-CH_2), 122.77, 122.84, 123.36, 124.91 (CH thiophene or imidazole), 131.49 (quaternary C), 134.87 (CH thiophene or imidazole), 139.93 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 2929 and 2857 (C-H aliphatic), 1422 (C=C aromatic), 1047 (BF_4^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\epsilon \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 272 nm (6300), 240 nm (6500). Elemental analysis for $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{N}_2\text{S}$, Calcd: C, 57.14; H, 7.91; N, 6.66 %. Found: C, 56.91; H, 7.88; N, 6.67 %.

3-dodecyl-1-(5-methylthiophen-2-yl)-2H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (**81**).

Following the general procedure using **75** (0.238 g, 0.58 mmol) and potassium hexafluorophosphate (0.259 g, 1.41 mmol) provided **81** with a yield of 85 % (0.233 g, 0.49 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.35 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.93 (qui, 2H, J = 7.41 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.53 (d, 3H, J = 0.81 Hz, CH_3 thiophene), 4.32 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH_2), 6.73-6.74 (m, 1H, CH thiophene or imidazole), 7.24 (d, 1H, J = 3.84 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.40-7.43 (m, 2H, CH thiophene or imidazole), 8.88 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.04 (C- CH_3 aliphatic chain), 15.38 (CH_3 thiophene), 22.62, 26.15, 28.90, 29.27, 29.32, 29.46, 29.56, 29.91, 31.85 (CH_2 aliphatic chain), 50.67 (N-CH_2), 123.03, 123.18, 124.94 (CH thiophene or imidazole), 131.25 (quaternary C), 134.50 (CH thiophene or imidazole), 140.35 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3109 (C-H aromatic), 2918 and 2851 (C-H aliphatic), 1587 (C=C aromatic), 857 (PF_6^-). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 270 nm (6300), 239 nm (6700). Elemental analysis for $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{N}_2\text{PS}$, Calcd: C, 50.20; H, 6.95; N, 5.85 %. Found: C, 50.21; H, 6.91; N, 5.84 %.

3-dodecyl-1-(5-methylthiophen-2-yl)-2H-imidazol-3-ium iodide (**82**).

Following the general procedure using **75** (0.233 g, 0.56 mmol) and potassium iodide (0.301 g, 1.81 mmol) provided **82** with a yield of 87 % (0.225 g, 0.49 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.30 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.26-1.38 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.00 (qui, 2H, J = 7.68 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.52 (s, 3H, CH_3 thiophene), 4.57 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH_2), 6.73-6.75 (m, 1H, CH thiophene or imidazole), 7.38-7.40 (m, 2H, CH thiophene or imidazole), 7.50 (d, 1H, J = 3.84 Hz, CH thiophene or imidazole), 10.75 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.86 (C- CH_3 aliphatic chain), 15.32 (CH_3 thiophene), 22.42, 25.99, 28.82, 29.07, 29.17, 29.29, 29.34, 29.36, 30.13, 31.65 (CH_2 aliphatic chain), 50.45 (N-CH_2), 122.23, 122.95, 123.41, 124.75 (CH thiophene or imidazole), 131.29 (quaternary C), 135.35 (CH thiophene or imidazole), 139.66 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic), 1424 (C=C aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 359 nm (1000), 280 nm (7800), 240 nm (18700). Elemental analysis for $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{IN}_2\text{S}$, Calcd: C, 52.17; H, 7.22; N, 6.08 %. Found: C, 52.05; H, 7.32; N, 5.90 %.

3-dodecyl-1-(5-methylthiophen-2-yl)-2H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (**83**).

Following the general procedure using **75** (0.210 g, 0.51 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.261 g, 0.91 mmol) provided **83** with a yield of 86 % (0.267 g, 0.44 mmol). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H, J = 6.87 Hz, CH_3 aliphatic chain), 1.27-1.36 (broad m, 18H, CH_2 aliphatic chain and $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.95 (qui, 2H, J = 8.22 Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.54 (d, 3H, J = 1.11 Hz, CH_3 thiophene), 4.34 (t, 2H, J = 7.68 Hz, N-CH_2), 6.75-6.77 (m, 1H, CH thiophene or imidazole), 7.24 (d, 1H, J = 3.84 Hz, CH thiophene or imidazole), 7.41 and 7.44 (dt, 2H, J = 1.65 and 10.14 Hz, CH thiophene or imidazole), 9.09 (s, 1H, N-CH-N). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.02 (C- CH_3 aliphatic chain), 15.37 (CH_3 thiophene), 22.61, 26.07, 28.82, 29.25, 29.39, 29.51, 29.52, 29.97, 31.83 (CH_2 aliphatic chain), 50.75 (N-CH_2), 119.78 (qua, J = 319.65, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), 123.51, 123.23, 123.32, 124.90 (CH thiophene or imidazole), 131.05 (quaternary C), 134.73 (CH thiophene or imidazole), 140.53 (quaternary C). $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3055 (C-H aromatic). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) = 272 nm (6000), 239 nm (6400). Elemental analysis for $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3$, Calcd: C, 43.06; H, 5.42; N, 6.85 %. Found: C, 43.04; H, 5.47; N, 6.84 %.

V. Procedures for the preparation of compounds **84** to **87**.

Preparation of 4-bromopyridine.

4-bromopyridine hydrochloride and sodium carbonate were dissolved in water and stirred for 30 minutes (basic pH). 4-bromopyridine is collected by extraction of aqueous layer by ethyl acetate and dried over magnesium sulfate. Ethyl acetate is removed and 4-bromopyridine is dried under vacuum for 1 hour.

4-(2*H*-imidazol-1-yl)pyridine (**84**).

A mixture of 4-bromopyridine (1.000 g, 6.33 mmol), imidazole (1.007 g, 14.64 mmol), potassium carbonate (2.045 g, 14.80 mmol) and Cu(II)-NaY (1.345 g) was heated with a microwave oven at 180 °C for 140 minutes in a sealed tube. The reaction mixture was resumed with ethyl acetate, filtered to remove the catalyst and the filtrate was purified by flash chromatography (aluminium oxide, dichloromethane) to afford **84** with a yield of 27 % (0.246 g, 1.69 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.27 (s, 1H, *CH* pyridine or imidazole), 7.34-7.36 (m, 2H, *CH* pyridine or imidazole), 7.40 (s, 1H, *CH* pyridine or imidazole), 8.03 (s, 1H, N-*CH*-N), 8.71-8.73 (m, 2H, *CH* pyridine or imidazole). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 114.32 (CH pyridine or imidazole), 116.63 (CH pyridine or imidazole), 131.50 (CH pyridine or imidazole), 134.78 (CH pyridine or imidazole), 143.43 (quaternary C), 151.62 (CH pyridine or imidazole).

1-dodecyl-4-(3-dodecyl-2*H*-imidazol-3-ium-1-yl)pyridinium bromide (**85**).

A mixture of **84** (0.224 g, 1.54 mmol) and 1-bromododecane (10.17 g, 40.82 mmol) was heated for 24 hours at 135 °C in a flask under a static vacuum. The filtrate was washed with diethyl ether and purified by recrystallization (methanol/ethyl acetate) to provide **85** with a yield of 50 % (0.494 g, 0.77 mmol). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.84 (t, 6H, *J* = 6.57 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.23 (broad s, 36H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.88-1.98 (m, 4H, N-CH₂-CH₂), 4.30 (t, 2H, *J* = 7.14 Hz, N-CH₂), 4.64 (t, 2H, *J* = 7.14 Hz, N-CH₂), 8.19 (s, 1H, *CH* pyridinium or imidazolium), 8.65-8.70 (m, 3H, *CH* pyridinium or imidazolium), 9.46 (d, 2H, *J* = 6.87 Hz, *CH* pyridinium or imidazolium), 10.43 (s, 1H, N-*CH*-N). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 15.80 (C-CH₃ aliphatic chain), 23.93, 27.22, 27.33, 30.27, 30.54, 30.67, 30.73, 30.77, 30.81, 30.84, 32.37, 33.13, 51.97, 62.64 (CH₂ aliphatic chain), 120.68 (CH pyridinium or imidazolium), 122.38 (CH pyridinium or imidazolium), 126.26 (CH pyridinium or imidazolium), 139.50 (CH pyridinium or imidazolium), 148.55 (quaternary C), 149.06 (CH pyridinium or imidazolium).

1-dodecyl-4-(3-dodecyl-2*H*-imidazol-3-ium-1-yl)pyridinium hexafluorophosphate (**86**).

A mixture of **85** (0.050 mg, 0.078 mmol) dissolved in ethanol and a mixture of potassium hexafluorophosphate (0.256 g, 1.39 mmol) dissolved in water were stirred together for 72 hours. The filtrate was retrieved, washed with water and dried to afford **86** with a yield 95 % (0.057 g, 0.074 mmol). ¹H NMR (300 MHz, acetone-*d*₆): δ = 0.86 (t, 6H, *J* = 6.87 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.26-1.45 (broad m, 36H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 2.11-2.17 (m, 4H, N-CH₂-CH₂), 4.57 (t, 2H, *J* = 7.41 Hz, N-CH₂), 4.93 (t, 2H, *J* = 7.41 Hz, N-CH₂), 8.22-8.23 (m, 1H, *CH* pyridinium or imidazolium),

8.63 (t, 1H, J = 1.65 Hz, CH pyridinium or imidazolium), 8.76 (d, 2H, J = 7.14 Hz, CH pyridinium or imidazolium), 9.51 (d, 2H, J = 7.41 Hz, CH pyridinium or imidazolium), 10.16 (s, 1H, N-CH-N).

1-dodecyl-4-(3-dodecyl-2H-imidazol-3-ium-1-yl)pyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (87).

A mixture of **85** (0.050 g, 0.078 mmol) and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (0.330 g, 1.15 mmol) dissolved in ethanol was stirred for 72 hours. Ethanol was removed and the reaction mixture was resumed with water. The corresponding imidazolium was retrieved by extraction with dichloromethane. The organic layers were collected, dried over magnesium sulfate and dried under vacuum to afford **87** with a yield of 96 % (0.078 g, 0.075 mmol). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 6H, J = 6.93 Hz, CH₃ aliphatic chain), 1.27-1.38 (broad m, 36H, CH₂ aliphatic chain and N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.95-2.11 (m, 4H, N-CH₂-CH₂), 4.34 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 4.61 (t, 2H, J = 7.41 Hz, N-CH₂), 7.55 (t, 1H, J = 1.92 Hz, CH pyridinium or imidazolium), 8.27 (t, 1H, J = 1.92 Hz, CH pyridinium or imidazolium), 8.48 (d, 2H, J = 7.14 Hz, CH pyridinium or imidazolium), 8.90 (d, 2H, J = 7.14 Hz, CH pyridinium or imidazolium), 9.63 (s, 1H, N-CH-N).

Annexe

I. Données cristallographiques

Composé 3	Iodure de 1-(4-(dodécyloxy)phényle)-3-méthyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium
Formule brute	C ₂₂ H ₃₅ IN ₂ O
Masse moléculaire	470,43
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> -1
a (Å)	6,9030(3)
b (Å)	8,8000(3)
c (Å)	20,7260(6)
α (°)	77,838(2)
β (°)	82,092(2)
γ (°)	70,1190(16)
V (Å ³)	1154,44(7)
Z	2
Densité (g.cm ⁻³)	1,353
Température (K)	193(2)
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	1,399
2θ max (°)	29,99
Nombre de réflexions	6383
h, k, l max	8, 12, 29

II. Cristaux liquides

1. Composés 3 à 6 :

Tableau d'indexation des réflexions détectées aux petits angles en diffraction de rayons X de la mésophase :

Composé	3	4	5	6
T (°C)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
65				39,89
70				39,38
75				38,98
80				38,66
85				38,27
90	41,47	40,14	37,66	37,89
100	41,10	39,52	37,35	
110	40,49	39,10	36,87	
120	39,80	38,64	36,52	
130	39,29	38,64	36,05	
140	38,91	38,04	35,66	
150	38,32	37,66	35,35	
160	37,82	36,86		
170	37,43	36,29		
180	36,97	35,92		
190	36,52	35,63		
200	36,13			

Tableau d'indexation des aires moléculaires calculées :

Composé	3	4	5	6
T (°C)	S (Å ²)	S (Å ²)	S (Å ²)	S (Å ²)
65				37,10
70				37,69
75				38,18
80				38,60
85				39,10
90	31,21	32,56	36,13	39,61
100	31,72	33,28	36,65	
110	32,40	33,86	37,34	
120	33,17	34,47	37,93	
130	33,81	35,23	38,65	
140	34,36	35,81	39,31	
150	35,10	36,45	39,90	
160	35,79	37,04		
170	36,39	37,85		
180	37,05	38,47		
190	37,75	39,01		
200	38,38			

2. Composés 13, 18 et 19 :

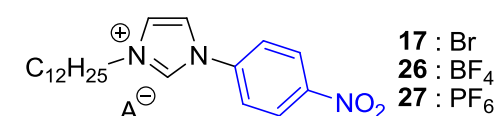
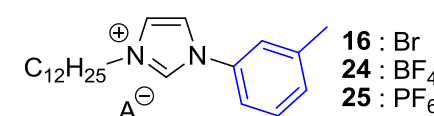
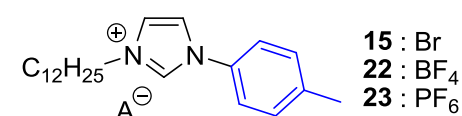
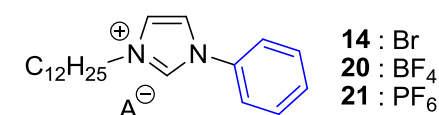
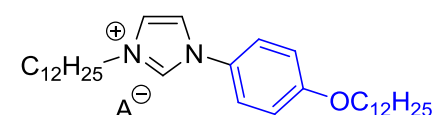
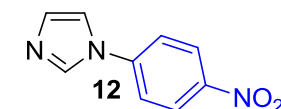
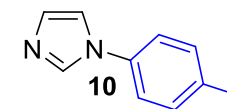
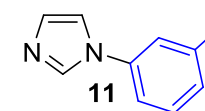
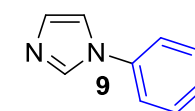
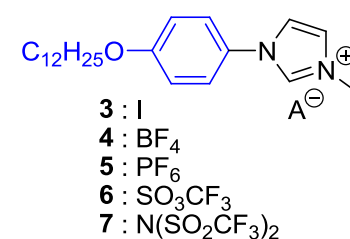
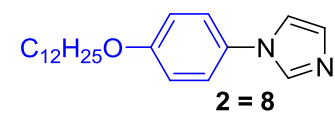
Tableau d'indexation des réflexions détectées aux petits angles en diffraction de rayons X de la mésophase :

Composé	13	18	19
T (°C)	d (Å)	d (Å)	d (Å)
25			29,87
40			29,34
60		29,55	28,72
70			28,35
80	33,31	29,17 / 29,20	28,13 / 28,22
90		28,98 / 29,10	27,78
95		28,87	
100	31,57	28,77	27,58
105		28,65	
110	31,43	28,60	27,29
115		28,54	
120	31,12 / 30,84	28,39	
130	30,37	28,02	
135		27,83	
140	30,37 / 30,11		
150	29,97		
160	29,64 / 29,33		
170	29,20		
180	28,68		

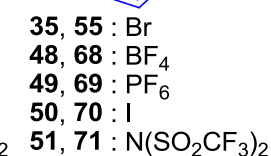
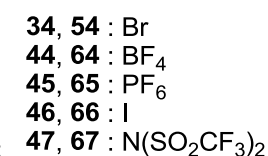
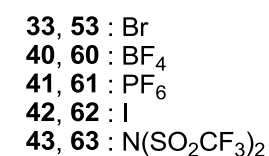
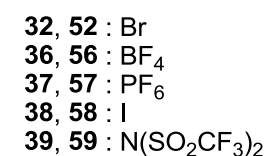
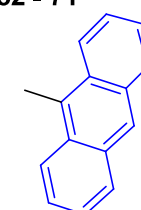
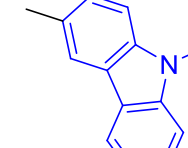
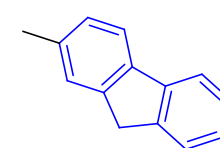
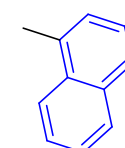
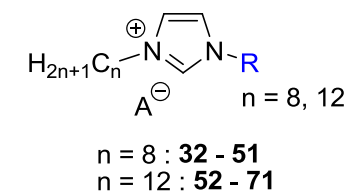
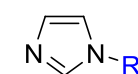
Tableau d'indexation des aires moléculaires calculées :

Composé	13	18	19
T (°C)	S (Å ²)	S (Å ²)	S (Å ²)
25			29,41
40			30,25
60		29,54	31,33
70			31,95
80	25,97	30,35 / 30,33	32,42 / 32,31
90		30,76 / 30,64	33,05
95		30,99	
100	27,78	31,20	33,51
105		31,44	
110	28,10	31,60	34,09
115		31,77	
120	28,58 / 28,83	32,05	
130	29,06	32,69	
135		33,02	
140	29,69 / 29,94		
150	30,28		
160	30,83 / 31,16		
170	31,51		
180	32,29		

Chapitre II



Chapitre III



Chapitre IV

