



Vers des batteries lithium organiques innovantes mettant en jeu des polymères à base de Nméthylphénothiazines modifiées

Romain Guilmin

► To cite this version:

Romain Guilmin. Vers des batteries lithium organiques innovantes mettant en jeu des polymères à base de Nméthylphénothiazines modifiées. Autre. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI002 . tel-01289293

HAL Id: tel-01289293

<https://theses.hal.science/tel-01289293>

Submitted on 16 Mar 2016

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Romain GUILMIN

Thèse dirigée par **Jean-Claude LEPRETRE** et
codirigée par **Fannie ALLOIN**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces**
dans l'**École Doctorale I-MEP2 (Ingénierie – Matériaux, Mécanique,
Energétique, Environnement, Procédés, Production)**

Vers des batteries lithium organiques innovantes mettant en jeu des polymères à base de *N*- méthylphénothiazines modifiées

Thèse soutenue publiquement le **04 février 2016**,
devant le jury composé de :

M. Philippe POIZOT

PR à l'Université de Nantes

Président / Examineur

M. Thierry LE MERCIER

Directeur de Laboratoire SOLVAY, Paris

Examineur

M. Christophe BUCHER

DR à l'Ecole normale supérieure de Lyon

Rapporteur

M. Frédéric SAUVAGE

CR à l'Université de Picardie Jules Verne, Amiens

Rapporteur

M. Jean-Claude LEPRETRE

PR à l'Université Joseph Fourier, Grenoble

Directeur de thèse

Mme Fannie ALLOIN

Directeur de recherche, UMR 5279

Co-directeur de thèse



Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) au sein de l'équipe Electrolyte Solide Amorphe (ELSA) sous la direction de Jean-Claude Leprêtre, Professeur à l'Université Joseph Fourier et directeur du LEPMI, et de Fannie Alloin, directrice de recherche au CNRS et responsable de l'équipe ELSA.

Mes premiers remerciements iront aux membres du jury et en premier lieu à Philippe Poizot qui a accepté de présider ce jury de thèse et d'examiner ce travail aux cotés de Thierry Le Mercier. Merci également à Christophe Bucher et Frédéric Sauvage qui, par leur rôle de rapporteurs, ont permis de bonifier ce travail. Je les remercie notamment pour leurs remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à celui-ci.

Je voudrais continuer en remerciant les personnes qui ont encadré cette thèse, à savoir Fannie Alloin et Jean-Claude Leprêtre. La première citée, honneur aux femmes, a grandement contribué à la réalisation de ce manuscrit et m'a apporté sans aucun doute une rigueur scientifique dont elle seule a le secret tandis que le second, par ses idées, son aide régulière et sa tactique pour venir lire l'Equipe par-dessus mon épaule, a permis de mener à bien cette collaboration. Fannie et Jean-Claude, un grand merci à vous !

Il m'est impossible de ne pas avoir une pensée pour Jean-Yves Sanchez, aujourd'hui évadé en Espagne, pour son rôle dans mon entrée au LEPMI. Ses cours de master sur les batteries resteront un formidable souvenir.

Je tiens à remercier Cristina Iojoiu, Laure Cointeaux et Renaud Bouchet pour leurs expertises et leurs conseils tout au long de ma thèse. Merci à vous !

Une thèse se construit également en dehors de son laboratoire. J'ai donc une pensée pour les différents chercheurs, personnels techniques et administratifs du LEPMI et de Grenoble INP. Un grand merci à Augustine Alessio de l'école doctorale I-MEP² pour sa disponibilité et la gestion administrative de cette thèse. Merci à Florian Molton pour ses connaissances et son aide lors des mesures RPE. Merci à Laure Fort pour sa gentillesse et sa patience lors des après-midis MALDI !

Ces remerciements seraient incomplets si j'omettais d'adresser ma reconnaissance à Elodie Bidal avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler dans le cadre du label Recherche et Enseignement Supérieur (RES) de l'Université Grenoble Alpes. Son rôle de tutrice m'a permis de profiter au maximum de cette expérience d'enseignement grâce à sa grande compétence. Elodie, merci !

Je remercie également les étudiants de l'IUT Mesures Physiques pour leur implication et leur gentillesse durant ces deux dernières années.

Si aujourd'hui l'électrochimie me parle un peu mieux qu'avant, c'est avant tout grâce à Sébastien et Thibault qui m'ont permis de maîtriser (un peu !) les rouages de cette science. Seb et Titi, merci !

Bien évidemment, il est inconcevable pour moi de ne pas citer dans ses lignes tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires qui ont participé à ma vie au laboratoire. Plus particulièrement, merci à Yaya pour ses recherches toujours plus..... intéressantes. Merci à Laz pour la précision de ses prévisions météo. Merci à Toc pour sa passion de la bricole qui a permis de faire d'une paillasse LA paillasse ! Merci à Titi pour ses fous rires d'une autre planète. Merci à Bubulle de ne m'avoir jamais laissé mourir de faim ! Merci à Clément pour sa curiosité sans faille ! Merci à Seb pour sa technique légendaire de tassage de colonne de chromatographie ! Merci à Papayou pour les débats sportifs du lundi matin ! Et enfin merci à tous les autres : Alice, Olesia, Faustin, Dat, Priew, Luca, Marco, Romain, Amadou, Anil, Rob, Arthur, Lavinia, Adama et j'en oublie certainement. MERCI A VOUS TOUS pour tous ces moments !!!

J'aimerais également que, dans ces remerciements, figure une personne que je connais depuis maintenant 15 ans et qui a participé, à sa manière, au bon déroulement de cette thèse. Xavier, merci pour ces interminables discussions, ces mémorables dégustations et ces inoubliables virées à travers les vignobles de France. Merci à toi !

Je voudrais finir par remercier ceux sans qui tout ça n'aurait jamais été possible à savoir mes proches. Ma famille tout d'abord et notamment mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix : Merci Mundy et merci le Père pour tout ce que vous avez fait. Mes frères et sœurs, Marion, Matthieu (mon têtard), Léa et Agathe. Merci à vous d'être là ! Merci à mes grands-parents ! Merci à mes nièces Luna et Lily pour les parties de Croque Carotte endiablées. Et enfin un grand merci à Rébecca qui me soutient et me supporte depuis quelques années maintenant et qui m'a donné la plus belle chose au monde, ma fille Léna. Merci à toutes les deux !



*L'expérience, ce n'est pas ce qui arrive à quelqu'un, c'est ce que quelqu'un fait
avec ce qui lui arrive.*

Aldous Huxley (*Le meilleur des mondes*)

TABLE DES MATIERES

<i>Introduction Générale.....</i>	<i>15</i>
<i>Chapitre I. Etat de l'Art</i>	<i>23</i>
<i>I. Accumulateurs au lithium</i>	<i>25</i>
<i>I.1. Généralités.....</i>	<i>25</i>
<i>I.2. Accumulateur Lithium-métal</i>	<i>25</i>
<i>I.3. Accumulateur Lithium-ion.....</i>	<i>28</i>
I.3.1. L'électrode négative – LiC ₆ et SEI	29
I.3.2. Autres matériaux d'électrode négative	31
I.3.3. L'électrolyte.....	33
I.3.4. Le séparateur.....	38
I.3.5. L'électrode positive	38
<i>II. Electrodes positives organiques</i>	<i>42</i>
<i>II.1. Polymères conjugués pour électrode positive de batteries Li-ion</i>	<i>43</i>
<i>II.2. Dérivés de quinone.....</i>	<i>46</i>
<i>II.3. Poly(organo-disulfure)</i>	<i>49</i>
<i>II.4. Polymères organiques radicalaires</i>	<i>50</i>
<i>II.5. Polymères rédox conjugués</i>	<i>52</i>
<i>II.6. Divers matériaux organiques d'électrodes positives</i>	<i>53</i>
<i>II.7. Matériaux d'électrodes hybrides</i>	<i>55</i>
<i>III. Une cible de choix : la phénothiazine (PT)</i>	<i>57</i>
<i>III.1. Phénothiazine et dérivés.....</i>	<i>57</i>
<i>III.2. Polymères et Phénothiazine.....</i>	<i>60</i>

<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>63</i>
---	-----------

Chapitre II. Synthèse et Caractérisations de Dérivés de N-méthylphénothiazine..... 77

A/ Monomères dérivés de la N-méthylphénothiazine (MPT)..... 80

I. La N-méthylphénothiazine (MPT)..... 80

I.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)81

I.1.1. RMN ¹H.....81

I.1.2. RMN ¹³C.....82

I.2. Spectroscopie infrarouge (IR)83

I.3. Spectroscopie UV-visible83

II. La 3,7-dicarbaldéhyde-N-méthylphénothiazine (DCAMPT) 85

II.1. Oxydation de la DCAMPT – Dérivé bis-acide carboxylique (MPTDO).....89

II.2. Oxydation de Dakin – Dérivé bis-phénol (DPMPT).....90

II.3. Ajout d'une fonction allyle91

II.4. Réduction de la DCAMPT – Dérivé bis-alcool (DHMMPT)92

III. La 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine (DAMPT) 93

III.1. Nitration de la N-méthylphénothiazine94

III.2. Amination par réduction des fonctions nitro96

B/ Polymères à base de N-méthylphénothiazine modifiées 99

IV. Synthèse de polymères dérivés de N-méthylphénothiazine..... 99

IV.1. Polyamide de MPT (PAd-MPT)99

IV.1.1. Synthèse.....99

IV.1.2. Caractérisations structurales	101
IV.2. Polyimine de MPT (PI-MPT).....	102
IV.2.1. Synthèse.....	103
IV.2.2. Caractérisations structurales	104
IV.3. Polyamine de MPT (PAn-MPT)	105
IV.4. Polyester de MPT (PEs-MPT)	106
IV.5. Polyéther de MPT (PEt-MPT).....	108
IV.6. Solubilité des poly(N-méthylphénothiazine)	110
IV.7. Evaluation des masses des polymères.....	111
 Références bibliographiques.....	 114

Chapitre III. Caractérisation Electrochimique et Spectrale de dérivés de N-méthylphénothiazine..... 119

I. La N-méthyl-phénothiazine (MPT)	119
I.1. Etude électrochimique	119
I.1.1. Voltampérométrie cyclique (VC)	119
I.1.2. Etude sur électrode tournante (EDT)	122
I.2. Etude EDT et UV-visible du radical cation $MPT^{+\bullet}$	123
I.3. Etude RPE du radical cation $MPT^{+\bullet}$	125
II. La 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine et les fonctions associées	127
II.1. Etude de la 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine (DAMPT).....	127
II.1.1. Etude électrochimique.....	127
II.1.2. Etude EDT et UV-visible du radical cation $DAMPT^{+\bullet}$	129
II.2. Effet d'une fonction imine $N=C$	130
II.3. Effet d'une fonction amide $N=C=O$	132
II.3.1. Comparaison UV-visible des radicaux cations $DMAMPT^{+\bullet}$ et $DAMPT^{+\bullet}$	134

II.3.2.Comparaison RPE des radicaux cations DMAMPT ⁺ • et DAMPT ⁺ •	134
III. Fonctionnalisation via les fonctions carbonylées : les fonctions imines et esters	136
<i>III.1. Synthèse.....</i>	<i>136</i>
<i>III.2. Caractérisation électrochimique</i>	<i>138</i>
IV. La fonction éther	141
V. Comparaison des propriétés des composés	145
VI. Conclusion	146
 <i>Références bibliographiques.....</i>	 <i>147</i>

Chapitre IV. Analyse Electrochimique des poly(N-méthylphénothiazine)..... 149

I. Analyse VC des polymères en cellules lithium	152
<i>I.1. Le polymère poly(imine) PI-MPT</i>	<i>153</i>
<i>I.2. Le polymère poly(amide) PAd-MPT.....</i>	<i>154</i>
<i>I.3. Le polymère poly(amine) PAn-MPT.....</i>	<i>157</i>
<i>I.4. Le polymère poly(éther) PEt-MPT</i>	<i>158</i>
II. Tests en cyclage des cellules polymères/LP30/Li	159
<i>II.1. Cyclage galvanostatique</i>	<i>160</i>
<i>II.2. Etude des 3^{ème} cycles à C/20 et C/10</i>	<i>162</i>
<i>II.3. Tests en puissance.....</i>	<i>164</i>
<i>II.4. Conclusions</i>	<i>165</i>

Références bibliographiques.....	167
---	------------

Chapitre V. Partie Expérimentale 169

I. Protocoles et analyses expérimentaux..... 172

I.1. Dérivés de N-méthylphénothiazines.....172

I.1.1. La N-méthylphénothiazine (MPT) commerciale	172
I.1.2. La 3,7-dibromo-N-méthylphénothiazine (DBMPT)	172
I.1.2. La 3,7-dicarbaldéhyde-N-méthylphénothiazine (DCAMPT)	173
I.1.3. La N-méthylphénothiazine-3,7-dioïque (MPTDO)	174
I.1.4. La 3,7-dihydroxyméthyle-N-méthylphénothiazine (DHMMPT).....	175
I.1.6. La 3,7-diphénol-N-méthylphénothiazine (DPMPT).....	176
I.1.7. La 3,7-dipropényloxy-N-méthylphénothiazine (DPOMPT).....	177
I.1.8. La 3,7-dinitro-N-méthylphénothiazine (DNMPT).....	178
I.1.9. La 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine (DAMPT).....	179
I.1.10. La 3,7-dianisidimine-N-méthylphénothiazine (DCAIMPT)	180
I.1.11. La 3,7-diimino-4-bromophényl-méthylène-N-méthylphénothiazine (DlbpmMPT).....	181
I.1.12. La 3,7-diméthylamide-N-méthylphénothiazine (DMAMPT)	182
I.1.13. La N-méthylphénothiazine-3,7-dioïque-, diméthyle ester (MPTDODME)	183
I.1.14. La 3,7-diacétyloxyméthyle-N-méthylphénothiazine (DAMMPT).....	184
I.1.15. La 3,7-diméthoxy-N-méthylphénothiazine (DMMPT).....	185

I.2. Dérivés de poly(N-méthylphénothiazine).....186

I.2.1. Le poly(imine-N-méthylphénothiazine) (PI-MPT)	186
--	-----

I.2.2.	Le poly(amide- <i>N</i> -méthylphénothiazine) (PAd-MPT).....	187
I.2.3.	Le poly(amine- <i>N</i> -méthylphénothiazine) (PAn-MPT).....	188
I.2.4.	Le poly(éther- <i>N</i> -méthylphénothiazine) (PEt-MPT)	189
I.2.5.	Le poly(ester- <i>N</i> -méthylphénothiazine) (PEs-MPT)	190
II.	Techniques expérimentales.....	191
II.1.	<i>Caractérisations physico-chimiques</i>	191
II.1.1.	Spectroscopie RMN	191
II.1.2.	Spectroscopie RPE	191
II.1.3.	Spectroscopie UV-visible	191
II.1.4.	MALDI-TOF	191
II.1.5.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	192
II.2.	<i>Electrochimie</i>.....	192
II.2.1.	Cellule électrochimique à trois électrodes	192
II.2.2.	Tests en cellule	193
	<i>Conclusion Générale</i>	199

INTRODUCTION GENERALE



Depuis de nombreuses années, l'amélioration incessante des systèmes de stockage électrique répond à une demande croissante des industriels commercialisant ces dispositifs. Notamment par une prise de conscience environnementale due à l'augmentation des gaz à effet de serre et de leur impact sur notre planète. Tous les experts préconisent le développement des énergies renouvelables, conclusion émanant des conférences de Rio, Kyoto et de la COP21 sur le climat. En conséquence, il convient de mettre en œuvre différentes stratégies de gestion de l'énergie afin de permettre de diminuer les coûts et d'améliorer les performances énergétiques.

Si l'on se fie aux récentes études environnementales, le transport est l'un des acteurs majeurs dans l'émission de gaz à effet de serre notamment par sa branche routière. L'augmentation rapide du parc automobile électrique s'avère donc à ce jour le principal levier pour diminuer considérablement ces émissions polluantes. Le marché automobile s'est depuis longtemps penché sur ces problèmes avec une forte demande de générateurs électrochimiques rechargeables à haute densité d'énergie. Le cahier des charges des générateurs souhaités, que les véhicules soient électriques (VEs) ou hybrides (VEHs), prévoit une autonomie suffisante pour une masse et un encombrement réduit mais également de forte puissance et une recharge rapide. Et c'est bien là que les systèmes de stockage d'énergie électrochimiques sont attendus, aussi bien pour les accumulateurs ou les super-condensateurs.^[1-4] Cependant, qu'est-ce qu'un générateur électrochimique et quels sont les axes sur lesquels la recherche s'intensifie ?

Un générateur électrochimique est un dispositif capable de restituer sous forme électrique une énergie stockée chimiquement. Deux systèmes sont différenciables sous cette appellation :

- ✚ La pile où les réactions mises en jeu sont irréversibles. Nous parlerons alors de batteries primaires.
- ✚ L'accumulateur, siège de réactions réversibles, dont l'association en série ou parallèle constitue une batterie secondaire et donc rechargeable.

Si l'on remonte l'Histoire du stockage énergétique, il est évident que celui-ci est depuis très longtemps au cœur de l'évolution humaine. Que ce soit le charbon ou le pétrole, ils ont permis à l'homme de progresser et d'innover. Le premier dispositif produisant du courant électrique par conversion électrochimique date de 1799 par Volta puis par Gaston Planté en 1859 pour le développement de la première batterie. Plus d'un siècle plus tard, les systèmes électrochimiques sont très largement utilisés dans des applications telles que les téléphones et ordinateurs portables mais leurs performances restent insuffisantes pour une application en véhicules électriques, nécessitant des systèmes de taille nettement plus élevée. La capacité massique et volumique, la puissance, la durée de vie, la sécurité sont autant de points à améliorer pour espérer un jour un parc automobile fortement électrifié.

Différentes technologies d'accumulateurs ont ainsi vu le jour au fil des années avec dans un premier temps la cellule dite Pb-PbO₂, inventé par Gaston Planté, fonctionnant par le biais de deux électrodes : une positive PbO₂/PbSO₄ et une négative Pb/PbSO₄, le tout immergé dans de l'acide sulfurique et sous l'influence d'un courant électrique.^[6,7] Le plomb a pour inconvénient sa masse volumique (11,3 g.cm⁻³) ce qui empêche la batterie au plomb de postuler aux systèmes mobiles mais son coût est relativement faible et son aptitude à être recyclée à plus de 97% suscitent encore un fort intérêt.^[8] On la retrouve notamment dans nos systèmes de démarrage de véhicule et possède une place de choix dans le stockage stationnaire.

La technologie Ni-Cd, développée à la fin du XIX^{ème} siècle par W. Junger,^[9] est le premier accumulateur alcalin. Ces batteries sont constituées d'une positive à base de nickel (Ni(OH)₂/NiOOH) et d'une négative en cadmium (Cd/Cd(OH)₂) et fonctionnent en milieu aqueux en présence de KOH. Elle présente plusieurs caractéristiques intéressantes comme sa durée de vie et sa faculté à fonctionner à haut régime mais sa faible densité énergétique et son fort effet mémoire qui apparaît lorsque l'accumulateur est chargé/déchargé partiellement durant plusieurs cycles constitue un problème. Il ne peut alors plus se décharger au-delà de la valeur à laquelle il a été habitué d'où le terme d'effet mémoire. Dans le cas du Ni-Cd, cet effet est causé par le fait que durant le processus d'oxydation, la formation de NiOOH requiert une modification de structure. Ces dernières caractéristiques restent handicapantes pour les applications recherchées.^[10] Cet accumulateur reste toutefois un dispositif de choix pour les équipements médicaux et les outils électriques portatifs.

La première technologie d'accumulateur utilisée en VEs est la cellule Ni-MH composée d'une électrode positive à base d'hydroxyde de nickel et d'une électrode négative constituée d'un composé intermétallique hydrurable (M : vanadium, titane, nickel...). Par analogie avec la batterie Ni-Cd, cet alliage remplace le cadmium ce qui permet d'obtenir de hautes densités d'énergie et de réduire l'effet mémoire. De plus, l'impact environnemental est diminué de façon conséquente. Malheureusement, ses points faibles résident dans sa forte autodécharge et son incapacité à subir de fortes surcharges.^[10,11] C'est le constructeur automobile Toyota qui commercialisa cet accumulateur dans son modèle Prius au début des années 90 et ce fût le début de la course au développement d'accumulateurs toujours plus performants.

Les années 90 virent l'apparition de la cellule Lithium-ion (Li-ion) qui supplanta très rapidement les autres technologies notamment par des densités d'énergies massique et volumique beaucoup plus importantes. Cependant, le coût très élevé de ces batteries secondaires reste un frein non négligeable pour le déploiement de ces cellules pour des applications comme le véhicule électrique et le stockage stationnaire. Mais la recherche s'intensifie pour développer des dispositifs pouvant répondre aux exigences attendues.

Le **Tableau 1** présente ainsi les caractéristiques des technologies décrites ci-dessus pour permettre une meilleure comparaison de celles-ci.

Technologie d'accumulateur	Densité d'énergie massique (W.h.kg ⁻¹)	Densité d'énergie volumique (W.h.L ⁻¹)	Tension nominale (V)	Cyclabilité (cycles)	Autodécharge (%/mois)
Pb-PbO₂	25-40 <i>Réaction bilan : $Pb + PbO_2 + 2HSO_4^- + 2H_3O^+ \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 4H_2O$</i>	70-90	2,0-2,15	700-900	2 à 5
Ni-Cd	40-60 <i>Réaction bilan : $2NiO(OH) + Cd + 2H_2O \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$</i>	60-100	1,2	1000-2000	20 à 25
Ni-MH	60-80 <i>Réaction bilan : $NiO(OH) + MH \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + M$</i>	120-200	1,2	600-800	20 à 25
Li-ion	100-150 <i>Réaction bilan : $Li_xC_6 + Li_{(1-x)}MO_y \rightleftharpoons LiMO_y + 6C$</i>	150-350	3,5-4,2	500-2500	5 à 10

Tableau 1 : Caractéristiques chimiques et techniques des différentes technologies d'accumulateurs (M est un oxyde de métaux de transition type cobalt ou manganèse)^[5]

Pour se faire une idée de l'importance que prennent les accumulateurs dans le monde, il suffit de regarder l'évolution des mises sur le marché d'accumulateurs Ni-Cd, Ni-MH et lithium (**Figure 1**).^[12] On observe très facilement la prise de pouvoir des accumulateurs au lithium. La mise sur le marché des accumulateurs au plomb n'ayant que très peu varié depuis 2002 (autour des 190 tonnes/an en moyenne),^[12] ils ne sont pas représentés ici.

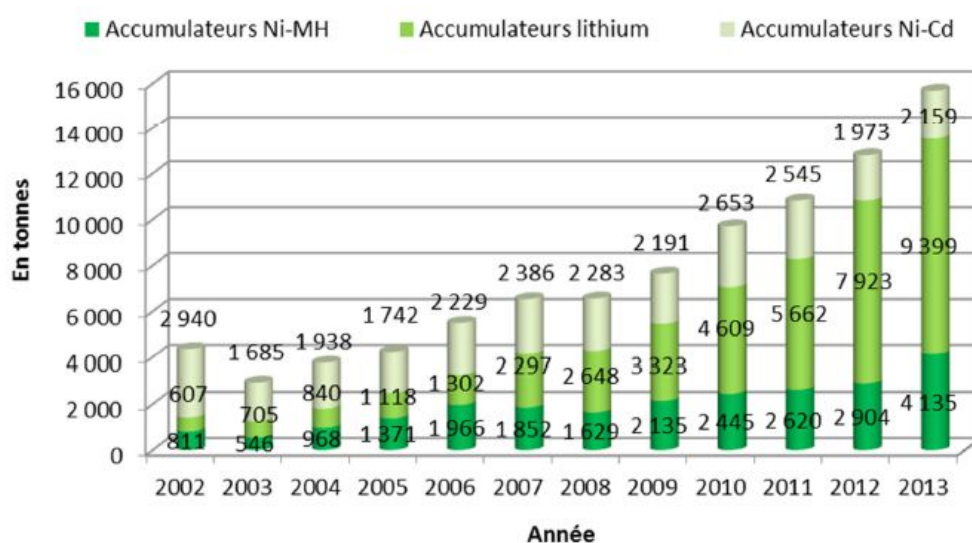


Figure 1 : Evolution des mises sur le marché d'accumulateurs Ni-Cd, Lithium et Ni-MH en tonnage depuis 2002^[12]

Une des pistes envisagée pour améliorer les performances des dispositifs lithium-ion en termes de puissance et de coût est d'utiliser des matériaux organiques en tant que matériaux actifs d'électrode et plus particulièrement en tant que matériau d'électrode positive. C'est dans ce contexte que se situe ce travail de thèse où l'unité *N*-méthylphénouthiazine (MPT), électrochimiquement active, est utilisée dans le but de développer des matériaux redox pouvant répondre à la problématique posée. Les résultats de ces travaux sont présentés à travers ce mémoire s'articulant en plusieurs chapitres.

Le **premier chapitre** est une synthèse bibliographique sur les technologies d'accumulateur utilisant le lithium. Les matériaux d'électrodes et notamment ceux de l'électrode positive seront détaillés ce qui nous conduira à une présentation de la *N*-méthylphénouthiazine et de ses dérivés.

Le **deuxième chapitre** sera dédié aux synthèses et caractérisations physico-chimiques des dérivés développés ce qui nous amènera vers le **troisième chapitre** correspondant à l'étude électrochimique de ceux-ci.

Le **quatrième volet** sera consacré à l'étude des matériaux polymères redox issus des dérivés de la *N*-méthylphénouthiazine dans un contexte batterie lithium.

Avant une conclusion générale résumant les avancées obtenues et les perspectives s'ouvrant à nous pour les recherches futures, le **cinquième** et dernier **chapitre** permettra de retrouver les protocoles expérimentaux développés durant ce travail.

Références bibliographiques

- [1] C. Liu, F. Li, L.-P. Ma, H.-M. Cheng, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E28–E62.
- [2] N. S. Choi, Z. Chen, S. a. Freunberger, X. Ji, Y. K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, P. G. Bruce, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 9994–10024.
- [3] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [4] R. Van Noorden, *Nature* **2014**, *507*, 26–28.
- [5] H. L. Ferreira, R. Garde, G. Fulli, W. Kling, J. P. Lopes, *Energy* **2013**, *53*, 288–298.
- [6] P. Ruetschi, *J. Power Sources* **1977**, *2*, 3–120.
- [7] J. Garche, *J. Power Sources* **1990**, *31*, 401–406.
- [8] E. Razelli, *J. Power Sources* **2003**, *116*, 2–3.
- [9] V. Pop, H. J. Bergveld, P. H. L. Notten, P. P. L. Regtien, *Meas. Sci. Technol.* **2005**, *16*, R93–R110.
- [10] H. J. Bergveld, W. S. Kruijt, P. H. L. Notten, *Battery Management Systems, Design by Modelling*, **2002**.
- [11] P. H. L. Notten, J. R. G. Van Beek, *Chem. Ind.* **2000**, *54*, 102.
- [12] V. Monier, A. Deprouw, B. Berthoux, K. Linh, *Rapport Annuel Du Registre Piles et Accumulateurs*, **2014**.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART



Table des matières

I. Accumulateurs au lithium	25
<i>I.1. Généralités.....</i>	25
<i>I.2. Accumulateur Lithium-métal</i>	25
<i>I.3. Accumulateur Lithium-ion.....</i>	28
I.3.1. L'électrode négative – LiC ₆ et SEI	29
I.3.2. Autres matériaux d'électrode négative	31
I.3.3. L'électrolyte.....	33
I.3.4. Le séparateur.....	38
I.3.5. L'électrode positive	39
 II. Electrodes positives organiques	 42
<i>II.1. Polymères conjugués pour électrode positive de batteries Li-ion.....</i>	43
<i>II.2. Dérivés de quinone.....</i>	46
<i>II.3. Poly(organo-disulfure)</i>	49
<i>II.4. Polymères organiques radicalaires</i>	50
<i>II.5. Polymères redox conjugués</i>	52
<i>II.6. Divers matériaux organiques d'électrodes positives</i>	53
<i>II.7. Matériaux d'électrodes hybrides</i>	55
 III. Une cible de choix : la phénothiazine (PT)	 57
<i>III.1. Phénothiazine et dérivés.....</i>	57
<i>III.2. Polymères et Phénothiazine.....</i>	60
 <i>Références bibliographiques</i>	 63

I. Accumulateurs au lithium

I.1. Généralités

Un accumulateur est un générateur électrochimique qui de manière réversible restitue sous forme d'énergie électrique l'énergie chimique générée par des réactions redox aux électrodes positives et négatives.

Quelle que soit la technologie utilisée, un accumulateur électrochimique est caractérisé par cinq grandeurs :

- La **capacité électrique**, exprimée en ampère-heure (**Ah**) ou Coulomb (**C**), est associée à la quantité d'électricité stockée pour un potentiel donné.
- Les **densités d'énergie massique** et **volumique**, exprimées, respectivement, en watt-heure par kilos (**Wh.kg⁻¹**) et en watt-heure par mètre cube (**Wh.m⁻³**), représentent l'énergie stockée par unité de masse et de volume de la cellule.
- Les **densités de puissance massique** et **volumique**, exprimées, respectivement, en watt par kilogramme (**W.kg⁻¹**) et en watt par mètre cube (**W.m⁻³**), représentent la quantité d'énergie fournie par unité de masse ou de volume pour un temps d'utilisation donné.
- La **cyclabilité**, exprimée en nombre de **cycles de charge/décharge**, caractérise la durée de vie de l'accumulateur.
- L'**efficacité coulombique**, exprimée en pourcentage, représente la proportion de charge électrique stockée durant la charge et récupérable pendant la décharge.

I.2. Accumulateur Lithium-métal

Si l'on se réfère à l'introduction générale, les batteries au lithium présentent les énergies massiques et volumiques les plus élevées^[1-3] (**Figure 1**) et de ce fait, suscitent une forte activité de recherche depuis maintenant plusieurs années. L'utilisation du lithium dans des systèmes électrochimiques est depuis 40 ans au centre des études notamment par des propriétés très intéressantes du point de vue d'un électrochimiste.^[4] En effet, ce métal est le plus électropositif et cette caractéristique lui confère un potentiel standard à -3,045 V vs ESH. Le lithium est ainsi un des éléments les plus réducteurs. Si l'on rajoute à cela sa légèreté ($M_{\text{Li}} = 6,941 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho = 0,53 \text{ g.cm}^{-3}$), nous avons ici un élément possédant une capacité massique théorique très élevée de 3680 Ah.kg^{-1} ($2,06 \text{ Ah.cm}^{-3}$).

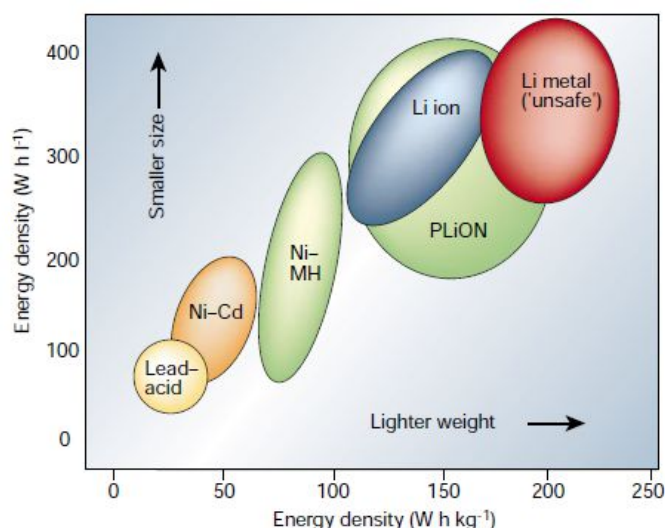


Figure 1 : Comparaison des différentes technologies d’accumulateurs en fonction de leur densité d’énergie massique et volumique^[1]

Les premiers modèles de batteries au lithium utilisaient une électrode négative en lithium métallique tandis que la positive était constituée d’un composé d’intercalation pouvant accepter réversiblement les ions Li^+ (**Figure 2**). Dans un premier temps, les matériaux de l’électrode positive étaient constitués de chalcogénures de métaux comme TiS_2 ^[5], NbSe_3 ^[6] ou bien encore MoS_3 .^[7] Cependant, ils ont été très vite supplantés par des oxydes métalliques comme V_6O_{13} qui permettaient d’avoir des tensions de fonctionnement et des capacités plus élevées (2,4 V vs Li/Li^+ ; 300 Wh.kg^{-1}).^[8,9] Mais les oxydes de métaux de transition de types Li_xMO_2 avec M un métal de type cobalt ou manganèse ont remporté plus tard l’adhésion de tous notamment par des tensions de travail de l’ordre de 3,5 à 4V vs Li/Li^+ et des densités d’énergie massique importantes (170 Wh.kg^{-1}).^[10,11] Ces matériaux sont actuellement les plus utilisés dans les batteries.

Les batteries commerciales utilisant du lithium métallique à la négative ont finalement rencontré très vite des problèmes de sécurité. Lors de la recharge, le dépôt de lithium à la surface de la négative provoque des effets non désirables. A commencer par une couche de passivation nommée SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) composée de différents éléments, entre autres des oxydes, des carbonates ou encore des fluorures de lithium formée à l’interface lithium/électrolyte.^[12–14] Elle s’accompagne d’une dégradation importante de ce dernier provoquant une perte de capacité et donc des performances en cyclage.^[15] Une augmentation de la température interne de la batterie est également observable. Le second effet indésirable est la croissance dendritique au cours du processus de charge de la cellule. Ces dendrites peuvent traverser le séparateur et ainsi atteindre la positive conduisant à un court-circuit du système.^[16] L’accumulation de ces dendrites très réactives peut très vite engendrer un échauffement de la batterie pouvant induire son explosion.

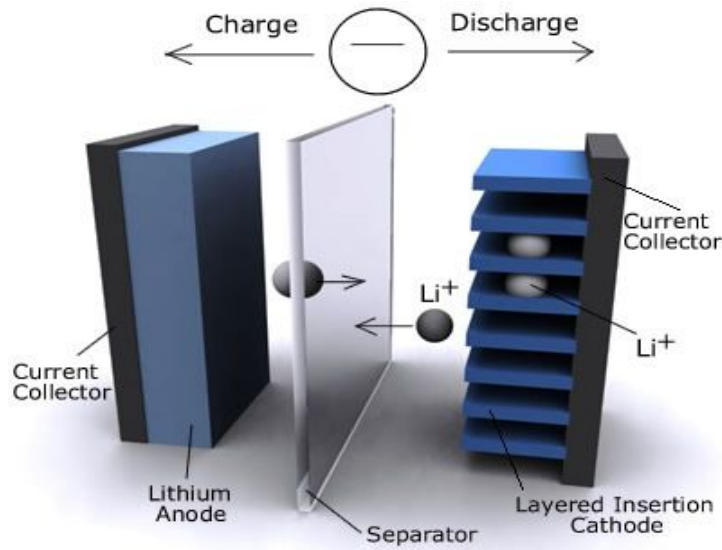


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium métal^[17]

Pour pallier à ces différents problèmes, deux solutions ont été envisagées :

✚ Utiliser un électrolyte solide polymère

L'idée est de remplacer l'électrolyte organique liquide par un électrolyte organique polymère afin de limiter la croissance dendritique et d'accroître la stabilité chimique de la cellule. Ces électrolytes sont connus depuis maintenant une trentaine d'année et peuvent être classés en trois catégories : (i) les polymères solides, (ii) les gels polymères, et (iii) les polymères composites.

✚ Modifier l'électrode négative

Cette approche revient à remplacer le lithium métal par un matériau d'insertion des cations lithium.^[18] Ce concept est l'œuvre de Murphy^[19] et a été développé par la suite par l'équipe de Scrosati.^[20] Et c'est à la fin des années 80 que la technologie Li-ion voit le jour où la présence du lithium sous forme ionique et non plus métallique résout le problème de la croissance dendritique et donc également de la sécurité de ces batteries.

I.3. Accumulateur Lithium-ion

Ce sont d'anciennes études^[21,22] qui permirent l'exploitation de la technologie avec la découverte du processus réversible et à faible potentiel d'insertion-désinsertion du lithium dans un matériau carboné.^[23] Nous sommes en juin 1991 et Sony® vient de lancer la batterie LiCoO₂/graphite (graphite à la négative et oxyde de cobalt à la positive). Avec un potentiel de fonctionnement supérieur à 3,6 V et des densités d'énergies massiques supérieures à 120 Wh.kg⁻¹^[24], cette batterie équipe encore de nombreux appareils électroniques portables. Le principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion est basé sur la circulation des ions Li⁺ d'une électrode à l'autre lors du cyclage électrochimique (**Figure 3**).

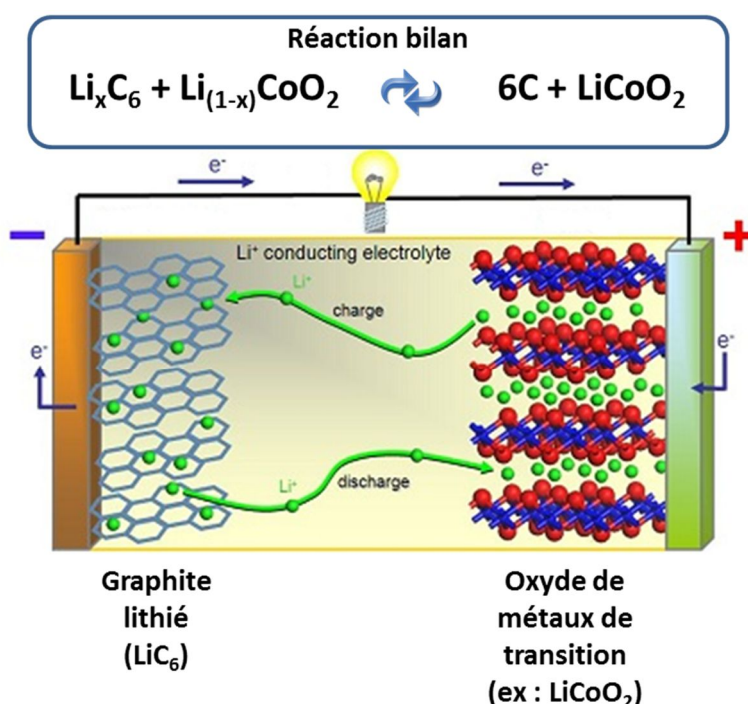


Figure 3 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion avec LiCoO₂ comme matériau de positive^[25]

On définit ainsi ce système comme le principe de « rocking-chair ».^[26] Lors de la décharge, l'électrode négative libère des ions lithium qui migrent à travers l'électrolyte conducteur ionique, et viennent s'insérer dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive. Une réaction d'oxydation se produit ainsi à l'anode et une réaction de réduction se produit à la cathode. La neutralité électrique est obtenue par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. Ces réactions d'oxydoréduction étant renversables, les réactions inverses se produisent lors de la recharge.

Les matériaux actifs composant les électrodes d'une cellule lithium-ion doivent donc répondre à certaines exigences et posséder quelques caractéristiques précises. La première chose est bien évidemment une capacité spécifique élevée avec une insertion rapide et réversible du lithium. Un autre point important est d'être stable chimiquement et électrochimiquement vis-à-vis de l'électrolyte en étant non toxique et présenter un coût moindre. Toutes ces caractéristiques sont bien évidemment difficiles à atteindre en même temps. Faisons un tour d'horizon des matériaux utilisés ou en cours de développement...

1.3.1. L'électrode négative – LiC_6 et SEI

La stabilité thermique du graphite lithié reste une source d'inquiétude notamment pour les cellules lithium-ion grand format comme les packs de batteries pour l'automobile. Par exemple, une cellule lithium-ion complètement chargée peut vite devenir instable quand elle est exposée à une température externe de 60°C ou plus.^[27]

La SEI se forme généralement durant le premier processus de charge d'une batterie lithium-ion utilisant une négative de graphite, en présence d'un électrolyte carbonate/ LiPF_6 , sa formation a lieu entre 0,6 et 1,3V (vs Li/Li^+).^[28] Celle-ci est formée de composés organiques et inorganiques comme LiF , Li_2O ou Li_2CO_3 . Ce film de passivation, de très faible épaisseur, autorise le transport des ions lithium et est un isolant électronique, évitant ainsi la réactivité ultérieure entre électrolyte et graphite lithié. Des exemples d'additifs comme par exemple les acides de Lewis boronique ou les récepteurs anioniques tel que le tris(pentafluorophényl)borane (PTFPB) sont connues pour leurs facultés à dissoudre les composés inorganiques cités ci-avant au sein de la SEI.^[29–31] L'impédance interfaciale s'en trouverait alors diminuée tout en améliorant la capacité de rétention des cellules lithium-ions.^[32,33] Cependant un excès de ces additifs peut également accélérer la décomposition des électrolytes et mener à l'épaississement de la SEI.^[34]

Chen et ses collaborateurs ont montré que la réaction exothermique, entre 110°C et 180°C, du graphite lithié en présence d'électrolyte est causée par la formation/décomposition continue de la couche de passivation (SEI)^[35] (**Figure 4**). Celle-ci dépend en partie de la surface spécifique du carbone. En effet, une grande surface de carbone entraîne une SEI plus conséquente et peut donc potentiellement générer un flux important durant la décomposition thermique. Cette réaction initiale, qui a lieu à partir de 110°C, entraîne également d'autres réactions exothermiques dans la cellule. Ces travaux ont permis de débiter des recherches autour de SEI artificiel pour stabiliser le graphite lithié et ainsi augmenter à la fois les performances en cyclage et la sécurité.

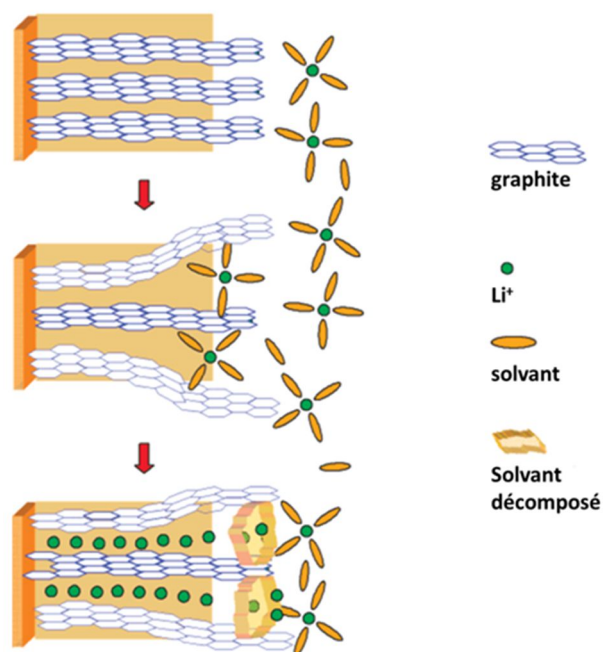


Figure 4 : Illustration du mécanisme de décomposition/formation de la SEI lors d'une augmentation de température via la décomposition du LiC_6 et de l'électrolyte^[36]

Une autre approche consiste à former une SEI thermiquement plus stable en utilisant des matériaux possédant une ou plusieurs liaisons insaturées et/ou une structure cyclique dans la molécule. L'activation électrochimique initie une réaction de polymérisation à la surface du carbone. On notera comme exemple la 2-vinylpyridine^[37], le vinylène carbonate^[38], l'éthylène vinyl carbonate^[39] ou encore le lithium bis(oxalato)borate (LiBOB)^[40] (**Schéma 1**).

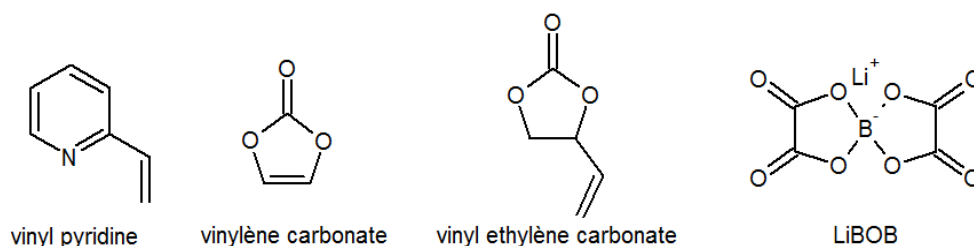


Schéma 1 : Exemples de composés permettant la mise en place d'une SEI stable.

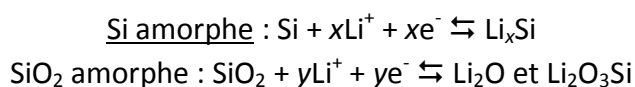
Un des inconvénients de certains additifs est qu'ils augmentent l'impédance de l'interface électrode négative/électrolyte rendant certains d'entre eux inadaptés pour des applications haute puissance.^[41] Toutefois, deux additifs prometteurs, le lithium difluoro(oxalato)borate^[42] et le lithium tétrafluoro(oxalato)phosphate^[43], offrent une

excellente protection permettant d'améliorer la durée de vie et la stabilité thermique du graphite lithié tout en limitant l'impédance des cellules mais il faut bien admettre qu'à l'heure actuelle, ce sont le vinylène carbonate (VC) et le monofluoro éthylène carbonate (F1-EC) qui présentent les meilleures garanties. Le premier cité, connu pour améliorer la durée de vie de l'électrode positive^[38,44-46] comme celle de l'électrode négative^[36,47,48], permet de modifier le film formé à l'interface électrode/électrolyte lors de la décomposition de l'électrolyte. Le film découlant de cette addition inhibe les réactions parasites à l'interface.^[38,49] Le deuxième fait partie de la famille des solvants fluorés qui a trouvé un intérêt de plusieurs groupes à la fin des années 90 notamment pour sa faculté à empêcher l'intercalation du carbonate de propylène dans le graphite.^[47,50] La SEI formée lors de l'utilisation du F1-EC présente d'excellentes propriétés, en particulier liées à la présence d'une forte proportion de LiF.

1.3.2. Autres matériaux d'électrode négative

Il existe également d'autres matériaux pouvant répondre aux exigences de l'application. En 1970, il a été démontré que des alliages comportant du lithium et un élément métallique ou métalloïde pouvaient répondre au besoin recherché. Ces matériaux offrent une haute capacité théorique de 900 mAh.g⁻¹ là où le graphite offre seulement 372 mAh.g⁻¹. Par exemple, la réaction d'alliage entre le silicium et le lithium donne un produit final de stœchiométrie Li₂₂Si₅, délivrant ainsi une capacité théorique de 4200 mAh.g⁻¹. Cependant, son utilisation en batteries Li-ion rechargeables est compromise à cause du changement important de volume au cours de la charge (jusqu'à 250%).^[51] C'est pour répondre à ce problème qu'une électrode composite à base de graphite et de nanoparticules de silicium a été reportée^[52], permettant d'accommoder le changement volumique sans déconnexion de la matière active. Cependant, même si la capacité est supérieure à 1000 mAh.g⁻¹, une perte importante de capacité est observée au cours du cyclage. On retrouve ainsi de nombreuses électrodes composites comprenant du carbone et des morphologies différentes de silicium comme des nanofils, du silicium poreux ou encore des nanotubes.^[53]

Alternativement, des négatives d'oxyde de silicium ont été récemment étudiées comme une alternative de choix pour remplacer le silicium. Ces oxydes sont composés de deux phases amorphes, l'une composée de silicium (Si) et l'autre de dioxyde de silicium (SiO₂).^[54] Ces deux domaines réagissent électrochimiquement avec le lithium. Un des mécanismes réactionnels proposés est le suivant^[55] :



L'oxyde de lithium ainsi que les silicates de lithium servent de matrice amorphe ce qui a pour conséquence de diminuer le rapport volume/expansion par rapport au silicium.

On retrouve également dans la littérature des exemples d'électrodes composites à base d'étain ou de dioxyde d'étain (Sn et SnO₂) et de graphite qui présentent de hautes capacités mais une cyclabilité discutable.^[56] Dernièrement, les travaux de L. Monconduit sur des anodes de TiSnSb ont montré de réels progrès. Ce matériau peut réversiblement prendre jusqu'à 5 ions lithium par unité conduisant à des capacités de 540 mAh.g⁻¹ à une vitesse de charge de 2C.^[57] De plus, cette électrode maintient 90% de sa capacité spécifique après 90 cycles de charge/décharge à des vitesses de C.^[58] D'autres études ont ainsi été faites sur ces composés notamment en incorporant du niobium au composé initial.^[59] La **Figure 5** est une vue d'ensemble des performances de ce matériau développé par Marino *et al.*^[60]

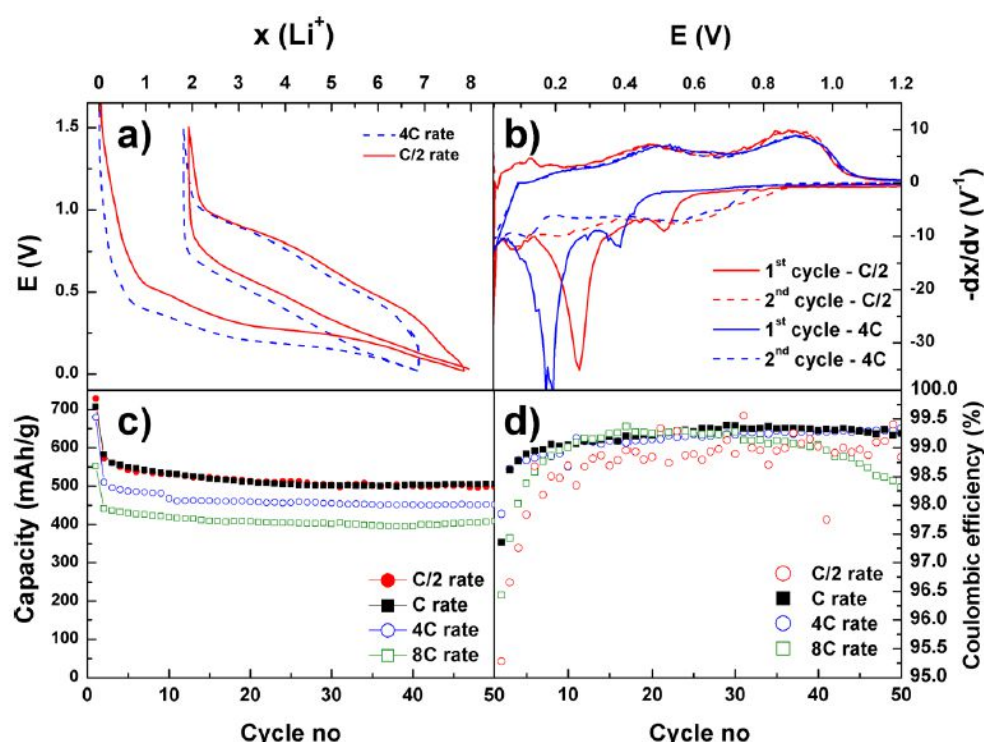
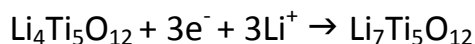


Figure 5 : (a) Courbe galvanostatique d'une électrode de TiSnSb cyclée à C/5 entre 0,02 et 1,5 V, (b) courbes dérivées correspondantes, (c) capacité de rétention, et (d) efficacité coulombique à différentes vitesses de cyclage^[60]

Cependant, parmi l'ensemble des matériaux d'anode, le Li₄Ti₅O₁₂ est considéré comme l'un des plus prometteurs pour les futures générations de batteries lithium-ion. Ozhuku *et al.* ont été les premiers à citer le Li₄Ti₅O₁₂ comme candidat prometteur pour une application en accumulateur Li-ion.^[61] Malgré une conductivité électronique relativement faible (< 10⁻¹³ S.cm⁻¹)^[62,63], sa capacité théorique de 175 mAh.g⁻¹ et son potentiel d'intercalation de 1,55 V (vs Li⁺/Li) en font un très bon candidat. Une des caractéristiques les plus intéressantes de ce composé provient de sa faculté à intercaler/désintercaler l'ion lithium sans engendrer de fortes contraintes et de changement de volume de la maille. Ce qui garantit une excellente cyclabilité et cela même à très fort régime.^[64] De plus son

potentiel élevé est un gage de sécurité, en effet aucun dépôt de lithium métallique n'est possible lors de la charge, même pour de très forts régimes. Lors de la décharge, la structure permet l'intercalation de trois ions Li^+ supplémentaires :



Au cours de ce processus, les ions insérés migrent sur les sites octaédriques 16c pendant que les Li^+ déjà présents dans les sites tétraédriques 8a se déplacent également jusqu'aux sites 16c illustrés sur la **figure 6**. Ce composé demande encore à l'heure actuelle des améliorations et de nombreuses recherches sont menées.^[65]

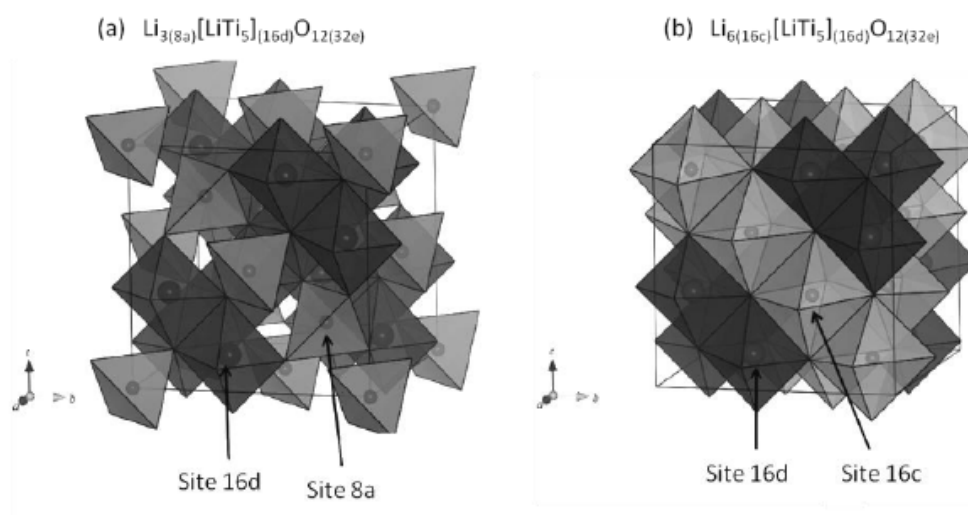


Figure 6 : Structure cristallographique (a) de la phase spinelle du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et (b) de la phase cubique face centrée du composé $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[66]

I.3.3. L'électrolyte

L'électrolyte assure le transport des ions au sein de l'accumulateur. Son choix obéit à plusieurs exigences. Il doit tout d'abord être compatible avec les autres composants de la cellule pour éviter toute réaction parasite.

De plus :

- ✚ Son activité électronique doit être nulle (isolant) mais présenter une conductivité ionique suffisante à savoir supérieur à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ sur une large gamme de température (de -20 à 60°C).

- ✚ Des stabilités thermique et électrochimique aux potentiels des électrodes sont attendues. Les électrolytes organiques permettent le fonctionnement de systèmes présentant un potentiel élevé. A l'inverse, les électrolytes aqueux sont limités par l'électrolyse de l'eau, qui conduit à une fenêtre de potentiel très restreinte.
- ✚ La formation de la SEI doit être rapide à l'électrode négative permettant par la suite d'obtenir une bonne réversibilité.

La plupart des électrolytes liquides anhydres utilisés dans les batteries lithium-ion sont composés d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques dipolaires aprotiques. Ceux-ci doivent avoir une faible viscosité, pour une mobilité élevée des ions, ainsi qu'une constante diélectrique élevée permettant une bonne dissociation du sel. Aucun solvant ne permet à lui tout seul d'atteindre ces propriétés et c'est donc des mélanges de solvants qui permettront de satisfaire l'ensemble des conditions attendues. Toutefois, les propriétés d'un électrolyte passent également par le sel utilisé.

i. Sels de Lithium

Plusieurs propriétés sont indispensables pour un sel afin d'entrer dans la composition des électrolytes :

- Une solubilité suffisante dans le solvant ($\approx 1\text{M}$)
- Une mobilité élevée des ions
- Une enthalpie libre de dissociation aussi faible que possible
- Non toxique, stable thermiquement et électrochimiquement dans les conditions opérantes

Le **Tableau 1** présente les différentes propriétés des sels de lithium halogénés les plus utilisés dans les batteries lithium-ion. Leurs structures sont représentées dans le **Schéma 2**.

L'un des premiers sels à avoir été privilégié en raison de sa solubilité et de sa conductivité ionique en mélange éthylène carbonate/diméthylcarbonate (EC/DMC) est le perchlorate de lithium LiClO_4 . De plus, celui-ci présente une bonne stabilité^[36] même si son explosivité reste cependant un frein de taille pour une utilisation industrielle en batteries lithium-ion.

L'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 est le sel le plus largement utilisé dans la formulation des électrolytes des systèmes commerciaux actuels même si la contamination par l'acide fluorhydrique, produit de l'hydrolyse de l'hexafluorophosphate en présence d'eau, est nuisible aux performances des électrodes.^[36] De plus, l'utilisation de LiPF_6 peut se révéler problématique pour des batteries de fortes capacités, du fait de sa faible stabilité en température.

sel	M (g.mol ⁻¹)	T _{fus.} (°C)	T _{décomp.} (°C)	σ_{ion} (mS.cm ⁻¹)	
				PC	EC-DMC
LiClO ₄	106,4	236	>100	5,6	8,4
LiPF ₆	151,9	200	80	5,8	10,7
LiAsF ₆	195,9	340	>100	5,7	11,1
LiBF ₄	93,9	293	>100	5,6	8,4
LiTf	155,9	>300	>100	1,7	
LiTFSI	286,9	234	>100	5,1	9,0
LiFSI	187,1	143	>300		12,0
LiFAP	451,9				8,6
LiTDI	192,0		>250		6,8

Tableau 1 : Propriétés des sels de lithium halogénés courants^[36]. (M : masse molaire ; T_{fus} : température de fusion ; T_{décomp.} : température de décomposition en solution ; σ_{ion} : conductivité ionique en milieu propylène carbonate (PC) et en milieu éthylène carbonate-diméthylcarbonate (EC-DMC) à 1M et 25°C)

En effet, il est connu que ce sel s'hydrolyse pour former LiF et PF₅ qui est un acide fort de Lewis et qui entraîne la décomposition des carbonates conduisant alors à une polymérisation avec formation de CO₂.

Au début des années 80, un sel ayant des propriétés plus intéressantes que LiPF₆ en matière de conductivité ionique ou encore de résistance chimique a été étudié. Il s'agit de l'hexafluoroarsenate de lithium LiAsF₆. Son nom suffit à comprendre pourquoi son utilisation est proscrite. En effet, bien que l'arsenic soit sous la forme As(V) donc non toxique, il peut bien évidemment conduire à la formation de l'arsenic au degré III voire au degré 0, toxiques pour leur part.

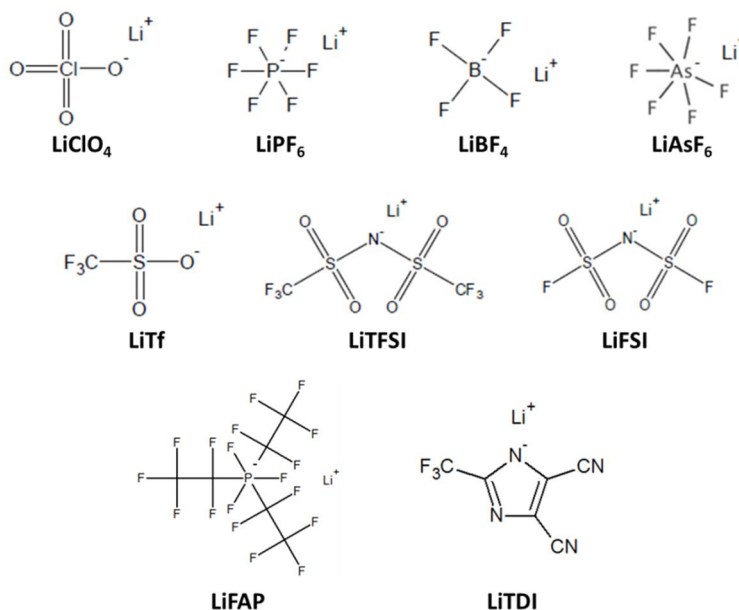


Schéma 2 : Structures des sels de lithium utilisés dans les batteries lithium-ion

Le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 présente une plus faible conductivité ionique en solvant organique mais également une plus faible toxicité que LiAsF_6 et est plus sûr que LiClO_4 . Il a également tendance à moins s'hydrolyser que LiPF_6 . Il pourrait donc faire office de meilleur compromis mais sa conductivité ionique ou encore sa difficulté à former une SEI stable sur l'électrode négative l'empêche de supplanter LiPF_6 . Il permet tout de même une bonne tenue en température de l'électrolyte.

Le triflate de lithium LiTf a le mérite d'être stable. Il présente une faible conductivité ionique en milieu organique et son incapacité à former une couche de passivation adaptée rend ce sel inapproprié. L'un des sels très étudiés est l'imidure de bis(trifluorométhanesulfone) de lithium LiTFSI car il présente des propriétés intrinsèques adaptées comme une très bonne conductivité ionique et une stabilité thermique plus élevées que celle de LiPF_6 en solvants carbonates tout en ayant une inertie vis-à-vis de l'eau contrairement aux sels précédemment cités. Son inconvénient est de ne pas permettre, dans les électrolytes classiques, la passivation du collecteur de courant en aluminium, ce qui limite fortement son utilisation dans la technologie Li-ion.

L'étude de ses différents sels permet de conclure que LiPF_6 offre le meilleur compromis notamment pour permettre une passivation efficace des différentes interfaces. Cependant, son instabilité thermique et sa sensibilité à l'humidité induisent la formation de HF et de PF_5 et ont engendré des recherches sur d'autres sels comme le LiTFSI ^[67] décrit plus tôt mais également sur l'imidure de bis(fluorosulfonyl) de lithium (LiFSI)^[68] présentant une haute conductivité et une très faible proportion à libérer du HF ou bien encore le tris(pentafluoroéthane)-trifluorophosphate de lithium (LiFAP)^[69] qui présente une bonne stabilité à l'hydrolyse dû à des liaisons plus fortes que celles trouvées dans LiPF_6 ou LiBF_4 . Dernièrement, en raison de sa haute stabilité thermique, de sa stabilité en présence d'eau et électrochimique, le 4,5-dicyano-2-trifluorométhyle-imidazole de lithium (LiTDI)^[70] a été proposé comme nouveau sel de lithium pour une utilisation en batteries lithium-ion.

ii. Solvants

Les solvants aprotiques et polaires sont des solvants de choix pour fonctionner entre -20 et 60°C et donc être potentiellement utilisés en batteries lithium-ion. Aprotique car ils ne possèdent pas de proton pouvant libérer du dihydrogène lors du fonctionnement de l'accumulateur et polaire car ils favorisent la dissolution et dissociation des sels de lithium. C'est pourquoi tous solvants tels que l'eau, les alcools possédant des hydrogènes labiles sont à exclure pour une utilisation en batteries.

a. *Carbonates*

Les carbonates organiques sont les plus utilisés dans les électrolytes de batteries lithium-ion. Il est connu que les carbonates cycliques possèdent une constante diélectrique élevée mais

également une viscosité importante, alors que les carbonates linéaires sont moins visqueux et possèdent une constante diélectrique faible. Les carbonates d'alkyles sont privilégiés notamment par leur stabilité vis-à-vis des électrodes positives. Le **Tableau 2** présente quelques caractéristiques des principaux carbonates utilisés en batteries.

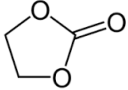
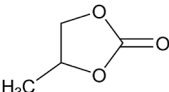
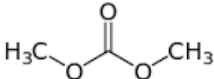
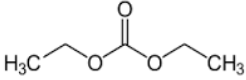
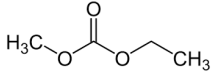
solvant	$T_{fus.}$ (°C)	$T_{éb.}$ (°C)	η (mPa.s)	ϵ (à 25°C)	μ (D)	fp (°C)	ρ (g.cm ⁻³ à 25°C)
EC 	36,4	248	1,90 (à 40°C)	89,78	4,61	160	1,321
PC 	-48,8	242	2,53 (à 25°C)	64,92	4,81	132	1,200
DMC 	4,6	91	0,59 (à 20°C)	3,107	0,76	18	1,063
DEC 	-74,3	126	0,75 (à 25°C)	2,805	0,96	31	0,969
EMC 	-53	110	0,65 (à 25°C)	2,958	0,89		1,006

Tableau 2 : Propriétés des principaux solvants carbonates ($T_{fus.}$: température de fusion ; $T_{éb.}$: température d'ébullition ; η : viscosité dynamique ; ϵ : constante diélectrique ; μ : moment dipolaire ; fp : point éclair ; ρ : masse volumique)^[36]

A température ambiante, l'éthylène carbonate (EC) est solide mais présente une constante diélectrique très élevée couplée à une forte viscosité à l'état liquide. Ce composé entre dans la majorité des formulations d'électrolyte pour batteries lithium-ion. En effet, sa faculté à former une couche de passivation de bonne qualité sur les électrodes en graphite permet d'éviter l'exfoliation du graphite lors de l'insertion du lithium.^[71,72] Mais si l'on regarde son point de fusion et sa viscosité, il est indéniable qu'il ne peut être utilisé seul. Il est donc toujours associé avec un co-solvant comme le diméthylcarbonate (DMC) ou le diéthylcarbonate (DEC), voir les deux. Ces mélanges de carbonates cycliques et acycliques

présentent des propriétés intéressantes comme une conductivité ionique élevée, une toxicité faible, des conditions de sécurité acceptables et une fenêtre de température d'utilisation raisonnable.^[73]

b. Autres solvants d'électrolyte

Bien évidemment, de nombreuses recherches ont été menées afin de développer de nouveaux électrolytes. Les solvants éthers ont une faible viscosité ($< 0,5$ mPa.s à 25°C) et une faible température de fusion par rapport aux carbonates. Mais leur température d'ébullition pose problème ainsi que leur oxydation à des tensions voisines de 3,8 V (vs Li^+/Li)^[74] tandis que les carbonates restent stables jusqu'à 5 V (vs Li^+/Li) sur platine.^[75]

Les lactones ont également été étudiées avec notamment la gamma-butyrolactone (GBL ou γ -BL) qui est un solvant incolore moins visqueux que le EC ($\eta = 1,73$ mPa.s à 25°C). Un point de fusion bas (-43,5°C) et une température d'ébullition élevée (204°C) sont autant de points positifs pour une application en batterie. Ce solvant permet d'atteindre des conductivités suffisamment élevées (6,04 mS.cm⁻¹ dans 1,5 M $\text{LiBF}_4/\text{EC:GBL}$ 1:3 à 20°C) pour l'application recherchée.^[76,77] Son défaut réside dans le fait qu'une perte importante de la capacité est observée au cours des cycles avec l'utilisation d'une électrode de graphite et ce même en présence d'éthylène carbonate. L'ensemble de ces propriétés rend cependant ce solvant potentiellement intéressant.

D'autres solvants comme les sulfones^[78-80], les nitriles^[72,81,82] les phosphates^[83,84] ou encore les solvants fluorés^[85-89] sont envisagés par différentes équipes pour formuler des électrolytes stables à haut potentiel voire par la même occasion substituer LiPF_6 par LiTFSI .

1.3.4. Le séparateur

Le séparateur constitue une barrière physique entre les deux électrodes et se doit donc d'être isolant électronique.^[90,91] En outre, il doit être poreux et mouillable par l'électrolyte afin de permettre le transport des ions entre électrodes. Il peut également participer à la sécurité de la cellule. En effet, les séparateurs utilisés en technologies lithium-ion sont à base de polyéthylène (PE) et/ou de polypropylène (PP).^[92] La différence de point de fusion entre ces deux matériaux a permis la mise au point de séparateurs tricouches PP-PE-PP possédant la propriété court-circuit « shut-down ». Les pores du séparateur se referment du fait de la fusion du PE, lors d'un échauffement accidentel de la batterie, tandis que le PP maintient les propriétés mécaniques de l'ensemble et évite le court-circuit.

1.3.5. L'électrode positive

L'électrode positive est généralement formée d'un matériau d'insertion du lithium. En effet, la réaction se produisant à la positive concerne l'insertion des ions lithium durant le processus de décharge (processus spontané) et la désinsertion des ions lithium au cours du processus de charge (processus non spontané). Différents types de matériaux répondent à ces caractéristiques. Notamment les oxydes de métaux de transition de type LiMO_2 de structure lamellaire ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{etc...}$), les oxydes de métaux de transition de structure spinelle ou encore des composés polyanioniques comme les phosphates, les silicates, les fluoro-(phosphates et silicates), les borates ou bien des matériaux graphitiques tels que le graphène ou oxyde de graphène.

a. Oxyde de métaux de transition – Structure lamellaire (**Figure 7a**)

Actuellement, les électrodes positives les plus utilisées dans les batteries commerciales sont des oxydes de métaux de transition LiCoO_2 (**Figure 7b**) ou LiNiO_2 . Même si le matériau à base de cobalt présente une capacité spécifique inférieure (137 mAh.g^{-1}) à celui au nickel (192 mAh.g^{-1}), c'est cette électrode qui a été commercialisée par l'entreprise Sony en 1991 notamment grâce à de meilleures stabilités chimiques et électrochimiques. Dans cette électrode, le mécanisme d'insertion-désinsertion des ions lithium s'opère à une tension d'environ 4 V (vs Li/Li^+).^[93,94] Il faut tout de même noter que l'utilisation du cobalt est plus onéreuse que celle du manganèse ou du fer. Sa stabilité reste également précaire car utilisé seul, le cobalt, sous la forme LiCoO_2 , peut conduire à une dégradation des performances en cas de surcharge. En effet, pour que les échanges de lithium soient réversibles entre la charge et la décharge, l'extraction maximale ne doit pas excéder 0,5 mole de lithium par maille de LiCoO_2 . Au-delà, un changement de structure a lieu entre $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (structure lamellaire facilitant les échanges de lithium) et $\text{Li}_{0<x<0,5}\text{CoO}_2$ (structure hexagonale compacte).^[95] De plus, le cobalt est un élément polluant et tend à être éliminé des nouveaux matériaux développés.

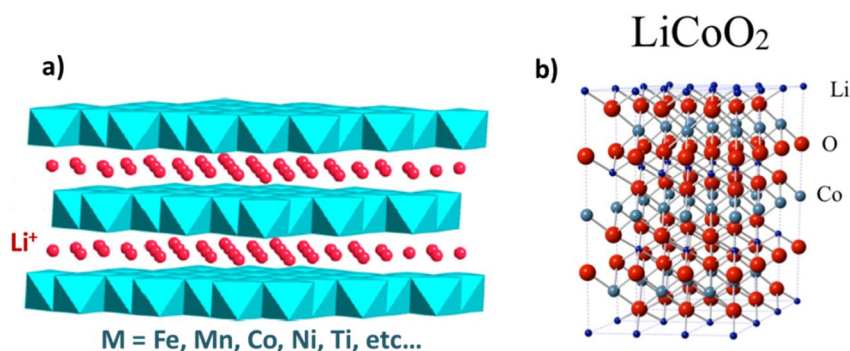


Figure 7 : a) Structure cristalline de matériau lamellaire LiMO_2 (bleu : métaux de transition ; rouge : ions lithium intercalés)^[96] et b) structure lamellaire du LiCoO_2

L'électrode LiNiO_2 présente la même structure cristallographique que le LiCoO_2 mais son coût est moindre et elle présente une meilleure densité énergétique. Le problème de cette électrode se trouve dans sa stabilité chimique et électrochimique. LiNiO_2 est un composé moins ordonné que l'oxyde de cobalt car des ions nickel Ni^{2+} occupent des sites cristallographiques normalement occupés par les ions Li^+ . C'est pourquoi, pour tirer parti des avantages des deux matériaux précédents, des matériaux actifs de type $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ avec $x = 0,2$ ont été développés.^[97]

b. Oxyde de métaux de transition – Structure spinelle (Figure 8a)

De même que le nickel, le manganèse est un élément peu cher comparativement au cobalt. C'est pourquoi l'oxyde de manganèse LiMn_2O_4 (Figure 8b) a été envisagé comme matériau de positive. Celui-ci présente une structure spinelle dans laquelle les ions lithium occupent les sites tétraédriques et les ions manganèse les sites octaédriques. Nous avons donc une insertion-désinsertion dans un réseau 3D contrairement aux matériaux lamellaires. Son inconvénient par rapport à LiNiO_2 réside dans sa capacité inférieure (148 mAh.g^{-1}) et la tendance du manganèse à se dissoudre dans l'électrolyte entraînant une perte de capacité.^[98] Pour pallier à ce problème, une addition de nickel est effectuée comme dans l'exemple $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ^[99,100] qui présente une capacité théorique de 147 mAh.g^{-1} .

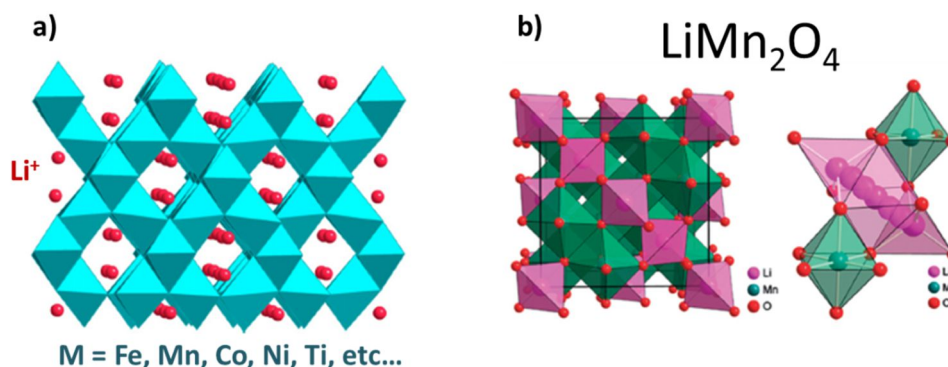


Figure 8 : a) Structure cristalline de matériau spinelle LiM_2O_4 (bleu : métaux de transition ; rouge : ions lithium intercalés)^[96] et b) structure spinelle du LiMn_2O_4 ^[101]

En résumé, les matériaux de type spinelle sont prometteurs en raison de leur haute densité d'énergie, une stabilité structurelle élevée et des performances en cyclage intéressantes avec certaines modifications du matériau. Il est également important de souligner que la capacité réversible de ce matériau est actuellement limitée à 0,5 lithium par unité MO_2 qui est donc similaire au matériau LiCoO_2 mais encore nettement inférieure aux composés lamellaires mixtes (nickel-manganèse).

c. Composés polyanionique

Les composés polyanioniques $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X} = \text{P}, \text{S}, \text{Si}, \text{Mo}, \text{W}$, etc.) sont considérés comme des matériaux de positive très prometteurs pour de futures applications industrielles et notamment pour les batteries Li-ion. Ces composés incluent les structures olivines de phosphate, les silicates, les fluoro-(phosphates et sulfates) ou bien encore les borates.^[102]

Phosphates

Les dérivés de phosphate de structure olivine sont largement utilisés dans les batteries lithium-ion en raison de leurs hautes stabilités. On retrouve ainsi des phosphates tels que LiMnPO_4 ^[103], LiVOPO_4 ^[104], $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[105] et $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[106] qui ont été caractérisés et testés électrochimiquement comme matériaux de positive. Mais celui qui possède la meilleure stabilité thermique est sans aucun doute le LiFePO_4 (**Figure 9**), notamment stabilisé par une tension de travail inférieure (3,4 V vs Li/Li^+) aux autres dérivés comme LiCoPO_4 ou LiMnPO_4 (> 4 V). Ce matériau à structure olivine permet de fournir une capacité théorique proche des 170 mAh.g^{-1} . Sa capacité en fonctionnement restait tout de même limitée par sa faible conductivité électronique. Cette difficulté a été surpassée par l'utilisation de particules de LiFePO_4 de faible taille et par la réalisation de dépôt de carbone à la surface des particules, augmentant fortement la conductivité électronique des particules. Ainsi des capacités proches de la théorie peuvent être obtenues et ce même à régime très élevé.^[107–110]

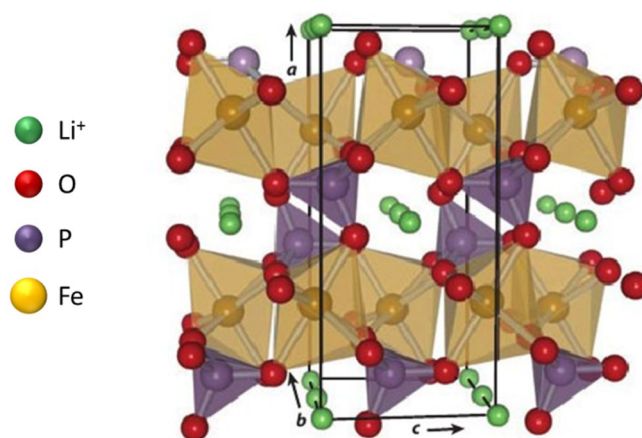


Figure 9 : Structure cristalline olivine du LiFePO_4 ^[111]

Apparue vers 2007, elles sont susceptibles à termes de remplacer les batteries LiCoO_2 pour un grand nombre d'applications.

Silicates

Nyten *et al.*^[112] ont étudié les silicates tels que $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ou $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ comme matériaux de positives notamment du fait de l'abondance d'atome tels que le fer et le silicium. De ce fait, la famille des orthosilicates de formule Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) sont des matériaux très attractifs pour une application en batterie lithium-ion. De plus, la possibilité de dés-intercaler réversiblement deux ions lithium de la structure revêt un intérêt particulier.^[113]

Fluoro(phosphates et sulfates)

Dans le but d'augmenter la capacité spécifique et la tension de fonctionnement des matériaux de positive en batteries Li-ion, des anions hautement électronégatifs, F^- , ont été introduits avec succès dans les systèmes polyanioniques. Barker *et al.*^[114] ont rapporté le mécanisme d'insertion/extraction du lithium dans des fluorophosphates comme LiVPO_4F . Une autre approche consiste à remplacer le phosphate par un groupe sulfate plus électro-attracteur comme dans l'exemple du LiFeSO_4F qui montre des résultats très prometteurs.^[115]

Borates

Legagneur *et al.*^[116] furent les premiers à reporter les propriétés électrochimiques des composés de formule LiMBO_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ et Co) comme possible matériau de positive. Cependant ces matériaux ne peuvent délivrer de hautes capacités à cause de leur forte polarisation et ceci même à faible régime de charge et décharge.

II. Electrodes positives organiques

Comme nous avons pu le voir précédemment, les accumulateurs au lithium sont en perpétuel améliorations dû au fait d'un besoin grandissant de systèmes à forte densité d'énergie et des durées de vie encore insuffisantes. En sachant que l'une des applications visée concerne la traction automobile, le coût est également un frein majeur à l'exploitation à grande échelle de ces différents matériaux sans oublier l'enjeu environnemental (toxicité, recyclage ...). Cependant, l'accumulateur lithium fer phosphate dit accumulateur LFP utilisant du phosphate de fer lithié LiFePO_4 à la positive répond en partie à ces problématiques et commence à s'immiscer dans de nombreuses applications. Mais il est indéniable que pour pouvoir remplacer un jour les énergies fossiles, les batteries devront considérablement améliorées leurs performances et cela passe par le développement de nouveaux matériaux redox. Une des alternatives envisagées est l'utilisation de matériaux dit organiques à l'électrode positive. Ceux-ci devront présenter des garanties autant sur le plan économique que sur le plan technologique car au-delà des propriétés redox de ces matériaux, il est important de souligner qu'un des aspects importants pour le

développement de ces matériaux organiques réside dans leur insolubilité dans les électrolytes.^[117] Cette thèse est l'occasion de participer à ces avancées dans ce domaine.

II.1. Polymères conjugués pour électrode positive de batteries Li-ion

Lorsque l'on parle de polymères, il est normal de penser tout de suite aux matières plastiques qui à l'inverse des métaux, ne conduisent pas le courant. Elles sont plus généralement utilisées en tant qu'isolant. Mais vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de chimie des années plus tard (2000), ont démontré la possibilité de rendre conducteur un plastique par simple modification.^[118,119] En d'autres termes, le polymère doit présenter une conjugaison intrinsèque et permettre un « dopage » électronique (trous ou électrons supplémentaires). Ce dopage consiste à extraire (oxydation) ou injecter (réduction) des électrons dans la chaîne polymérique et à introduire des contre-ions (dopant) de façon à assurer l'électroneutralité. Ce sont alors les porteurs de charges libres qui sont à l'origine des propriétés conductrices du polymère.

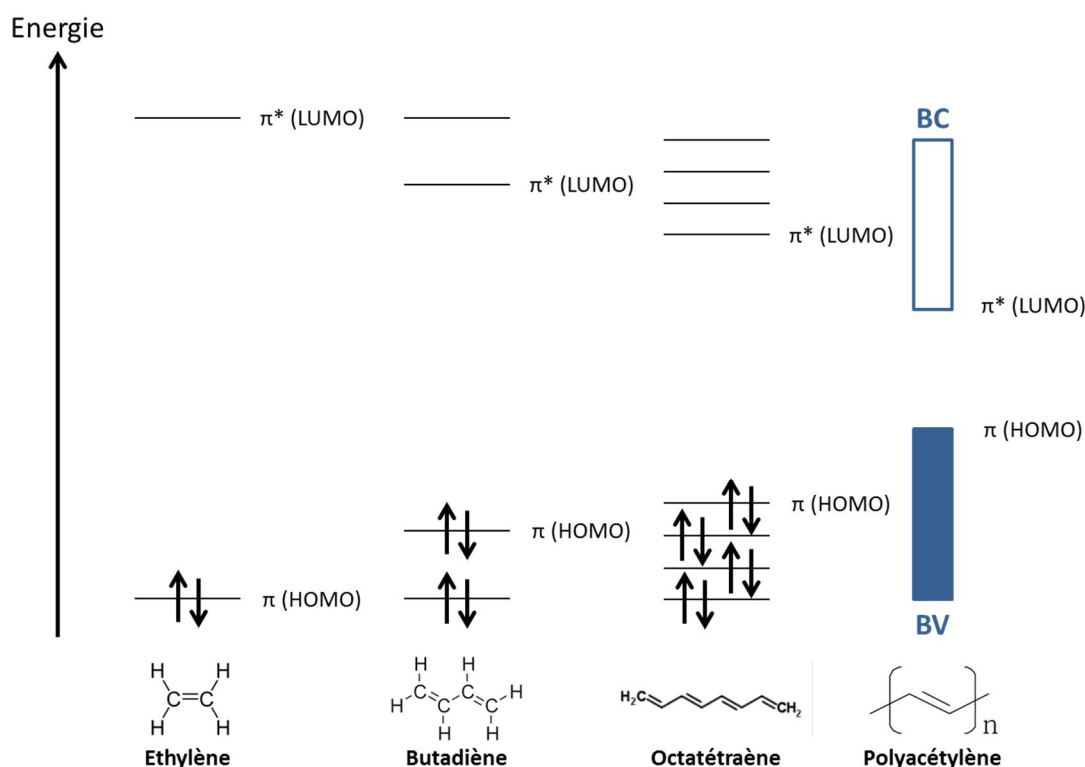


Schéma 3 : Diagramme de l'évolution énergétique des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polyènes conjugués^[120]

Au niveau moléculaire, ceci implique que l'ionisation soit aisée soit par éjection d'électrons dans les plus hauts niveaux électroniques occupés (HOMO) soit par injection d'électrons dans les plus bas niveaux électroniques inoccupés (LUMO). Pour ce genre de manipulation, un système d'électrons π délocalisés (structure conjuguée) est favorable. Dans le cas de polymères conjugués, la répétition de monomères contenant des électrons π permet d'obtenir, dans le cas idéal, une chaîne sans interruption de la conjugaison. Bien évidemment, les propriétés électroniques dépendent de la longueur du système conjugué. Le **schéma 3** montre l'évolution énergétique des niveaux HOMO et LUMO en fonction de la longueur de la molécule. Lorsque l'on tend vers la chaîne infinie, les orbitales moléculaires sont si proches en énergie qu'elles deviennent indiscernables. Elles constituent alors une bande d'énergie. On parle alors de bande de valence (BV) et de bande de conduction (BC) séparées par une bande interdite. Les métaux sont conducteurs car leur bande de conduction est partiellement remplie et il n'y a donc pas de bande interdite. Les semi-conducteurs intrinsèques possèdent une bande de valence remplie et une bande de conduction vide avec une bande interdite inférieure à 2 eV. Lorsque cette bande est supérieure à 2 eV, le matériau est considéré comme isolant. En plus d'avoir une faible énergie entre les orbitales LUMO-HOMO, les polymères conjugués possèdent un potentiel d'ionisation faible et une affinité électronique élevée. Des électrons π peuvent donc être facilement insérés dans le cas d'une réduction et extraits dans celui d'une oxydation pour former un poly(ion).

La plupart des recherches, concernant les polymères conjugués dédiés au stockage énergétique, se sont focalisées sur quelques polymères, à savoir la polyaniline (PAni), le polypyrrole (PP) et le polythiophène (PT) (**Schéma 4**) ainsi que sur les dérivés de ces matériaux.^[121,122]

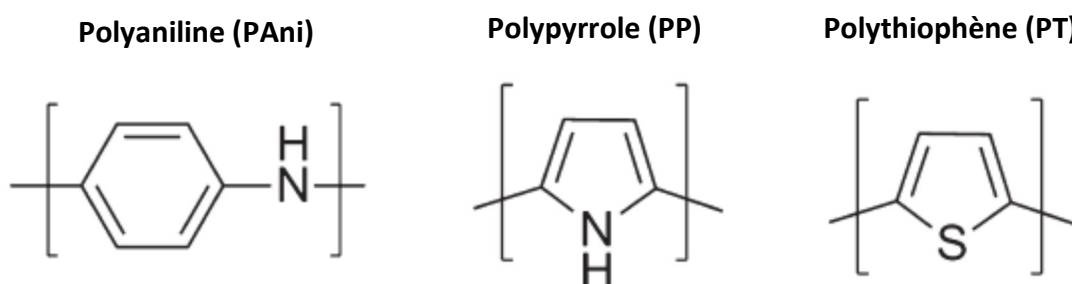


Schéma 4 : Structure des polymères hétérocycliques PAni, PP et PT

Le **Tableau 3** présente une comparaison des propriétés des électrodes commerciales inorganiques et des polymères conducteurs. Suite aux résultats obtenus sur le polyacétylène dopé chimiquement au diiode qui permettait d'augmenter sensiblement sa conductivité électrique (de 10^{-5} à 10^2 S.cm^{-1})^[118], d'autres polymères virent le jour.

Les polythiophènes en sont un parfait exemple avec les travaux de K. Kaneto *et al.*^[123] au début des années 80 sur l'oxydation électrochimique d'un film polymère. Ils mesurèrent alors une conductivité très largement supérieure ($> 100 \text{ S.cm}^{-1}$) à celle du polymère avant oxydation ($2.10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$). Une batterie utilisant le PT fut même étudiée avec la particularité de pouvoir utiliser ce matériau aux électrodes positives comme négatives.^[124] On retrouve également dans la littérature les travaux de K.S. Ryu^[125] qui décrit une synthèse de PT par voie chimique présentant de meilleures performances que ceux préparés par oxydation électrochimique. La capacité spécifique de la cellule atteint 20 mAh.g^{-1} pour un potentiel de 3,6 V (vs Li^+/Li) et possède une tenue en cyclage intéressante (100 cycles).

Electrode	E vs Li^+/Li	M (g.mol^{-1})	Capacité (mAh.g^{-1})		W_m (mWh.g^{-1})	P_m (mW.g^{-1})
			Théo.	Exp.		
Graphite ^[126]	0,1	12	372	360	372-744	/
LiCoO_2 ^[127]	4,0	98	274	135	30-144	100-1000
LiFePO_4 ^[128]	3,4	158	170	109	90-100	23-70
PT ^[129,130]	3,1-4,0	82	326	82	93	89
PP ^[124]	3,0-4,0	65	412	82	60	10
PAni ^[131]	3,0-4,0	91	294	100-147	300	100

Tableau 3 : Caractéristiques des performances des polymères conjugués comparées à celles des matériaux courants inorganiques de batteries Li-ion

Un autre candidat potentiel à une utilisation comme électrode positive de batterie est le polypyrrole (PP), un polymère qui a été synthétisé et caractérisé électrochimiquement pour la première fois par Gardini, Diaz *et al.*^[132,133] au début des années 80. Comparé au PT, il présente également de bonnes caractéristiques en oxydation avec un seuil de 24% d'oxydation maximale en moyenne par motif pyrrole. Une bonne cyclabilité et un rendement faradique moyen de 81% complètent les propriétés de ce matériau.^[134] Cependant, des phénomènes d'autodécharge ont été observés, diminuant ainsi le rendement faradique. Le PP fut testé en batterie et cycla plus de 200 fois pour une capacité de 67 mAh.g^{-1} .^[135]

Le monomère aniline est obtenu pour la première fois en 1826, à partir de la distillation pyrolytique de l'indigo. Oxydé par C.J. Fritzsche des années plus tard, il donnera la polyaniline (PAni) qui est un polymère conducteur se démarquant par sa facilité de synthèse, sa stabilité et une facilité à s'oxyder ou se réduire. Cependant, si sa production reste simple, le mécanisme de polymérisation et la nature exacte de ses états d'oxydation sont plus complexes. Trois états d'oxydations distincts existent^[136] : la leucoéméraldine est l'état complètement réduit de la PAni tandis que la pernigraniline est l'état totalement oxydé. Entre les deux se trouve la forme éméraldine elle-même divisible en deux espèces : la forme

neutre notée éméraldine de base (EB) et la forme dopée (imine protoné par un acide) nommé sel d'éméraldine (SE) (**Schéma 5**).

C'est en ajoutant de l'acide chlorhydrique HCl sur la forme éméraldine qu'une augmentation de sa conductivité électrique fût observée en 1986.^[137] Depuis, des recherches ont permis d'atteindre des valeurs de 100 S.cm^{-1} par dopage à l'acide perchlorique pour une valeur de $5.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ^[138] à l'état non dopé. Il a été établi récemment que le PANi pouvait également être dopé par des sels de lithium.^[139] Dans ce cas, il possède de meilleures caractéristiques électrochimiques que le polymère dopé avec des acides inorganiques ou organiques. Des capacités de 100 mAh.g^{-1} , valeurs standards de ce genre de matériaux, ont été mesurées par MacDiarmid *et al.*^[140] ainsi que des durées de vie de l'ordre de 500 cycles de charge-décharge.^[141]

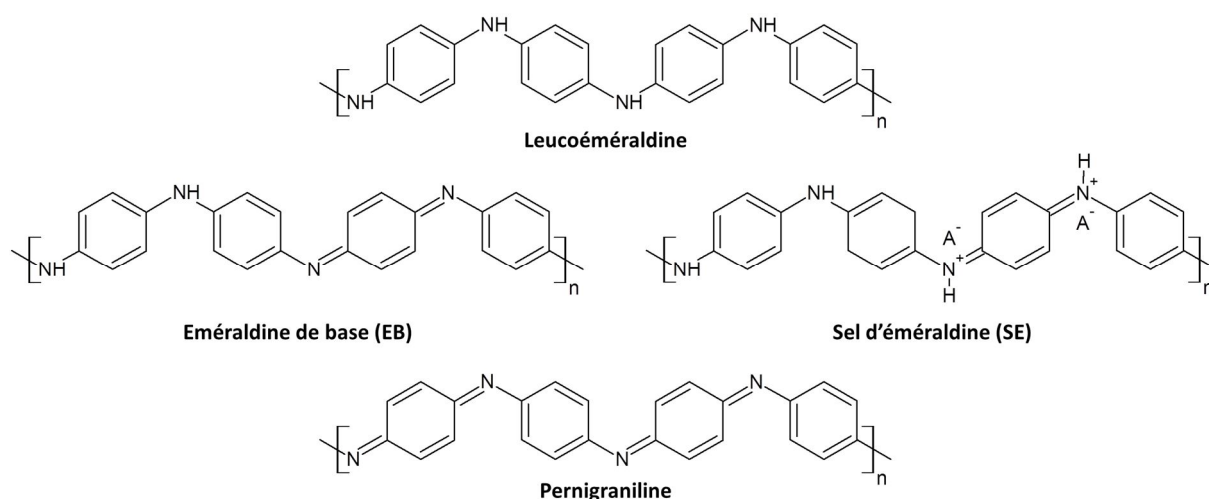


Schéma 5 : Différents états d'oxydation de la polyaniline

Plus récemment, du PANi a été dopé avec LiPF_6 et a montré de meilleures performances électrochimiques et une stabilité en cyclage améliorée par rapport au matériau dopé par LiClO_4 en système lithium polymère. Ils ont pu observer une capacité de décharge de 125 mAh.g^{-1} au premier cycle pour atteindre 120 mAh.g^{-1} au 40^{ème} cycle.^[142]

La recherche s'est ensuite intensifiée autour de matériaux organiques capables de venir concurrencer les matériaux inorganiques commerciaux notamment autour des dérivés de quinoïde.

II.2. Dérivés de quinone

La réversibilité des composés quinonique est maintenant connue depuis quelques années notamment à travers les travaux d'Armand *et al.* sur l'acide rhodizonique qui

proposait une très bonne capacité de 515 mAh.g^{-1} dans une fenêtre de potentiel allant d'1,5 à 3 V.^[143] Cependant, les performances en cyclage n'étaient pas satisfaisantes apparemment du fait de la présence d'eau et à la solubilité de la forme oxydée. Les différents dérivés de quinone présentés dans ce paragraphe sont représentés en **Schéma 6**. D'autres dérivés plus lourds comme par exemple l'anthraquinone, qui est un dérivé de l'anthracène, ont fait l'objet de tests en batteries notamment sous forme de macromolécule afin de limiter les problèmes de solubilité. Song *et al.* ont ainsi synthétisé un poly(sulfure d'anthraquinone) (PAQS) qui montrait une excellente cyclabilité et réversibilité avec une capacité massique de 198 mAh.g^{-1} au premier cycle pour une perte de capacité de 7% après 40 cycles.^[144] L'utilisation de tels polymères permet en effet d'améliorer la tenue en cyclage en maintenant de bonnes capacités.

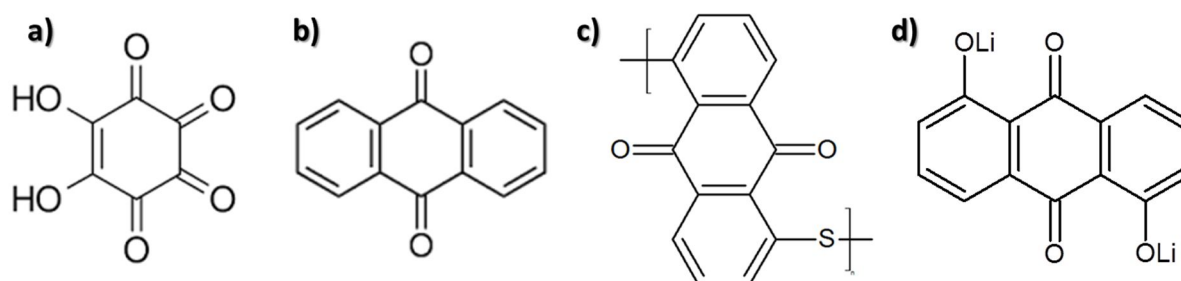


Schéma 6 : Structure des différents dérivés de quinone : a) acide rhodizonique ; b) anthraquinone ; c) poly(sulfure d'anthraquinone) PAQS ; d) $\text{Li}_2(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)$

Le greffage de molécules organiques sur un substrat non soluble est également une autre approche pour supprimer la dissolution du centre redox. Genorio *et al.* ont ainsi immobilisé un dérivé de quinone sur des nanoparticules de SiO_2 et de noir de carbone ce qui a permis de stabiliser les performances durant le processus de charge/décharge.^[145] Récemment, Zeng *et al.* ont reporté un nouveau dérivé d'anthraquinone, $\text{Li}_2(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)$, permettant d'inhiber la dissolution de l'anthraquinone dans l'électrolyte et permettant d'avoir une capacité de 126 mAh.g^{-1} dès le premier cycle pour une perte de capacité de 5% après 50 cycles.^[146] Nous pouvons également citer l'effet bénéfique de fonctions SO_3Na sur les performances du composé anthraquinone comme le montre les travaux de Wan *et al.* qui montrent que l'addition de deux fonctions sulfonates de sodium permet notamment de réduire la dissolution du matériau.^[147] Mais les deux dernières années ont donné de très belles avancées sur ces matériaux quinoniques avec par exemple le sel de lithium du poly(2,5-dihydroxy-p-benzoquinonyl de sulfure) (Li_2PDHBQS) (**Figure 10**). Ce dérivé de quinone présente une capacité initiale de 268 mAh.g^{-1} et 90% de celle-ci après 1500 cycles pour une efficacité coulombienne idéale^[148] et ceux même en présence d'eau (**Figure 10**).

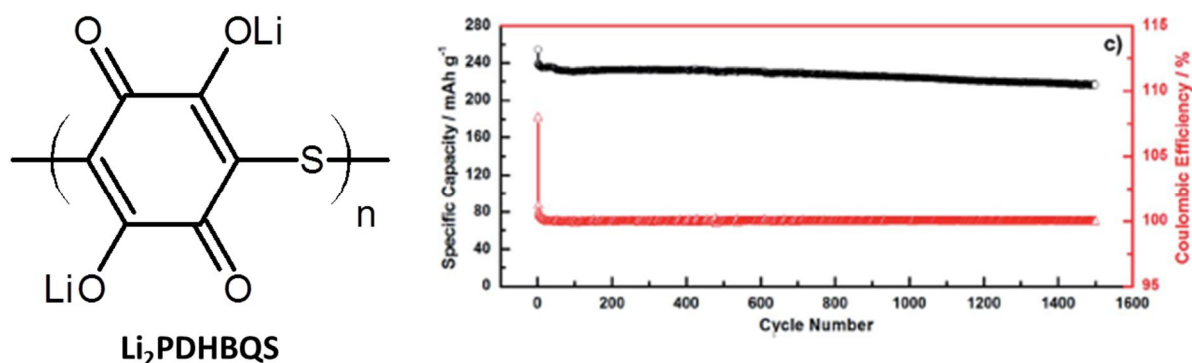


Figure 10 : Structure du Li_2PDHBQS et profil de cyclage d'une électrode de Li_2PDHBQS entre 1,5 et 3,0 V vs Li/Li+ à 500 mA.g^{-1} avec présence d'eau)^[148]

On peut citer encore la macromolécule cyclique comprenant cinq quinone et appelée P5Q (pillar[5]quinone) ($\text{C}_{35}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$) qui propose 10 sites oxydables comme le montre le **schéma 7**. Avec une capacité initiale de 418 mA.h.g^{-1} et une perte de capacité de l'ordre de 5% après 50 cycles à 0,2C, ce matériau présente d'excellentes caractéristiques pour des applications de hautes capacités mais sa tension de fonctionnement de 2,6 V vs Li/Li+ reste un frein.^[149]

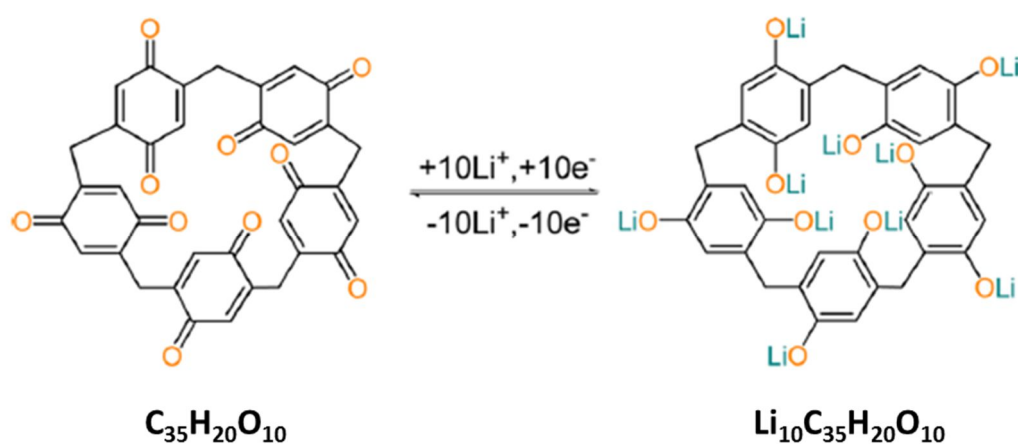


Schéma 7 : Structure et mécanisme rédox proposé du P5Q^[149]

Plus récemment, le poly(1,5-diaminoanthraquinone) de l'équipe de Y.F. Shen *et al.*, a été synthétisé par polymérisation oxydante de monomères diaminoanthraquinone et qui allie la conductivité de la polyaniline avec le centre redox benzoquinone, délivre une capacité de 285 mA.h.g^{-1} avec une capacité de rétention de 160 mA.h.g^{-1} après 200 cycles.^[150]

Il est indéniable que ces matériaux dérivés de quinone offrent de très belles perspectives pour une utilisation commerciales en batterie lithium.

Une famille de polymère redox offre également de bonnes perspectives dans le monde des électrodes positives organiques, à savoir les poly(organo-disulfures).

II.3. Poly(organo-disulfure)

L'idée d'utiliser le soufre comme élément de positive provient de son énorme capacité spécifique théorique de 1672 mAh.g^{-1} qui permet de croire en des matériaux très performants. Cependant le soufre à l'état natif est un isolant et ses produits de réaction sont solubles dans les électrolytes usuels. Une des solutions afin d'exploiter au mieux les caractéristiques du soufre fût de proposer des matériaux organosulfurés à base de pont disulfure se polymérisant lors de l'oxydation et se dépolymérisant lors de la réduction^[151] comme présenté en **Schéma 8**.

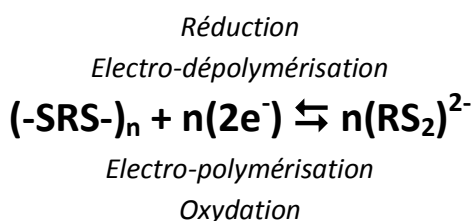


Schéma 8 : Principe de fonctionnement des matériaux organo-sulfurés (R = groupement organique)

L'un des matériaux qui concentra le plus de recherche est sans doute le poly(dimercaptothiadiazole) nommé p(DMcT) avec ses 360 mAh.g^{-1} de capacité théorique. Il permet de valider le processus d'électro-(dé)polymérisation à la surface d'une électrode^[152]. D'autres matériaux suivirent comme par exemple des polyamides contenant des structures cycliques disulfures. Des tests en cellule de types $\text{Li/PC-DME-LiClO}_4/\text{polyamide}$ avaient permis d'obtenir une capacité de 64 mAh.g^{-1} pour une tension de 2,10 V maintenue sur quelques cycles après, il est vrai, une perte importante de capacité.^[153] Li *et al.* développèrent un matériau contenant des cycles avec des liaisons S-S sur un squelette aniline possédant une capacité initiale de 225 mAh.g^{-1} puis un maintien de plus de 80% de cette capacité durant les cycles suivants.^[154] Enfin plus récemment, Sarukama et Oyama proposèrent un polymère à base de tétrathionaphtalène fonctionnant à 3,8 V (vs Li^+/Li) pour 110 mAh.g^{-1} durant plus de 180 cycles.^[155] Les différents matériaux présentés sont donnés sur le **Schéma 9** ci-dessous.

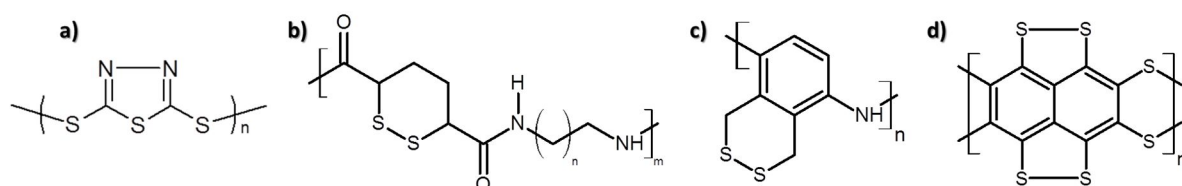


Schéma 9 : Structure des différents poly(organo-disulfure) : a) p(DMcT) ; b) polyamide et cycle soufré ; c) polyaniline modifié ; d) tétrathionaphtalène modifié

D'autres équipes ont également eu l'idée de coupler les différentes caractéristiques des organo-sulfures comme dans l'exemple publié dernièrement où G.G. Rodriguez-Calero et al. synthétisent électrochimiquement un matériau hybride composé de poly-3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT) et de DMcT.^[156] Le film polymère formé à l'électrode montre une capacité théorique de 130 mAh.g⁻¹ même si seulement 13% de cette valeur a été atteinte. Des modifications post-polymérisation pourraient selon eux considérablement améliorer la capacité mesurée.

Une autre famille de matériaux redox organiques qui a démontré de bonnes performances en tant qu'électrode de batterie Li-ion concerne les dérivés de nitroxyde.

II.4. Polymères organiques radicalaires

Comme mentionné par P. Tordo, Piloty et Schwerin furent les premiers à synthétiser un composé organique nitroxyde en 1901 et lui donnèrent pour nom la Porphyrexyde (**Schéma 10**).^[157] Son caractère radicalaire fut élucidé bien plus tard (1951) et caractérisé par de nombreux auteurs à l'aide de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).^[158] Il s'en est suivi de nombreuses recherches sur les propriétés chimiques et physiques de ces composés et, actuellement, les nitroxydes sont employés dans de nombreux domaines de la recherche en chimie et biologie. L'oxydation d'amines secondaires ou d'hydroxylamines secondaires ne contenant pas d'atome d'hydrogène en position α permet d'accéder à des nitroxydes qui sont des composés radicalaires stabilisés par résonance. Le plus connu est le 2,2,6,6-tétraméthylpiperidine-1-oxyl (TEMPO, **Schéma 10**).

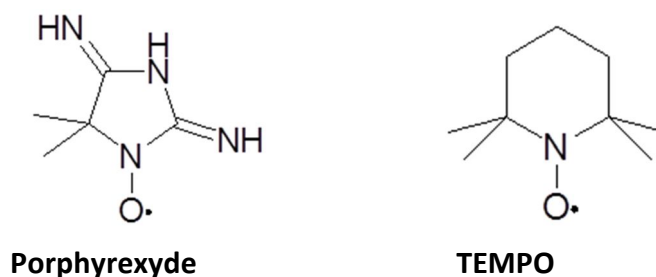


Schéma 10 : Structure de la porphyrexyde et du TEMPO

L'application de ces espèces radicalaires en composé d'électrode positive s'est intensifiée dans les années 2000 et, notamment, avec la conception de polymères contenant un ou plusieurs centres nitroxydes dans son unité de répétition. Des études électrochimiques de ces polymères ont révélé que le centre nitroxyde possède un comportement redox réversible (**Schéma 11**).^[159] Ces composés deviennent alors très intéressants pour une application en électrode active de batteries avec pour autre avantage d'avoir un bas poids moléculaire ($N-O = 30 \text{ g.mol}^{-1}$).

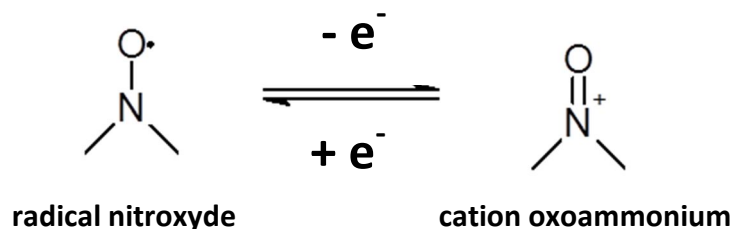


Schéma 11 : Processus redox du radical nitroxyde

De nombreux travaux illustrent l'intérêt pour ce genre de matériaux avec notamment le poly(Tempo-méthacrylate) (PTMA) (**Schéma 12**) qui a concentré une bonne partie des recherches. Nishide, un des précurseurs de l'utilisation du PTMA, a pu vérifier d'une part que ce type de matériaux pouvait être utilisé comme matériau d'électrode avec un potentiel redox égal à 3,6 V (vs Li^+/Li)^[160] et d'autre part que la faible conductivité électronique de ce matériau pouvait être contournée par l'incorporation de fibres de carbone (additif également utilisé dans les matériaux inorganiques). Après polymérisation radicalaire, le polymère est oxydé pour conduire à la forme radicalaire. La capacité de décharge est de 77 mAh.g⁻¹ (110 mAh.g⁻¹ au premier cycle) ce qui correspond à 70% de la valeur théorique.^[161] Cette faible valeur de capacité pourrait être due à une trop faible conductivité ionique du polymère ou à une étape d'oxydation non quantitative. De plus, il a été démontré que ces matériaux possédaient une bonne tenue au cyclage.^[162,163]

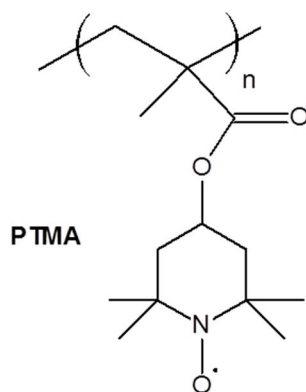


Schéma 12 : Structure chimique du poly(TEMPO-méthacrylate) (PTMA)

On retrouve également la fonction TEMPO greffée sur des chaînes éther vinylique avec une capacité de 130 mAh.g⁻¹ au premier cycle puis une perte de près de 25% après des centaines de cycle.^[164,165] Ces matériaux à base de radicaux nitroxydes permettent d'obtenir des batteries à haute capacité massique avec une relativement bonne cyclabilité le tout avec une tension relativement élevée de 3,6 V.

II.5. Polymères redox conjugués

Deux grandes classes de polymères transporteurs électroniques sont différenciables suite à ce que nous avons illustré ci-dessus : les polymères π -conjugués et les polymères redox non-conjugués. Les premiers cités ont généralement besoin d'une grande quantité d'unité de répétition dans le squelette pour stabiliser les électrons injectés. Ainsi, l'incapacité à stocker de façon durable et réversible ces charges limite le taux de dopage^[166,167] qui à son tour réduit la quantité d'électrons libres et donc la conductivité électronique. Dans l'autre cas, les polymères redox non-conjugués possèdent des sites actifs acceptant un ou plusieurs électrons par unité de répétition mais souffrent d'un manque de squelette π -conjugué cruciale pour une conduction électronique efficace. Etant donné que les avantages des deux types de polymères sont complémentaires, la faiblesse des deux matériaux pourrait être traitée par une combinaison de chaque catégorie pour former un « polymère redox π -conjugué ». Les premières tentatives pour construire un tel matériau ont été limitées par une réversibilité insuffisante du processus de dopage ou bien encore par une mauvaise conductivité de l'état dopé.^[168–170] En alliant un squelette π -conjugué et des sites redox sur le même matériau, Liang *et al.*^[171] ont ainsi synthétisé le poly{[*N,N'*-bis(2-octyldodecyl)-1,4,5,8-naphtalène dicarboximide-2,6-diyl]-*alt*-5,5'-(2,2'-bithiophène)} nommé P(NDI2OD-T2). Pour plus de visibilité, ce polymère est représenté sur le **Schéma 13**.

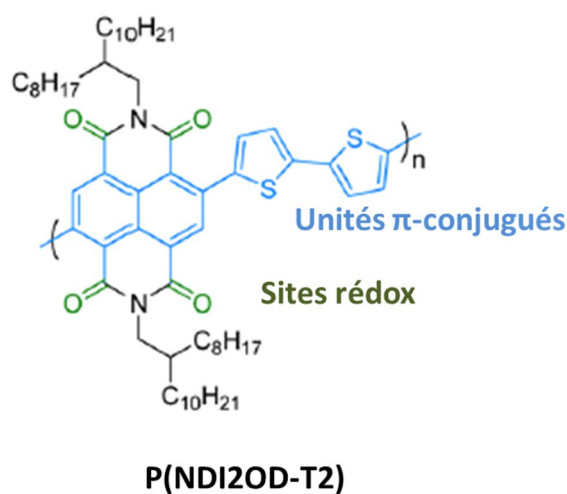


Schéma 13 : Structure moléculaire du polymère redox π -conjugué P(NDI2OD-T2)^[171]

Ce matériau délivre 95% de sa capacité théorique à une vitesse de charge/décharge de 100C correspondant à des cycles de 72 s et maintient 96% de cette capacité après 3000 cycles. Ces matériaux ouvrent de nouvelles perspectives en chimie des polymères pour des applications comme les batteries ou super-condensateurs.

Cependant d'autres matériaux organiques sont étudiés en utilisant des centres redox différents de ceux dénombrés ci-avant.

II.6. Divers matériaux organiques d'électrodes positives

La littérature recèle d'exemples de matériau exhibant de bonnes caractéristiques électrochimiques et potentiellement prometteurs pour les applications recherchées. Ce paragraphe est l'occasion de faire un tour d'horizon de ces polymères ou molécules qui ne rentrent pas forcément dans des familles bien distinctes.

Han a ainsi reporté la performance du polymère dianhydride sulfure pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (PTCDA) comme électrode positive avec une capacité de rétention stable de 130 mAh.g^{-1} .^[172] Des polyimides à base de dianhydride de benzène-1,2,4,5-tétracarboxylique (PMDA) et PTCDA ont été étudiés pour leurs performances électrochimiques par rapport au lithium.^[173,174] Sharma a également étudié des polyimides de PTCDA synthétisés en utilisant de l'éthylènediamine, de l'hydrazine et de l'urée (**Figure 11**).^[175] Ces électrodes montrent de bonnes capacités et une stabilité correctes au fil des cycles.

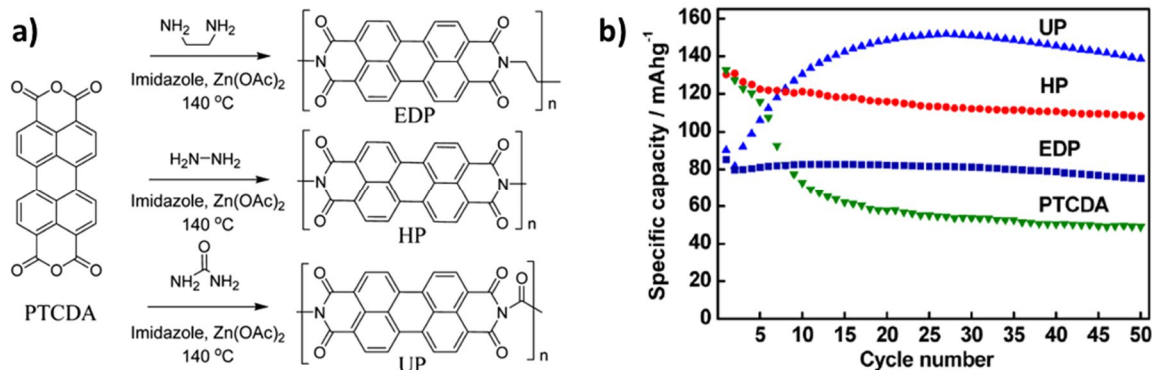


Figure 11 : a) Synthèse des polymères dérivés du PTCDA et b) performance en cyclage des dérivés de PTCDA cyclés entre 1,5 et 3,5 V vs Li/Li^+ à une densité de courant de 50 mA.g^{-1} .^[175]

Un des arguments souvent avancé pour l'utilisation des matériaux organiques en tant que matériaux d'électrode est la polyvalence des conceptions moléculaires. À cet égard, l'hexa-azatrinaphthylène (3Q, **Schéma 14**) et l'hexacyanotripyradinylène (6CN, **Schéma 14**), capables de subir une réaction redox à 6 électrons, sont des exemples de molécules pouvant viser de hautes capacités.^[176] Des cellules basées sur le composé 3Q, ainsi que sur le 6CN, ont été investiguées par une équipe japonaise^[177] et ont montré des capacités entre 200 et

300 mAh.g⁻¹ ainsi que des densités d'énergies de 720 Wh.kg⁻¹ pour une électrode positive contenant 75% de 6CN. Ces matériaux préservent plus de 80% de la capacité initiale après 30 cycles et rentrent donc dans la catégorie des matériaux prometteurs pour une application en technologie lithium tout-solide, technologie choisie par les auteurs pour s'affranchir des problèmes de solubilité de ces matériaux.

Comme pour les radicaux nitroxydes, il a été suggéré que des réseaux rigides contenant des motifs triazine, appelés structure covalente amorphe à base de triazine (CTF *pour Covalent Triazine Frameworks*), pouvaient présenter des états bipolaires (utilisation simultanée d'états dopés positivement et négativement) permettant d'atteindre des capacités réversibles de 150 mAh.g⁻¹.^[178] K.A. See *et al.*^[179] ont exploré ces structures triazines liées par des ponts conjugués (phénylènes ou 2,2'-bipyridine).

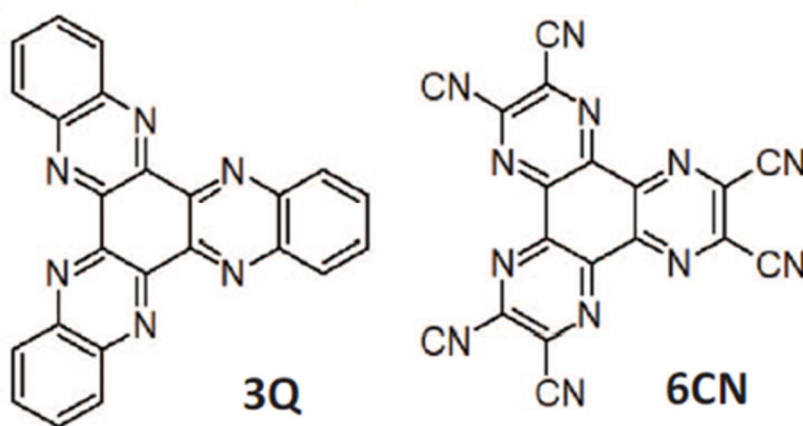


Schéma 14 : Structure moléculaire de l'hexa-azatrinaphthalène (3Q) et de l'hexacyanotripyradinylène (6CN)

Ces matériaux présentaient alors de faibles capacités. Afin de les augmenter, une étude en température de la synthèse (400°, 500° et 600°C) a été menée détruisant ainsi l'unité triazine et créant un matériau amorphe carboné contenant des atomes d'azote et donc un grand nombre d'électrons non appariés pouvant alors être impliqué dans des mécanismes de charge/décharge. Ils ont alors pu obtenir des capacités proches des 150 mAh.g⁻¹ voire même autour de 225 mAh.g⁻¹ pour le matériau phénylène-triazine (**Figure 12**).

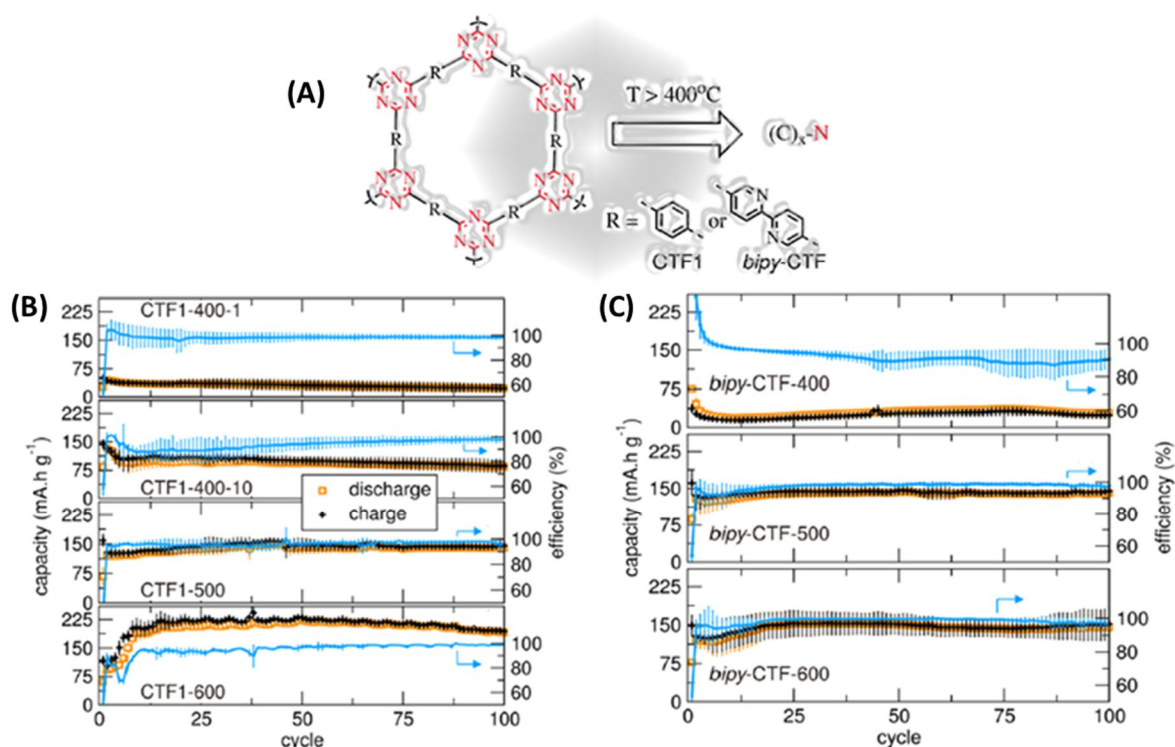


Figure 12 : (A) Structure covalente de triazine (CTFs) contenant des ponts rigides et conjugués comme le phénylène (CTF1) et le 2,2'-bipyridine (bipy-CTF) modulés par une préparation en température. (B), (C) Capacité de charge et de décharge des matériaux CTF1 et bipy-CTF, préparés à différentes températures, après 100 cycles ($0,1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ dans $\text{LiPF}_6\text{ 1M EC/DMC}$ entre 1,5 et 4,5 V vs Li/Li^+)^[179]

Et enfin pour réconcilier les adeptes de l'inorganique avec ceux de l'organique, des matériaux d'électrodes composites alliant les propriétés électroniques, mécaniques et structurales des deux familles de matériaux ont été étudiés.^[180,181]

II.7. Matériaux d'électrodes hybrides

Une des approches les plus en vues a été de combiner, dans un premier temps, les polymères conducteurs avec des matériaux carbonés variés comme les nanotubes de carbones ou le graphène pour former des matériaux d'électrodes composites.^[182,183] Ainsi on retrouve des exemples comme celui d'une équipe Coréenne qui immobilise des centres redox aromatiques, les flavines, dans un échafaudage de carbone par liaison non-covalente (**Schéma 15**). Ils parlent alors d'électrodes organiques nano-hybrides flexibles qui maintiennent une capacité de $200\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ sur plus de 90 cycles.^[184]

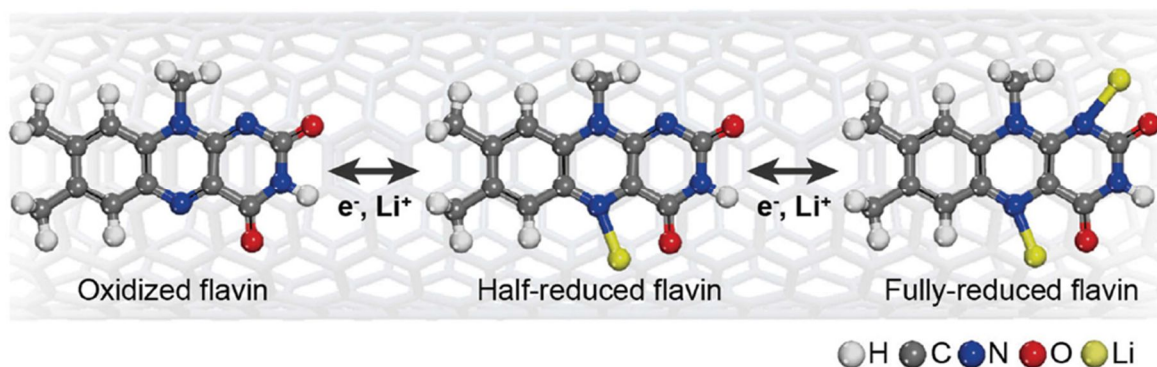


Schéma 15 : Mécanisme du stockage de l'énergie des flavines en batteries lithium rechargeables via une réaction de transfert de deux ions Li^+ couplés à deux électrons^[184]

Y.T. Weng et N.L. Wu^[185] ont quant à eux démontré la possibilité d'utiliser des nanoparticules de carbure de titane (TiC) hautement conductrices associées au polypyrrole (PP) pour former un matériau d'électrode nanostructuré de type cœur-coquille utilisable en batteries rechargeables. Comparé aux charges de carbone, l'utilisation de TiC permet d'exploiter sa haute densité ($4,9 \text{ g.cm}^{-3}$) et sa très bonne conductivité électronique ($> 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$) le tout sans activité redox. Le composé hybride TiC/PP possède une capacité spécifique théorique de 110 mAh.g^{-1} et maintient 65% de celle-ci à un régime de 20C et presque 40% à un régime de 400C. Ces matériaux regroupés sous la dénomination de structure organo-métallique (MOF anglais pour *Metal-Organic Framework*) sont actuellement retenus pour des applications en batterie notamment grâce à leurs excellentes activités électrochimiques et la stabilité de leurs structures covalentes coordonnées. Les hexacyanoferrates de métaux en sont un parfait exemple.^[186] Cependant, les hexacyanoferrates de zinc, cuivre ou nickel avaient été principalement étudiés comme matériau d'électrode positive en batterie potassium-ion^[187] avant que plusieurs équipes ne les utilisent dans un processus d'insertion/extraction du lithium comme par exemple M.H. Wong *et al.*^[188] qui utilisent du PP associé à de l'hexacyanoferrate de lithium. Ce matériau hybride possède une fenêtre de tension entre 2,8 et 4,4 V vs Li/Li^+ et une capacité de décharge de 120 mAh.g^{-1} maintenue à plus de 80% après plusieurs dizaines de cycle. La synthèse de MOF bi-fonctionnalisés (BMOF) a également été reportée avec des fonctions phényles et amines. L'imidazole est alors utilisé comme unité liante en raison de la forte coordination entre les atomes d'azote et les cibles métalliques, comme par exemple le zinc.^[189] Le phényle, un groupement rigide et hydrophobe, apporte une stabilité thermique et chimique. Le résultat est un stockage réversible du lithium avec une capacité de 190 mAh.g^{-1} atteinte après 200 cycles à $0,1 \text{ A.g}^{-1}$ comme le montre la **Figure 13**.^[190]

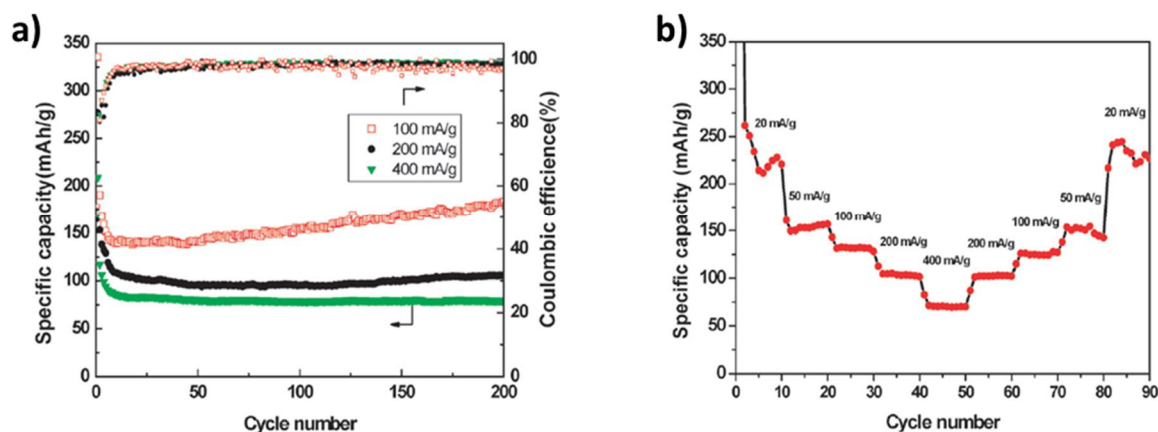


Figure 13 : a) Performances électrochimiques et efficacité coulombique des électrodes de BMOF. b) Performance en cyclage des électrodes BMOF déchargées à plusieurs densités de courant^[190]

Pour résumer tout ce qui a été dit dans cette partie centrée sur les matériaux organiques pour électrodes positives de batterie Li-ion, les batteries organiques sont devenues des concurrents potentiels aux systèmes commerciaux. Il est donc tout à fait envisageable d'imaginer d'autres couples redox organiques pouvant répondre aux impératifs premiers, à savoir une grande réversibilité de transfert électronique ainsi qu'un potentiel d'oxydation proche des 4 V (vs Li^+/Li).

III. Une cible de choix : la phénothiazine (PT)

III.1. Phénothiazine et dérivés

C'est en 1876 que Paul Ehrlich découvre la phénothiazine (PT) (**schéma 16**) et son potentiel médical notamment contre la malaria. Sa synthèse remonte quant à elle à 1883 et est l'œuvre de Bernthsen^[191] qui réussit cette manipulation en faisant réagir de la diphenylamine et du soufre. La phénothiazine se présente comme une molécule hétérocyclique riche en électron, sensible à la lumière et à l'oxygène et facilement soluble en solvants organiques. Depuis cette première synthèse, la phénothiazine et ses dérivés est une classe importante de molécules organiques utilisées dans de nombreux domaines. En pharmacologie, les molécules possédant une structure de base phénothiazine, comme la chlorpromazine (MEGAPHEN®), la triflupromazine (PSYQUIL®) ou encore la prométhazine (ATOSIL®) sont idéalement représentées (**Schéma 16**).^[192,193]

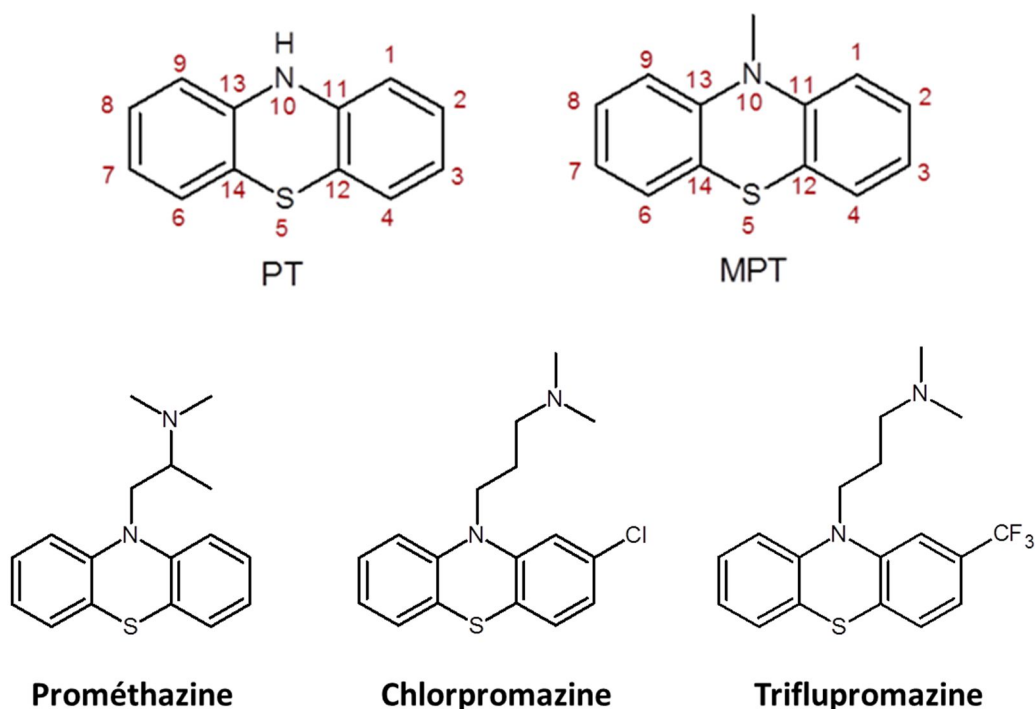


Schéma 16 : Structure de la phénothiazine (PT) et de la 10H-N-méthylphénothiazine (MPT) avec leur nomenclature de substitution ainsi que les structures moléculaires de molécules commerciales.

D'autres domaines ont pu également profiter des caractéristiques des phénothiazines. A la fois luminescente et transporteuse de charge, on la retrouve dans des dispositifs électroniques organiques semi-conducteurs, tels que des diodes électroluminescentes, transistors à couches minces, et les cellules photovoltaïques.^[194–196] La PT possède une structure angulaire suivant l'axe N-S dite « papillon ». Cette structure permet à l'atome d'hydrogène porté par l'azote d'adopter deux positions différentes : une position « H-intra » correspondant à une conformation quasi équatoriale et une position « H-extra » correspondant à une conformation quasi axiale (**Schéma 17**). Ce qui engendre bien évidemment des propriétés électroniques différentes. En effet, la conformation intra est énergétiquement favorisée due à la paire d'électron libre de l'atome d'azote qui peut alors participer au système π -délocalisé des noyaux benzéniques. Par conséquent, les dérivés de PT non-substitués en position 10 préféreront la conformation intra tandis que l'ajout d'un groupement sur cette position entrainera une migration vers la conformation extra pour des raisons stériques. De cette façon, le potentiel d'oxydation des phénothiazines N-substitués est augmenté dû à la contribution réduite du doublet non liant de l'azote à l'intérieur du système π -délocalisé.

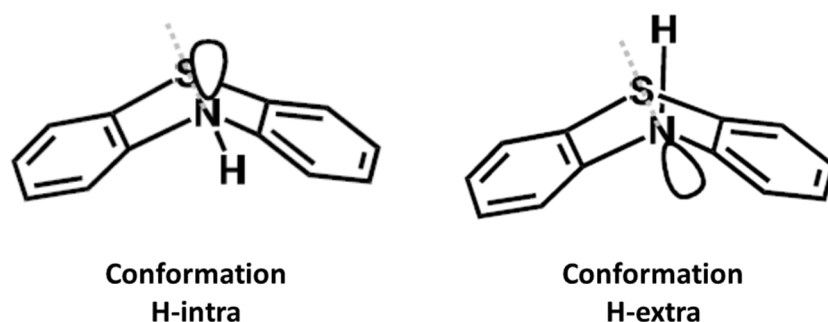


Schéma 17 : Conformation géométrique de la phénothiazine^[197]

L'état oxydé de la phénothiazine conduit à la formation d'une espèce radicalaire cationique possédant une structure plane.^[198,199] Dans cet état, les orbitales des atomes du soufre et de l'azote peuvent se superposer avec celles des noyaux aromatiques. Selon une étude de Résonnance Paramagnétique Electronique (RPE), l'azote évolue d'une structure pyramidale à une structure plane dans son état oxydé où sa paire d'électrons libre est centrée sur l'azote lui-même.^[200] L'espèce radicalaire peut alors subir une nouvelle oxydation pour donner l'espèce di-cationique grâce au doublet du soufre cette fois-ci (**Schéma 18**).

Les phénothiazines ont été étudiés pour leurs propriétés redox et électriques. Elles possèdent en effet un potentiel d'oxydation réversible et peut servir de donneur d'électrons avec des propriétés semi-conductrices.^[201] Par la suite, Billon *et al.* ont démontré que la PT possédait deux processus d'oxydation mono-électronique.^[202]

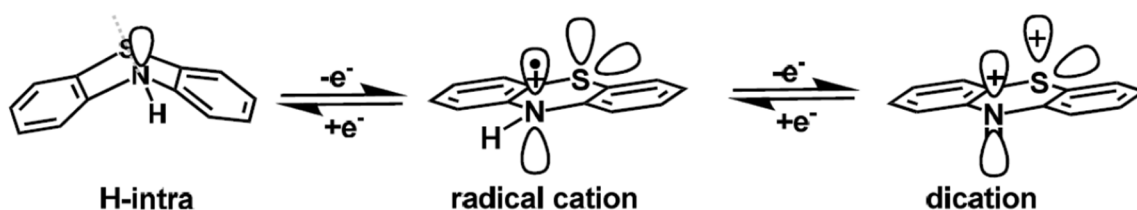


Schéma 18 : Conformation de la phénothiazine par rapport à son état d'oxydation^[197].

Vu leurs facultés à céder des électrons, les dérivés de phénothiazine ont été utilisés pour comprendre le processus de transfert électronique. Ainsi König *et al.* ont observé le transfert électronique photo-induit dans un complexe de dyade phénothiazine-riboflavine.^[203] Miles *et al.* ont examiné le transfert multi-électronique pour des phénothiazines couplés à des nano particules d'or via des groupements hexanthiole.^[204] Par leurs propriétés conductrices, plusieurs polymères composés de phénothiazine ont été reportés dans la littérature.

III.2. Polymères et Phénothiazine

Par sa conductivité intrinsèque et sa faculté à former un radical cation stable, des oligomères et polymères contenant l'unité phénothiazine ont subi un grand intérêt dans le domaine de l'électronique. Des homopolymères ont par exemple montré des conductivités entre 10^{-3} et 10^{-7} S.cm⁻¹ après dopage avec de l'iode ou des protons.^[205,206] Des polymères conjugués ont également montré des aptitudes pour une application en LED polymères comme les copolymères contenant du thiophène^[207] ou encore des unités fluorènes^[208,209] couplés à la phénothiazine (**Schéma 19**).

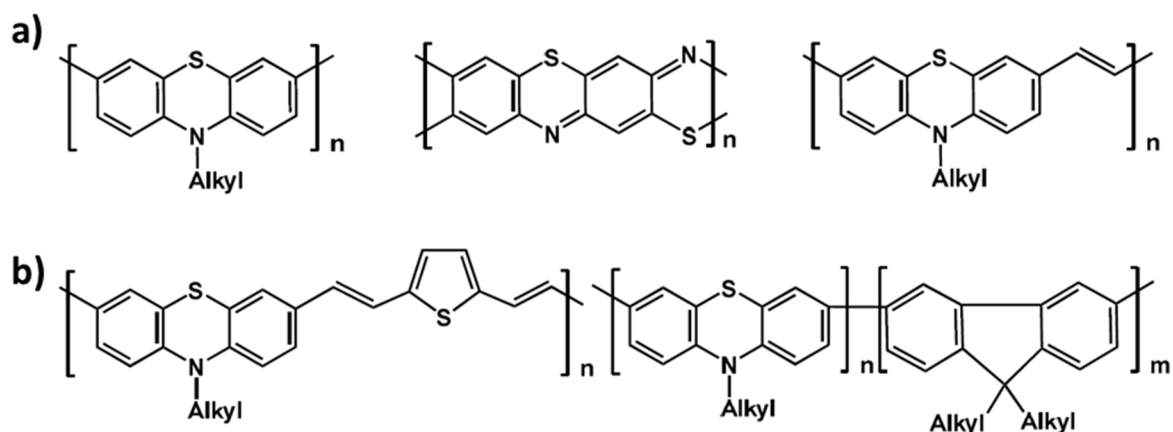


Schéma 19 : Polymères phénothiazines conjugués reportés dans la littérature : a) homopolymères conjugués et b) copolymères avec du thiophène et du fluorène^[197]

Les applications électroniques demandent généralement d'avoir des matériaux polymères conjugués mais quelques travaux ont été publiés où l'on retrouve un squelette non-conjugué avec des molécules de PT pendantes. Un exemple concerne un squelette époxy contenant des unités phénothiazines synthétisé par Gomurashvili dans le but d'obtenir des photo-sensibilisateurs.^[210]

Les dérivés de la phénothiazine sont également envisagés pour élaborer des batteries organiques performantes. Cette molécule présente deux processus anodiques successifs mono-électroniques à respectivement 4,0 et 4,65 V (vs Li⁺/Li) mais seul le premier système présente une quasi-réversibilité.^[211,212] L'ajout de groupements attracteurs ou donneurs d'électron pourrait permettre de moduler la valeur de ses potentiels.

Afin de s'affranchir d'une éventuelle réactivité de l'hydrogène en position 10 et d'une éventuelle déprotonation durant le second processus anodique, les dérivés alkylés de type N-alkyl-phénothiazine ont été étudiés électrochimiquement^[213,214] essentiellement dans un premier temps en tant que navette redox^[215,216] en accumulateurs LiFePO₄/graphite dans une technologie Li-ion afin de protéger les cellules contre la surcharge mais également dans le domaine de l'électrochromisme.^[217] Mais il est rare de trouver des études où ceux-ci sont

exploités comme matériau redox pour batterie. Cependant leurs faibles poids moléculaires et leurs potentiels d'oxydations modulables ont récemment fait l'objet d'études au laboratoire comme matériau actif de positive après polymérisation.^[199] En effet, plusieurs phénothiazines *N*-substituées ont été synthétisées et analysées électrochimiquement afin d'établir un classement de performance suivant deux critères, le potentiel d'oxydation ainsi que la cinétique de transfert électronique. Après polymérisation par couplage de Suzuki^[218,219], le poly-*N*-propylphénothiazine (**Figure 14**) a été étudié comme matériau d'électrode positive. Celui-ci a été cyclé entre 3 et 4 V vs Li/Li⁺ à des vitesses de charge de 0,1-C et permis d'atteindre des capacités de 80 mAh.g⁻¹ (capacité théorique de 112 mAh.g⁻¹ pour un électron échangé par unité phénothiazine) durant plusieurs cycles avec une efficacité coulombique proche des 99% (**Figure 14**). Les auteurs envisageaient alors de pouvoir doubler cette capacité en exploitant le second système redox jusque-là inabordable. Toutefois, cette étude en cours, montre que l'oxydation parasite de l'électrolyte constitue un frein à l'augmentation de cette capacité.

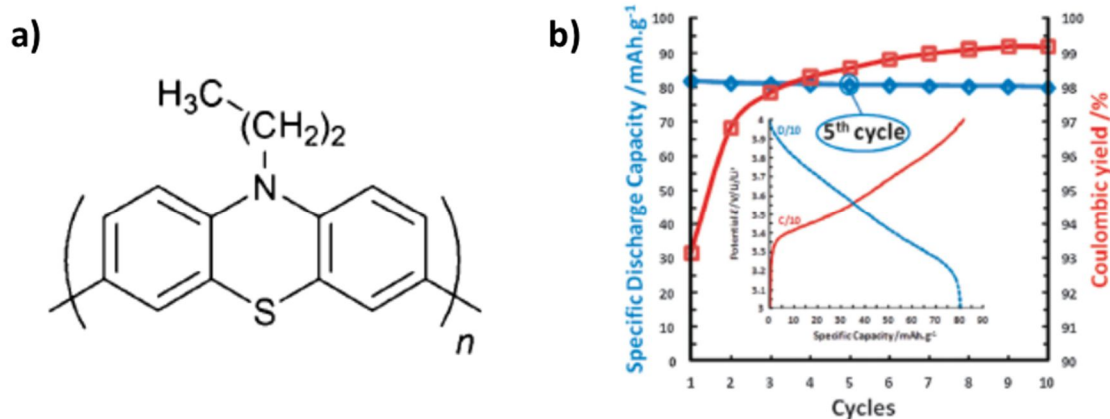


Figure 14 : a) Structure moléculaire du poly-*N*-propylphénothiazine et b) premiers cycles galvanostatiques à des vitesses de 0,1-C et 0,1-D^[199]

Dans ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à la 10-méthylphénothiazine (MPT) (**Schéma 15**) pour les raisons évoquées ci-avant. La MPT présente des sites aisément fonctionnalisables par des groupements électro-attracteurs ou bien électro-donneurs permettant ainsi de moduler les potentiels d'oxydo-réduction selon le profil recherché. Ainsi il est largement envisageable de rendre les deux systèmes redox du composé exploitables en intégrant des groupements donneurs d'électron conduisant à une diminution des potentiels d'oxydation de l'unité redox. C'est dans ce contexte que se place cette étude.

Après un tour complet des différentes modifications chimiques apportés à la MPT en substituant les positions 3 et 7 par des fonctions choisies comme les amines et les phénols, une analyse complète des propriétés électrochimiques des différents composés sera effectuée afin d’estimer l’influence des groupements sur les potentiels redox et également de la stabilité des formes oxydées. La synthèse de molécule dite modèle permettra de mimer les futures fonctions présentes au sein du squelette polymère et ainsi de prévoir les matériaux prometteurs en vue d’une application en batterie lithium-ion.

Différents polymères seront alors synthétisés à partir de dérivés de MPT idéalement choisis puis analysés par voie électrochimique et enfin testés en batterie.

Références bibliographiques

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, 414, 359–367.
- [2] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, 451, 652–657.
- [3] R. Van Noorden, *Nature* **2014**, 507, 26–28.
- [4] L. Fischer, C. Winkler, G. Jander, *Z. Elektrochem.* **1958**, 62, 1–108.
- [5] M. S. Whittingham, *Chalcogenide Battery*, **1977**, US Patent 4009052.
- [6] J. N. Carides, D. W. Murphy, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 1309–1312.
- [7] J. J. Auborn, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 580.
- [8] D. W. Murphy, P. A. Christian, *Science* **1979**, 205, 651–656.
- [9] D. W. Murphy, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 497.
- [10] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **1980**, 15, 783–789.
- [11] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1983**, 18, 461–472.
- [12] M. Odziemkowski, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 140, 1546.
- [13] E. Peled, *J. Power Sources* **1983**, 9, 253–266.
- [14] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L208.
- [15] G. Bieker, P. M. Bieker, M. Winter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 8670–8679.
- [16] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J. M. Tarascon, R. Bouchet, S. Lascaud, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 5334–5340.
- [17] W. Henderson, “Engineering Challenges at the Energy Frontier,” can be found under http://www.che.ncsu.edu/ILEET/CHE596web_Fall2011/links/batteries.html, **2011**.
- [18] B. C. H. Steele, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1981**, 302, 361–374.
- [19] D. W. Murphy, F. J. Di Salvo, J. N. Carides, J. V Waszczak, *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13, 1395–1402.
- [20] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 773.
- [21] S. Basu, *Ambient Temperature Rechargeable Battery*, **1983**, US Patent 4423125.

- [22] D. Guerard, A. Herold, *Carbon N. Y.* **1975**, *13*, 337–345.
- [23] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, H. Wada, *J. Power Sources* **1989**, *26*, 545–551.
- [24] W. Van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Springer, **2002**.
- [25] Johnson Matthey Battery Systems, **2012**, 1–24.
- [26] D. Guyomard, J.-M. Tarascon, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 408–412.
- [27] J. Jiang, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A180.
- [28] R. Imhof, P. Novak, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1081–1087.
- [29] Y. Qin, Z. Chen, H. S. Lee, X. Q. Yang, K. Amine, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15202–15206.
- [30] L. F. Li, H. S. Lee, H. Li, X. Q. Yang, X. J. Huang, *Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 2296–2299.
- [31] H. S. Lee, Z. F. Ma, X. Q. Yang, X. Sun, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1429–A1435.
- [32] Z. Chen, K. Amine, *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 703–707.
- [33] C. C. Chang, T. K. Chen, *J. Power Sources* **2009**, *193*, 834–840.
- [34] L. F. Li, B. Xie, H. S. Lee, H. Li, X. Q. Yang, J. McBreen, X. J. Huang, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 539–542.
- [35] Z. Chen, Y. Qin, Y. Ren, W. Lu, C. Orendorff, E. P. Roth, K. Amine, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4023.
- [36] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4417.
- [37] S. Komaba, T. Itabashi, T. Ohtsuka, H. Groult, N. Kumagai, B. Kaplan, H. Yashiro, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A937–A946.
- [38] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A468–A477.
- [39] Y. Fu, C. Chen, C. Qiu, X. Ma, *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 2597–2603.
- [40] C. Täubert, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, U. Wietelmann, T. Buhrmester, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A721–A728.
- [41] Z. Chen, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1221.
- [42] J. Liu, Z. Chen, S. Busking, K. Amine, *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 475–479.

- [43] Y. Qin, Z. Chen, J. Liu, K. Amine, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A11–A14.
- [44] R. Petibon, E. C. Henry, J. C. Burns, N. N. Sinha, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *161*, A66–A74.
- [45] D. Xiong, J. C. Burns, A. J. Smith, N. Sinha, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1431.
- [46] J. C. Burns, N. N. Sinha, D. J. Coyle, G. Jain, C. M. VanElzen, W. M. Lamanna, A. Xiao, E. Scott, J. P. Gardner, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A85.
- [47] S. K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Langmuir* **2002**, *47*, 1975–1982.
- [48] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1423–1439.
- [49] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratçabal, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A103.
- [50] A. Naji, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1893–1899.
- [51] L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, a. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1457.
- [52] K. T. Lee, J. Cho, *Nano Today* **2011**, *6*, 28–41.
- [53] J. R. Szczech, S. Jin, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 56.
- [54] R. Nagai, F. Kita, M. Yamada, *Hitachi Rev.* **2011**, *60*, 28–32.
- [55] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A26.
- [56] Y. Wang, J. Y. Lee, B.-H. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A563.
- [57] M. T. Sougrati, J. Fullenwarth, A. Debenedetti, B. Fraisse, J. C. Jumas, L. Monconduit, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10069.
- [58] H. A. Wilhelm, C. Marino, A. Darwiche, L. Monconduit, B. Lestriez, *Electrochem. commun.* **2012**, *24*, 89–92.
- [59] C. Marino, M. T. Sougrati, A. Darwiche, J. Fullenwarth, B. Fraisse, J. C. Jumas, L. Monconduit, *J. Power Sources* **2013**, *244*, 736–741.
- [60] C. Marino, A. Darwiche, N. Dupré, H. A. Wilhelm, B. Lestriez, H. Martinez, R. Dedryvère, W. Zhang, F. Ghamouss, D. Lemordant, L. Monconduit, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19302–19313.
- [61] T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1431.

- [62] G.-N. Zhu, H.-J. Liu, J.-H. Zhuang, C.-X. Wang, Y.-G. Wang, Y.-Y. Xia, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 4016.
- [63] L. Zhao, Y. S. Hu, H. Li, Z. Wang, L. Chen, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 1385–1388.
- [64] K. Nakahara, R. Nakajima, T. Matsushima, H. Majima, *J. Power Sources* **2003**, 117, 131–136.
- [65] T.-F. Yi, S.-Y. Yang, Y. Xie, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 5750–5777.
- [66] Y.-J. K. W. Cho, J.H. Song, M.-S. Park, J.-H. Kim, J.-S. Kim, *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2010**, 1, 85–91.
- [67] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti, *J. Power Sources* **2011**, 196, 9743–9750.
- [68] G. G. Eshetu, S. Grugeon, G. Gachot, D. Mathiron, M. Armand, S. Laruelle, *Electrochim. Acta* **2013**, 102, 133–141.
- [69] Y. R. Dougassa, J. Jacquemin, L. El Ouatani, C. Tessier, M. Anouti, *J. Phys. Chem. B* **2014**, 118, 3973–3980.
- [70] C. L. Berhaut, P. Porion, L. Timperman, G. Schmidt, D. Lemordant, M. Anouti, *Electrochim. Acta* **2015**, 180, 778–787.
- [71] L. Wang, Y. Huang, D. Jia, *Solid State Ionics* **2006**, 177, 1477–1481.
- [72] Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson, *J. Power Sources* **2009**, 189, 576–579.
- [73] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H. J. Kim, *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 247–254.
- [74] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, *J. Power Sources* **2007**, 165, 491–499.
- [75] S. A. Campbell, C. Bowes, R. S. McMillan, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, 284, 195–204.
- [76] M. Lanz, P. Novák, *J. Power Sources* **2001**, 102, 277–282.
- [77] N. Takami, M. Sekino, T. Ohsaki, M. Kanda, M. Yamamoto, *J. Power Sources* **2001**, 97-98, 677–680.
- [78] Y. Watanabe, S. I. Kinoshita, S. Wada, K. Hoshino, H. Morimoto, S. I. Tobishima, *J. Power Sources* **2008**, 179, 770–779.
- [79] X. Sun, C. A. Angell, *Electrochem. commun.* **2009**, 11, 1418–1421.
- [80] A. Abouimrane, I. Belharouak, K. Amine, *Electrochem. commun.* **2009**, 11, 1073–1076.

- [81] Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A60.
- [82] M. Nagahama, N. Hasegawa, S. Okada, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A748.
- [83] H. F. Xiang, Q. Y. Jin, R. Wang, C. H. Chen, X. W. Ge, *J. Power Sources* **2008**, *179*, 351–356.
- [84] J. K. Feng, X. P. Ai, Y. L. Cao, H. X. Yang, *J. Power Sources* **2008**, *177*, 194–198.
- [85] M. Bolloli, F. Alloin, J. Kalhoff, D. Bresser, S. Passerini, P. Judeinstein, J.-C. Leprêtre, J.-Y. Sanchez, *Electrochim. Acta* **2015**, *161*, 159–170.
- [86] M. Bolloli, J. Kalhoff, F. Alloin, D. Bresser, M. L. Phung Le, B. Langlois, S. Passerini, J.-Y. Sanchez, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 150917161818005.
- [87] J. Kalhoff, D. Bresser, M. Bolloli, F. Alloin, J. Y. Sanchez, S. Passerini, *ChemSusChem* **2014**, 2939–2946.
- [88] L. Hu, Z. Zhang, K. Amine, *Electrochem. commun.* **2013**, *35*, 76–79.
- [89] T. Kawamura, T. Tanaka, M. Egashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A459.
- [90] P. Arora, Z. Zhang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4419–4462.
- [91] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1379–1394.
- [92] K. Ozawa, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 212–221.
- [93] S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, R. Salot, *Electrochim. Acta* **2012**, *60*, 121–129.
- [94] B. Garcia, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1179.
- [95] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271–4301.
- [96] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y. S. Meng, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2012**, *73*, 51–65.
- [97] A. W. Moses, H. G. G. Flores, J. G. Kim, M. A. Langell, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 4782–4791.
- [98] L. Yunjian, L. Xinhai, G. Huajun, W. Zhixing, H. Qiyang, P. Wenjie, Y. Yong, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 721–725.
- [99] K. Takahashi, M. Saitoh, M. Sano, M. Fujita, K. Kifune, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A173.
- [100] S. T. Myung, S. Komaba, N. Kumagai, H. Yashiro, H. T. Chung, T. H. Cho, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2543–2549.

- [101] M. D. Bhatt, C. O'Dwyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 4799–844.
- [102] Z. Gong, Y. Yang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3223.
- [103] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 93–99.
- [104] J. Gaubicher, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 4375.
- [105] S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse, C. Masquelier, *J. Power Sources* **2003**, *119-121*, 278–284.
- [106] M. Y. Saïdi, J. Barker, H. Huang, J. L. Swoyer, G. Adamson, *J. Power Sources* **2003**, *119-121*, 266–272.
- [107] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 503–507.
- [108] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A352.
- [109] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9955.
- [110] J. Wang, X. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5163.
- [111] M. Tang, W. C. Carter, Y.-M. Chiang, *Electrochemically Driven Phase Transitions in Insertion Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Examples in Lithium Metal Phosphate Olivines*, **2010**.
- [112] A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochem. commun.* **2005**, *7*, 156–160.
- [113] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberšček, A. Meden, M. Remškar, J. Jamnik, *Electrochem. commun.* **2006**, *8*, 217–222.
- [114] J. Barker, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1394.
- [115] N. Recham, J.-N. Chotard, L. Dupont, C. Delacourt, W. Walker, M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 68–74.
- [116] V. Legagneur, Y. An, A. Mosbah, R. Portal, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, D. Guyomard, Y. Piffard, *Solid State Ionics* **2001**, *139*, 37–46.
- [117] H. Nishide, S. Iwasa, Y. J. Pu, T. Suga, K. Nakahara, M. Satoh, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 827–831.
- [118] H. Shirakawa, J. Louis, A. G. Macdiarmid, *J. C. S. Chem. Comm* **1977**, 578–580.
- [119] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098–1101.

- [120] A.-J. Attias, *Polymères Conjugués et Polymères Conducteurs Électroniques*, **2002**.
- [121] G. A. Snook, P. Kao, A. S. Best, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1–12.
- [122] P. Novák, K. Müller, K. S. V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 207–282.
- [123] K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi, *Solid State Commun.* **1983**, *46*, 389–391.
- [124] K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1983**, *22*, L567–L568.
- [125] K. S. Ryu, Y. Lee, K. S. Han, M. G. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *84*, 380–384.
- [126] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419–2430.
- [127] A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, G. Amatucci, *J. Power Sources* **2003**, *115*, 171–178.
- [128] M. Dubarry, B. Y. Liaw, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 541–549.
- [129] R. Bittihn, G. Ely, F. Woeffler, H. Münstedt, H. Naarmann, D. Naegel, *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* **1987**, *8*, 51–59.
- [130] J. Chen, J. Wang, C. Wang, C. O. Too, G. G. Wallace, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 708–711.
- [131] L. Shao, J. Jeon, J. L. Lutkenhaus, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 181–189.
- [132] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, W. D. Gill, P. M. Grant, G. B. Street, G. P. Gardini, J. F. Kwak, *Synth. Met.* **1979**, *1*, 329–336.
- [133] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *129*, 115–132.
- [134] S. Panero, P. Prosperi, F. Bonino, B. Scrosati, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 1007–1011.
- [135] K. Nishio, M. Fujimoto, N. Yoshinaga, N. Furukawa, O. Ando, H. Ono, T. Suzuki, *J. Power Sources* **1991**, *34*, 153–160.
- [136] S. Virji, J. X. Huang, R. B. Kaner, B. H. Weiller, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 491–496.
- [137] S. Tamura, S. Sasaki, M. Abe, H. Nakazawa, H. Ichinose, K. Nakamoto, S. Yumoto, *Electroconductive Organic Polymer and Method for Producing the Same*, **1986**, US Patent 4615829.
- [138] M. D. Catedral, A. K. G. Tapia, R. V Sarmago, J. P. Tamayo, E. J. del Rosario, *Sci. Diliman* **2004**, *16*, 41–46.
- [139] H. E. Katz, P. C. Searson, T. O. Poehler, *J. Mater. Res.* **2010**, *25*, 1561–1574.

- [140] A. G. MacDiarmid, L. S. Yang, W. S. Huang, B. D. Humphrey, *Synth. Met.* **1987**, *18*, 393–398.
- [141] S. Taguchi, T. Tanaka, *J. Power Sources* **1987**, *20*, 249–252.
- [142] J. Manuel, J. K. Kim, A. Matic, P. Jacobsson, G. S. Chauhan, J. K. Ha, K. K. Cho, J. H. Ahn, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 2815–2818.
- [143] N. Ravet, C. Michot, M. Armand, *MRS Proc.* **1997**, *496*, 263–273.
- [144] Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Chem. Commun.* **2009**, 448–450.
- [145] K. Pirnat, R. Dominko, R. Cerc-Korosec, G. Mali, B. Genorio, M. Gaberscek, *J. Power Sources* **2012**, *199*, 308–314.
- [146] R. H. Zeng, X. P. Li, Y. C. Qiu, W. S. Li, J. Yi, D. S. Lu, C. L. Tan, M. Q. Xu, *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 1253–1256.
- [147] W. Wan, H. Lee, X. Yu, C. Wang, K.-W. Nam, X.-Q. Yang, H. Zhou, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 19878.
- [148] Z. Song, Y. Qian, X. Liu, T. Zhang, Y. Zhu, H. Yu, M. Otani, H. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 4077–4086.
- [149] Z. Zhu, M. Hong, D. Guo, J. Shi, Z. Tao, J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16461–16464.
- [150] Y. F. Shen, D. D. Yuan, X. P. Ai, H. X. Yang, M. Zhou, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, *53*, 235–238.
- [151] M. Liu, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1896.
- [152] K. Naoi, Y. Oura, Y. Iwamizu, N. Oyama, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 354–360.
- [153] H. Tsutsumi, Y. Oyari, K. Onimura, T. Oishi, *J. Power Sources* **2001**, *92*, 228–233.
- [154] J. Li, H. Zhan, L. Zhou, S. Deng, Z. Li, Y. Zhou, *Electrochem. commun.* **2004**, *6*, 515–519.
- [155] T. Sarukawa, N. Oyama, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, F23.
- [156] G. G. Rodríguez-Calero, S. Conte, M. A. Lowe, J. Gao, Y. Kiya, J. C. Henderson, H. D. Abruña, *Electrochim. Acta* **2015**, *167*, 55–60.
- [157] H. Karoui, F. Le Moigne, O. Ouari, P. Tordo, in *Stable Radicals Fundam. Appl. Asp. Odd-Electron Compd.*, **2010**, pp. 173–229.
- [158] J. Martinie, J. Michon, A. Rassat, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1818–1823.
- [159] T. Suga, S. Sugita, H. Ohshiro, K. Oyaizu, H. Nishide, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 751–754.

- [160] H. Nishide, T. Suga, *Electrochem. Soc. "Interface"* **2005**, 32–36.
- [161] K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 359, 351–354.
- [162] L. Bugnon, C. J. H. Morton, P. Novak, J. Vetter, P. Nesvadba, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2910–2914.
- [163] H. Q. Li, Y. Zou, Y. Y. Xia, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 2153–2157.
- [164] M. Suguro, S. Iwasa, Y. Kusachi, Y. Morioka, K. Nakahara, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1929–1933.
- [165] K. Koshika, N. Sano, K. Oyaizu, H. Nishide, *Chem. Commun. (Camb).* **2009**, 836–838.
- [166] M. Skompska, J. Mieczkowski, R. Holze, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 577, 9–17.
- [167] M. D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, M. Lapkowski, E. Vieil, J. Serosé, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 1096.
- [168] Y. Li, H. Zhan, L. Kong, C. Zhan, Y. Zhou, *Electrochem. commun.* **2007**, 9, 1217–1221.
- [169] M. D. Levi, R. Demadrille, E. Markevich, Y. Gofer, A. Pron, D. Aurbach, *Electrochem. commun.* **2006**, 8, 993–998.
- [170] K. Loganathan, P. G. Pickup, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 4685–4690.
- [171] Y. Liang, Z. Chen, Y. Jing, Y. Rong, A. Facchetti, Y. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4956–4959.
- [172] X. Han, C. Chang, L. Yuan, T. Sun, J. Sun, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1616–1621.
- [173] H. Wu, K. Wang, Y. Meng, K. Lu, Z. Wei, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 6366.
- [174] Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49, 8444–8448.
- [175] P. Sharma, D. Damien, K. Nagarajan, M. M. Shaijumon, M. Hariharan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 3192–3197.
- [176] J. Geng, S. Renault, P. Poizot, F. Dolhem, *SPIE Proceedings* **2011**, 8035, 803504.
- [177] Y. Hanyu, T. Sugimoto, Y. Ganbe, A. Masuda, I. Honma, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, A6–A9.
- [178] K. Sakaushi, G. Nickerl, F. M. Wisser, D. Nishio-Hamane, E. Hosono, H. Zhou, S. Kaskel, J. Eckert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 7850–4.

- [179] K. A. See, S. Hug, K. Schwinghammer, M. A. Lumley, Y. Zheng, J. M. Nolt, G. D. Stucky, F. Wudl, B. V. Lotsch, R. Seshadri, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 3821–3829.
- [180] B. A. Rozenberg, R. Tenne, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 40–112.
- [181] R. Gangopadhyay, A. De, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 608–622.
- [182] H. Gómez, M. K. Ram, F. Alvi, P. Villalba, E. Stefanakos, A. Kumar, *J. Power Sources* **2011**, 196, 4102–4108.
- [183] Y. Yang, C. Wang, B. Yue, S. Gambhir, C. O. Too, G. G. Wallace, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 266–272.
- [184] M. Lee, J. Hong, H. Kim, H.-D. Lim, S. B. Cho, K. Kang, C. B. Park, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2558–2565.
- [185] Y.-T. Weng, N.-L. Wu, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10784.
- [186] C. D. Wessells, S. V. Peddada, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nano Lett.* **2011**, 11, 5421–5425.
- [187] C. D. Wessells, S. V. Peddada, M. T. McDowell, R. A. Huggins, Y. Cui, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, A98.
- [188] M. H. Wong, Z. Zhang, X. Yang, X. Chen, J. Y. Ying, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13674–13677.
- [189] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, 319, 939–943.
- [190] Y. Lin, Q. Zhang, C. Zhao, H. Li, C. Kong, C. Shen, L. Chen, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 697–699.
- [191] A. Bernthsen, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1883**, A16, 2896–2904.
- [192] H. M. Gordon, *Aust. Vet. J.* **1945**, 21, 90–95.
- [193] L. Rani Basu, K. Mazumdar, N. K. Dutta, P. Karak, S. G. Dastidar, *Microbiol. Res.* **2005**, 160, 95–100.
- [194] N. S. Cho, J.-H. Park, S.-K. Lee, J. Lee, H.-K. Shim, M.-J. Park, D.-H. Hwang, B.-J. Jung, *Macromolecules* **2006**, 39, 177–183.
- [195] A. P. Kulkarni, P. T. Wu, T. W. Kwon, S. a. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19584–19594.
- [196] X. Kong, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, **2003**, 36, 8992–8999.
- [197] S. A. A. Golriz, Phenothiazine Based Polymers for Energy and Data Storage, **2013**.

- [198] D. Pan, D. L. Phillips, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4737–4743.
- [199] T. Godet-Bar, J.-C. Leprêtre, O. Le Bacq, J.-Y. Sanchez, A. Deronzier, A. Pasturel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 25283–25296.
- [200] B. D. Clarke, B. C. Gilbert, P. Hanson, C. M. Kirk, *J.C.S. Perkin II* **1978**, *2*, 1103–1110.
- [201] G. P. Brown, S. Aftergut, *Nature* **1962**, *193*, 361–362.
- [202] J. P. Billon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 1784.
- [203] B. König, M. Pelka, H. Zieg, T. Ritter, H. Bouas-Laurent, R. Bonneau, J. P. Desvergne, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1681–1687.
- [204] D. T. Miles, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 921–9.
- [205] M. Grigoras, A. Farcas, I. Cianga, C. I. Simionescu, *Polym. Bull.* **1991**, *26*, 139–143.
- [206] M. D. Pace, O.-K. Kim, *Synth. Met.* **1988**, *25*, 333–339.
- [207] S.-K. Kim, J.-H. Lee, D.-H. Hwang, *Synth. Met.* **2005**, *152*, 201–204.
- [208] D.-H. Hwang, S.-K. Kim, M.-J. Park, J.-H. Lee, B.-W. Koo, I.-N. Kang, S.-H. Kim, T. Zyung, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1298–1303.
- [209] J.-S. Kang, J.-W. Park, J.-H. Lee, S.-Y. Oh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, *462*, 267–276.
- [210] Z. Gomurashvili, J. V. Crivello, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2962–2969.
- [211] N. Urasaki, S. Yoshida, T. Ogawa, K. Kozawa, T. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1994**, *67*, 2024–2030.
- [212] L. Michaelis, S. Granick, M. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 351–355.
- [213] J. Karpinska, B. Starczewska, H. Puzanowska-Tarasiewicz, *Anal. Sci.* **1996**, *12*, 161–170.
- [214] N. Zimova-Sulcovz, I. Nemec, K. Waisser, H. L. Kies, *Microchem. J.* **1985**, *43*, 33–43.
- [215] C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A288–A294.
- [216] M. D. Casselman, A. P. Kaur, K. A. Narayana, C. F. Elliott, C. Risko, S. A. Odom, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6905–6912.
- [217] D. Gligor, Y. Dilgin, I. C. Popescu, L. Gorton, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3124–3128.

- [218] D.-H. Yun, H.-S. Yoo, S.-W. Heo, H.-J. Song, D.-K. Moon, J.-W. Woo, Y.-S. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 421–426.
- [219] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 2602–2614.

CHAPITRE II

SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DE DERIVES DE *N*- METHYLPHENOTHIAZINE

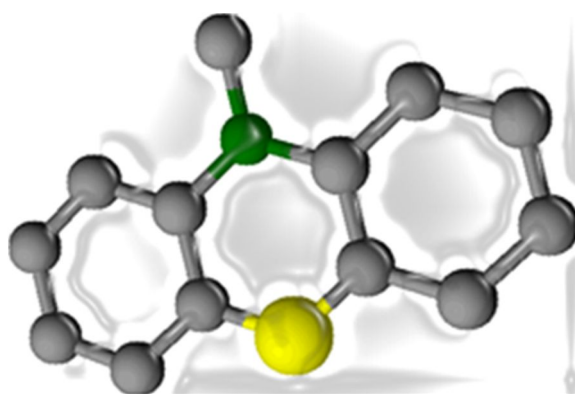


Table des matières

A/ Monomères dérivés de La N-méthylphénothiazine (MPT)	80
I. La N-méthylphénothiazine (MPT).....	80
<i>I.1. Spectroscopie par résonnance magnétique nucléaire (RMN)</i>	<i>81</i>
I.1.1. RMN ¹ H.....	81
I.1.2. RMN ¹³ C.....	82
<i>I.2. Spectroscopie infrarouge (IR)</i>	<i>83</i>
<i>I.3. Spectroscopie UV-visible</i>	<i>84</i>
II. La 3,7-dicarbaldéhyde-N-méthylphénothiazine (DCAMPT)	85
<i>II.1. Oxydation de la DCAMPT – Dérivé bis-acide carboxylique (MPTDO).....</i>	<i>89</i>
<i>II.2. Oxydation de Dakin – Dérivé bis-phénol (DPMPT).....</i>	<i>90</i>
<i>II.3. Ajout d'une fonction allyle</i>	<i>91</i>
<i>II.4. Réduction de la DCAMPT – Dérivé bis-alcool (DHMMPT)</i>	<i>92</i>
III. La 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine (DAMPT)	93
<i>III.1. Nitration de la N-méthylphénothiazine</i>	<i>94</i>
<i>III.2. Amination par réduction des fonctions nitro</i>	<i>97</i>
B/ Polymères à base de N-méthylphénothiazine modifiées.....	97
IV. Synthèse de polymères dérivés de N-méthylphénothiazine.....	99
<i>IV.1. Polyamide de MPT (PAd-MPT)</i>	<i>99</i>
IV.1.1. Synthèse.....	99
IV.1.2. Caractérisations structurales	101
<i>IV.2. Polyimine de MPT (PI-MPT).....</i>	<i>102</i>
IV.2.1. Synthèse.....	103
IV.2.2. Caractérisations structurales	104
<i>IV.3. Polyamine de MPT (PAn-MPT)</i>	<i>105</i>
<i>IV.4. Polyester de MPT (PEs-MPT)</i>	<i>106</i>
<i>IV.5. Polyéther de MPT (PEt-MPT).....</i>	<i>108</i>

IV.6. Solubilité des poly(N-méthylphénothiazine)	110
IV.7. Evaluation des masses des polymères.....	111
Références bibliographiques	114

Ce chapitre se scindera en deux parties distinctes et concernera les synthèses de dérivés de N-méthylphénothiazine et la synthèse de polymères associés. En effet, en choisissant judicieusement les fonctions substituantes, il est possible de poly-condenser ces dérivés et ainsi d'obtenir des polymères (ou oligomères) ayant les caractéristiques indispensables pour une utilisation en batterie lithium-ion. Mais ne sautons pas d'étapes et regardons dans un premier temps la synthèse des monomères.

A/ Monomères dérivés de la N-méthylphénothiazine

Cette première partie de chapitre a pour objectif de décrire les différentes stratégies de synthèse de monomères dérivés de la N-méthylphénothiazine (MPT). Ces stratégies ont été mises en œuvre afin d'obtenir des composés polymérisables et comportant une fonction chimique choisie afin de moduler les propriétés électrochimiques des composés.

I. La N-méthylphénothiazine (MPT)

La N-méthylphénothiazine (**Schéma 1**) est une molécule hétérocyclique riche en électrons avec des propriétés chimiques et physiques intéressantes comme décrit dans le chapitre I, état de l'art. Elle est généralement préparée en milieu polaire diméthylsulfoxyde DMSO en présence d'une base comme par exemple de l'hydroxyde de sodium NaOH. Le produit initial étant la phénothiazine (PT), un agent alkylant type iodométhane est nécessaire pour fonctionnaliser l'amine aromatique dans ces conditions. En somme, une synthèse aisée qui permet aujourd'hui de retrouver cette molécule chez la plupart des fournisseurs de produits chimiques. Dans la suite de ce manuscrit, la MPT utilisée sera toujours celle fournie par Alfa Aesar® (CAS 1207-72-3 pur à 98%). L'utilisation de la MPT permet de nous affranchir de la réactivité de l'amine aromatique et d'exploiter au maximum celle des carbones 3 et 7 le tout en ayant deux systèmes électrochimiques réversibles.

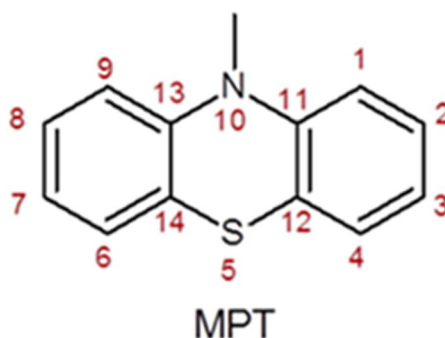


Schéma 1 : Structure de la N-méthylphénothiazine (MPT)

Avant toute modification chimique, cette molécule a été caractérisée par différentes techniques d'analyses spectroscopiques afin d'avoir une référence pour les caractérisations des dérivés phénothiazines.

I.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

I.1.1. RMN ^1H

Une étude par RMN a été effectuée sur la MPT en phase liquide en analysant les deux sondes proton ^1H et carbone ^{13}C . Intéressons-nous d'abord à la RMN du proton ^1H effectuée en solution dans l'acétone deutérée $((\text{CD}_3)_2\text{CO})$ (**Figure 1**).

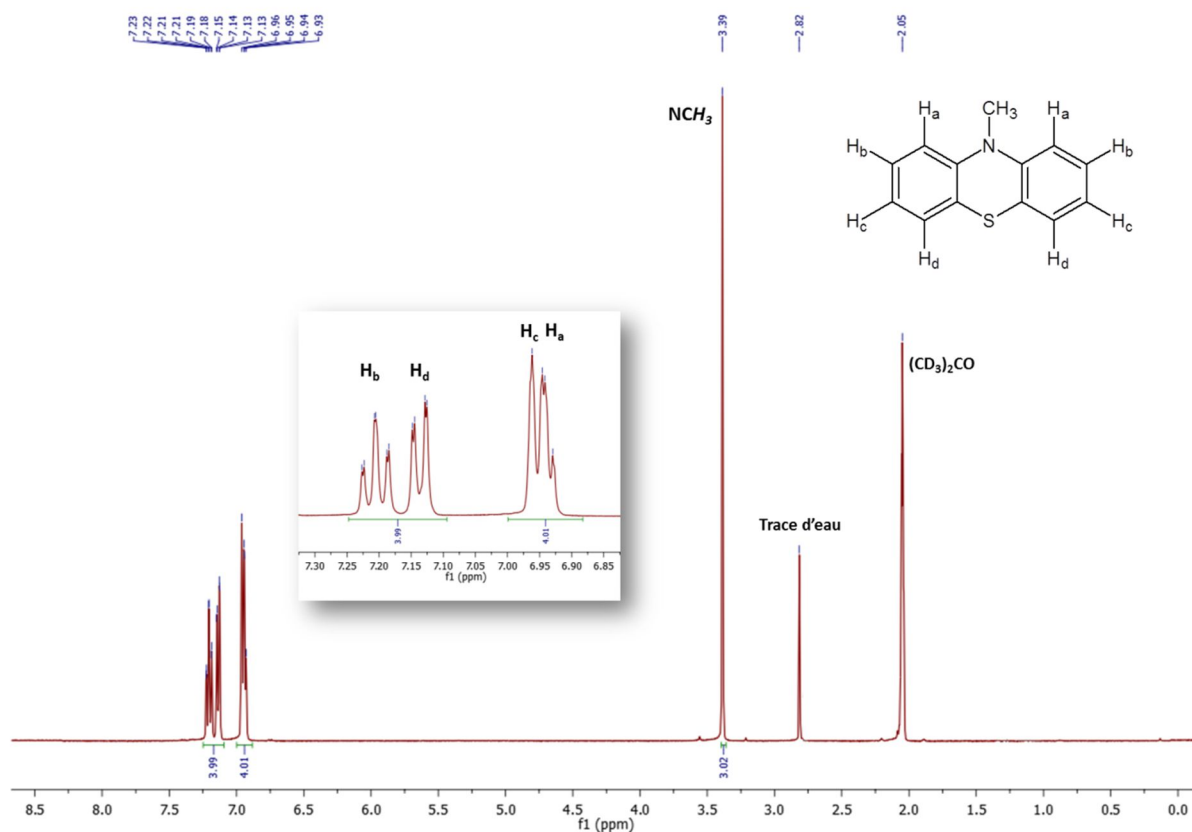


Figure 1 : Spectre RMN ^1H de la N-méthylphénothiazine (MPT) dans $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ à 400,12 MHz

Ce spectre nous permet de visualiser très rapidement les protons aromatiques situés entre 6,9 et 7,3 ppm et intégrant pour 8 protons. La MPT présente une symétrie qui permet d'affirmer que ces protons sont équivalents deux à deux. Les couplages en ^3J et ^4J sont

observables dans cette molécule. Nous observons donc deux doublés de triplets (dt) ainsi que deux doublets de doublets (dd).

Le méthyle porté par l'amine aromatique est observable à 3,39 ppm sous forme d'un singulet et nous servira par la suite de signal de référence pour l'intégration des autres signaux. Il est à noter que les signaux des aromatiques devraient se simplifier après fonctionnalisation de la molécule.

I.1.2. RMN ^{13}C

La RMN du carbone ^{13}C est visible en **Figure 2** et permet de confirmer la symétrie du composé. En effet, 7 signaux sont observés pour 13 carbones présents ce qui nous donne une équivalence entre les carbones aromatiques si l'on exclut le carbone de la fonction méthyle porté par l'azote à 35,62 ppm. Nous garderons en tête le signal à 123,26 ppm correspondant aux carbones 3 et 7 de la MPT qui permettra de juger de la fonctionnalisation de ces carbones.

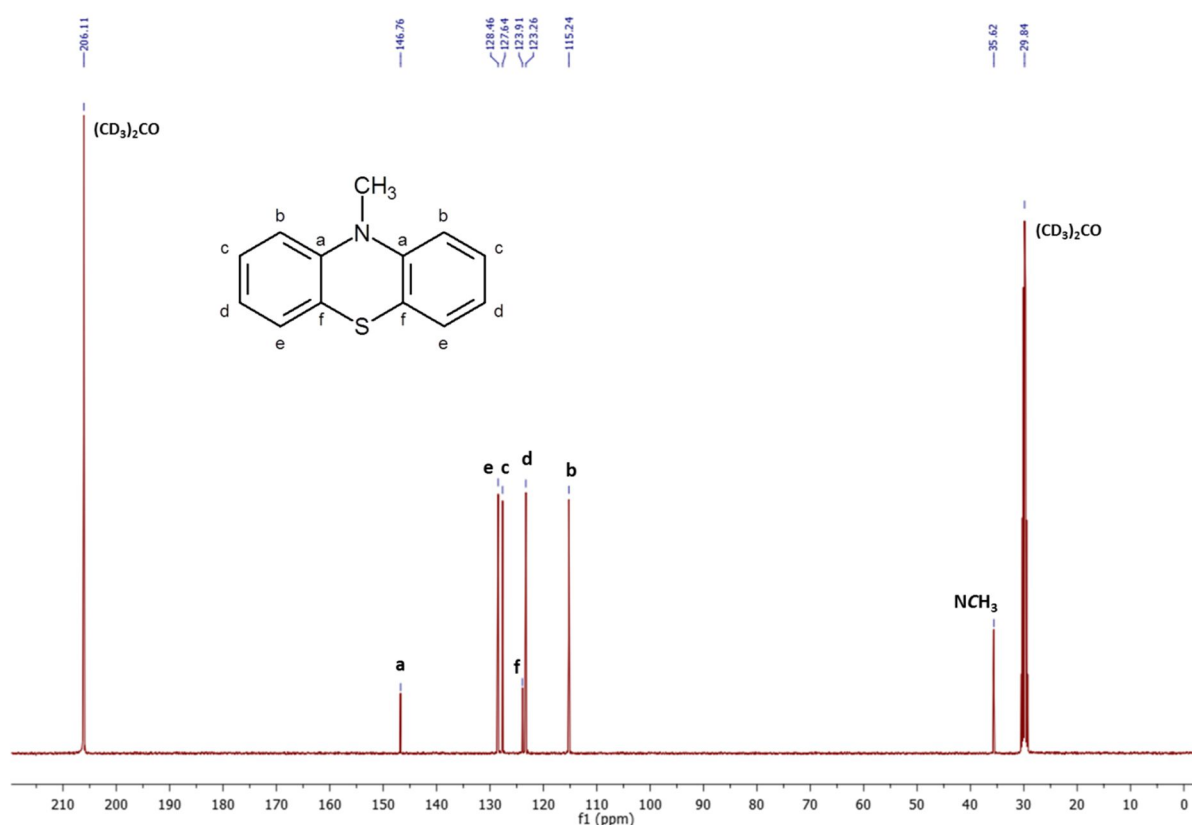


Figure 2 : Spectre RMN ^{13}C de la N-méthylphénothiazine (MPT) dans $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ à 100,62 MHz

I.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Différentes études sur des dérivés de phénothiazines fonctionnalisées en position 10 ont déjà été menées par Arzamastsev^[1] et ont permis de déterminer l'origine des différentes bandes de vibration. Nous nous baserons également sur une étude de 2003^[2] de la 10-isopropyl-10*H*-phénothiazine-5-oxyde pour attribuer les principales bandes d'absorption de la MPT. La **Figure 3** montre le spectre infra-rouge de la MPT.

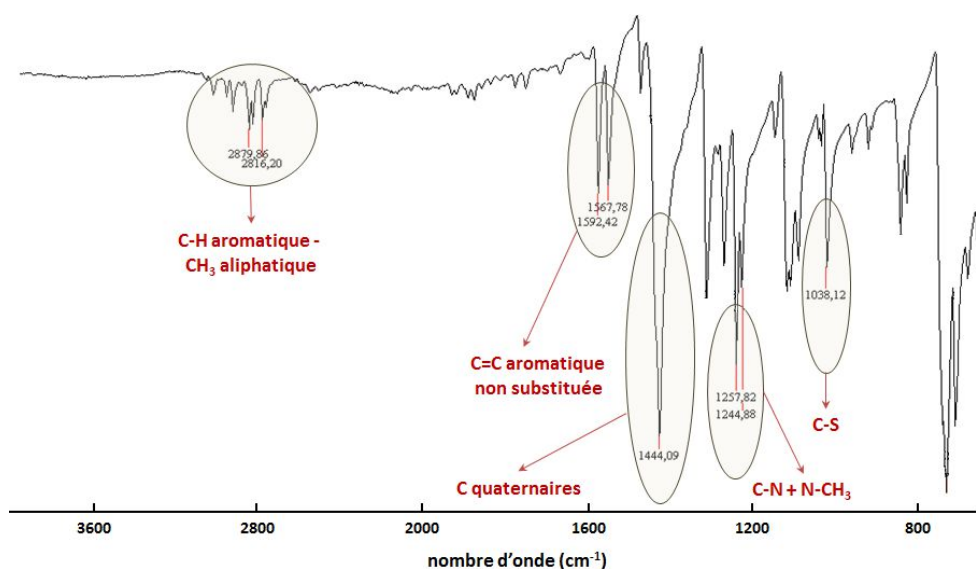


Figure 3 : Spectre infrarouge de la MPT en module ATR

Les deux bandes visibles à 1567 et 1592 cm^{-1} vont nous intéresser tout particulièrement dans la suite de ce manuscrit car elles représentent les vibrations des liaisons C=C aromatiques non substitués. Les liaisons C-H aromatiques et CH_3 aliphatique sont quant à elles visibles à des nombres d'ondes plus élevés aux alentours de 2900 cm^{-1} . Les liaisons mettant en jeu les hétéroatomes de la MPT, à savoir les liaisons C-N et C-S sont observables à respectivement 1245 et 1038 cm^{-1} . Pour plus de clarté, le **Tableau 1** regroupe les valeurs des bandes caractéristiques des liaisons de la MPT :

Nombres d'ondes σ (cm^{-1})	Attributions
669 ; 1038	Liaison C-S
726 ; 748	Vibration des liaisons C-H des cycles aromatiques
1245	Liaison C-N aromatique
1257	Liaison N- CH_3
1444	C quaternaires 11, 12, 13 et 14
1567 ; 1592	C=C aromatiques non substitués
2800-3000	Liaisons C-H aromatiques + CH_3 aliphatique

Tableau 1 : Nombres d'ondes et attributions des bandes IR de la N-méthylphénothiazine (MPT)

I.3. Spectroscopie UV-visible

La N-méthylphénothiazine présente deux bandes d'absorption (**Figure 4**) aisément observable et une troisième difficilement observable dans le domaine de longueur d'ondes étudiées. Nous nous concentrerons sur les deux bandes aisément distinguables entre 220 et 360 nm. La première, intense, apparaît à une longueur d'onde maximale de 253 nm. La seconde est beaucoup moins intense et atteint son maximum d'absorbance pour 307 nm.

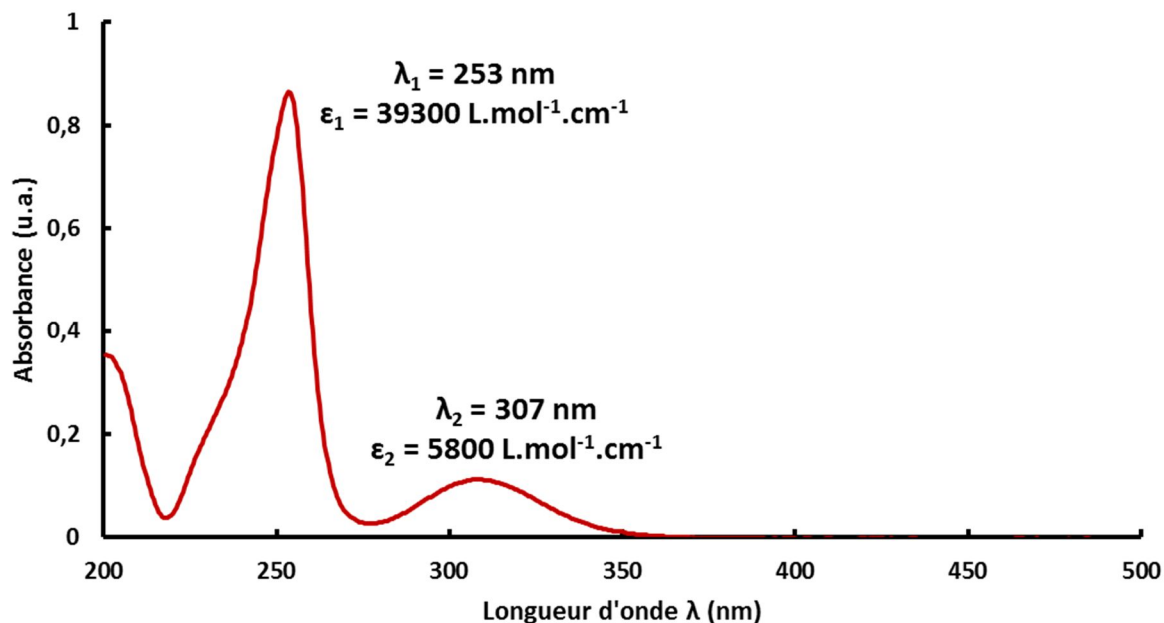


Figure 4 : Spectre UV-visible de la MPT dans l'acétonitrile ($C = 1,88.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$)

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies vers des orbitales moléculaires anti-liantes. L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophore ($C=C$, $C=O$, $C=N$...). Dans le cas de la MPT, nous trouvons deux hétéroatomes porteurs de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé ce qui entraîne une transition $n \rightarrow \pi^*$ visible à 307 nm et de faible intensité. La deuxième bande est associée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ due aux deux cycles aromatiques de la molécule étudiée.

Nous pourrions par la suite nous appuyer sur cette analyse des caractéristiques physico-chimiques de la MPT pour mieux identifier/vérifier l'efficacité des différentes modifications chimiques qui vont être conduites.

II. La 3,7-dicarbaldéhyde-N-méthylphénothiazine (DCAMPT)

Afin de moduler les propriétés de la MPT, une première fonction de type aldéhyde est greffée pour donner la 3,7-dicarbaldéhyde-N-méthylphénothiazine (DCAMPT) qui est une molécule déjà connue de la littérature en tant qu'intermédiaire de synthèse.^[3,4] Cette fonctionnalisation de la MPT par des fonctions aldéhydes peut s'effectuer de deux manières différentes. La première en une seule étape en utilisant le trichlorure de phosphoryle (POCl_3) en milieu 1,2-dichloroéthane^[3,4] ou 1,1,2-trichloroéthane^[5] et la deuxième en passant par un intermédiaire, le 3,7-dibromo-N-méthylphénothiazine (DBMPT). Le point commun de ces deux solutions réside dans le fait d'utiliser le diméthylformamide (DMF) comme agent électrophile. La première solution a d'abord été envisagée (**Schéma 2**) du fait de sa simplicité.

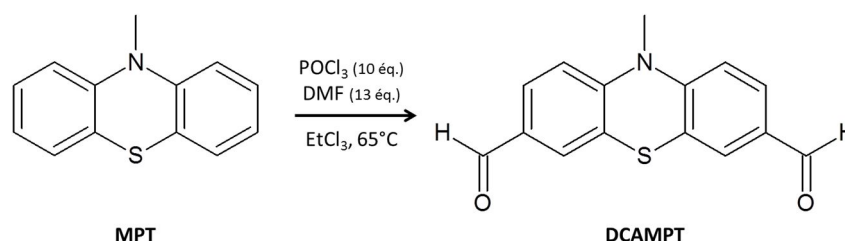


Schéma 2 : Premier protocole de synthèse envisagé du DCAMPT

Cependant, cette voie de synthèse n'a pas permis d'obtenir le produit souhaité avec des rendements acceptables. En effet, le produit majoritaire est le composé mono-substitué (> 90%) caractérisé par RMN du proton ^1H (**Figure 5**).

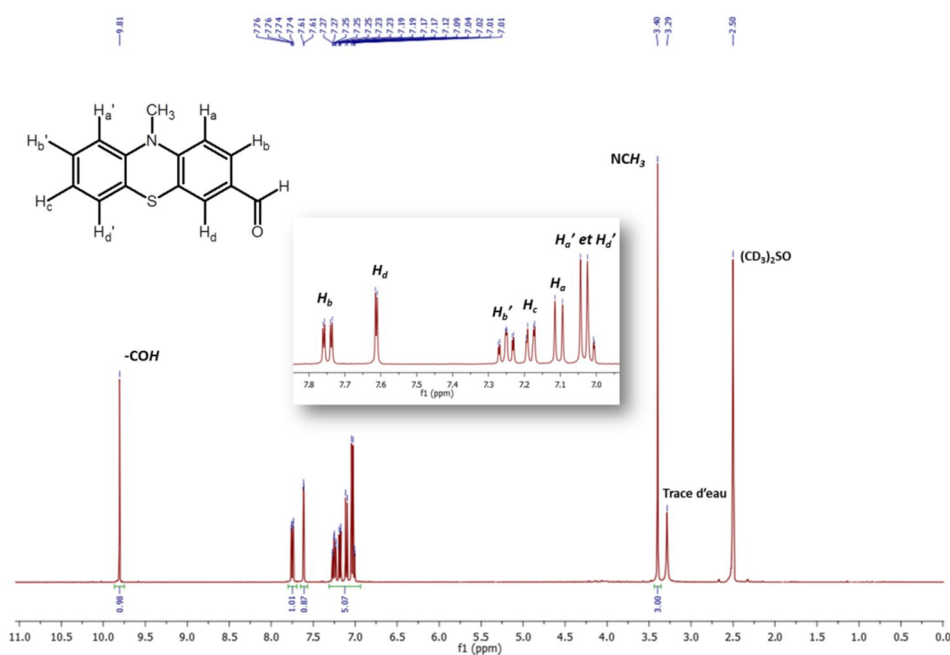


Figure 5 : Spectre RMN ^1H de la 3-carbaldéhyde-N-méthylphénothiazine (CAMPT) dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ à 400,12 MHz

Plusieurs tentatives ont été menées en changeant des paramètres notamment la température mais sans jamais obtenir le composé di-substitué. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers la seconde voie de synthèse en synthétisant dans un premier temps le DBMPT qui selon la littérature peut être obtenu selon deux méthodes :

- 1) utiliser le N-bromosuccinimide^[6]
- ou
- 2) utiliser le dibrome^[7]

Par expérience au laboratoire, la deuxième voie fût privilégiée avec succès (**Schéma 3**).

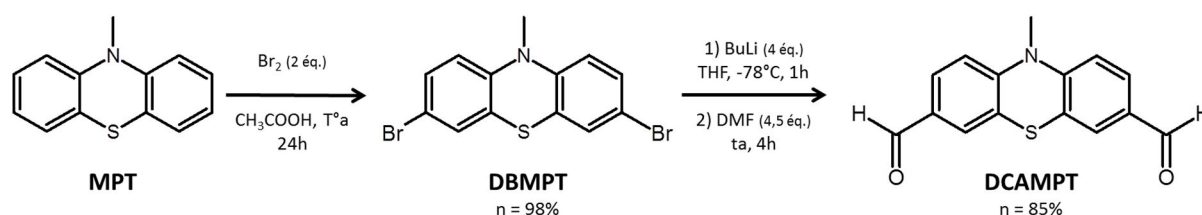


Schéma 3 : Protocole de synthèse du DCAMPT^[8] en passant par la synthèse du DBMPT^[7]

Des travaux ont montré que le processus de bromation par action du Br₂ pouvait avoir lieu sur la phénothiazine^[9] et l'utilisation de la MPT permet de s'affranchir de la réactivité de l'amine aromatique. Le produit est obtenu avec un excellent rendement (> 95%) après purification par colonne de chromatographie.

La substitution des bromes est relativement aisée comme l'a montré Ebdrup^[8] en utilisant une méthode d'échange du brome par le lithium suivi de l'attaque électrophile adaptée aux molécules souhaitées. Une solution de *n*-butyllithium (*n*-BuLi) est utilisée à -78°C pour effectuer l'échange Br/Li puis l'addition de DMF fraîchement distillé permet d'obtenir la fonction aldéhyde. Le rendement est encore une fois très correcte (85%) à condition de mettre en place un goutte-à-goutte relativement lent lors de l'ajout du *n*-BuLi et de maintenir cette température de -78°C.

La **Figure 6** permet de visualiser les spectres RMN ¹H du DBMPT ainsi que du DCAMPT comparativement à celui de la MPT. Il apparaît comme prévu que les signaux des protons aromatiques se simplifient pour ne laisser place qu'à trois systèmes distincts. Deux doublets correspondant aux protons H_a et H_c couplés chacun séparément aux protons H_b (couplage en ³J et ⁴J) et un doublet de doublet appartenant aux protons H_c couplés cette fois à tous les protons aromatiques. La DCAMPT présente quant à elle un singulet à 9,87 ppm caractéristique du proton aldéhyde et le léger déblindage des signaux observés pour ce dérivé est cohérent avec l'ajout d'une fonction carbonyle.

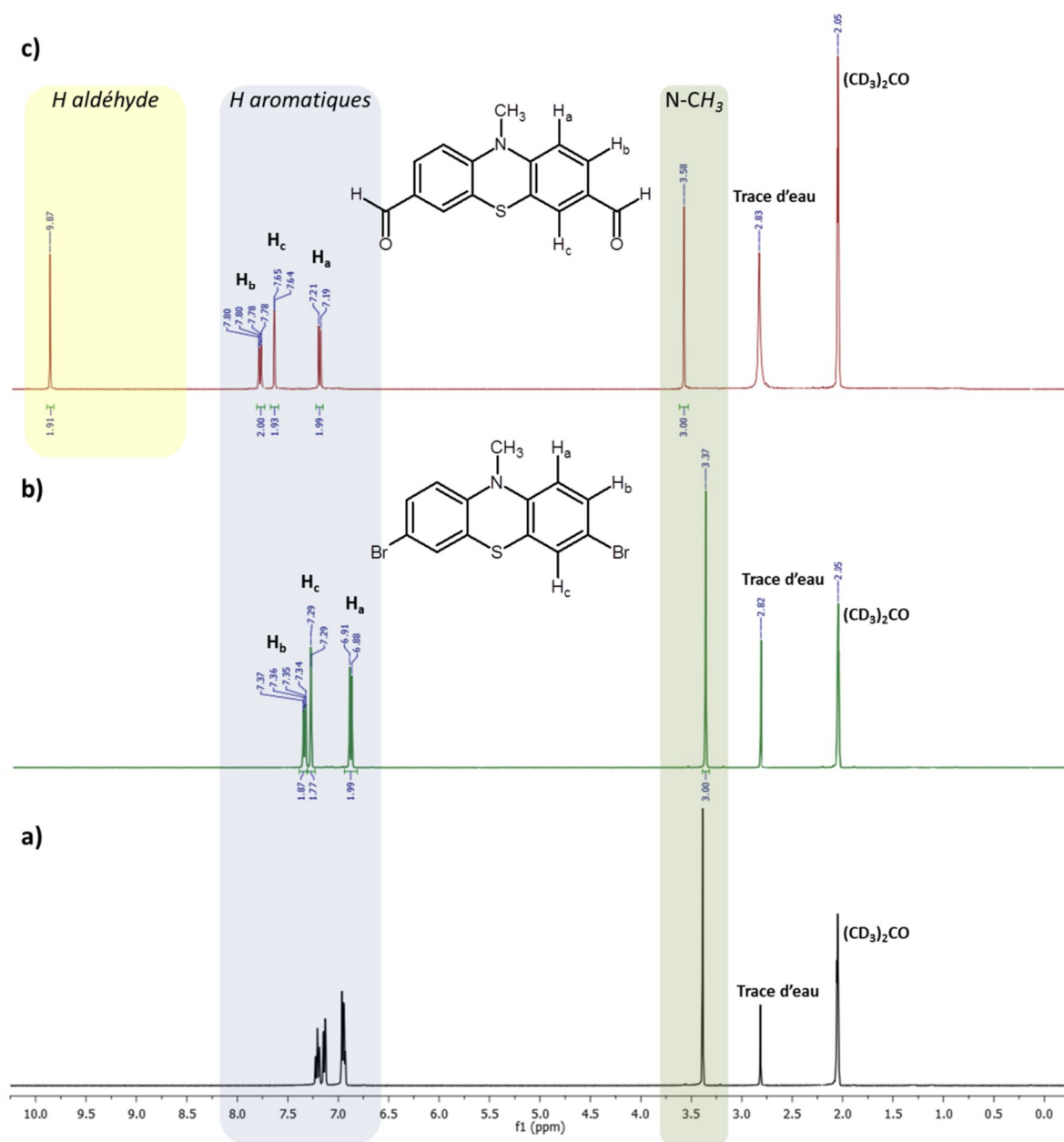


Figure 6 : Spectres RMN ^1H de a) la MPT, b) la DBMPT et c) la DCAMPT dans (CD₃)₂CO à 400,12 MHz

Quant à la **Figure 7**, une comparaison IR permet de confirmer la présence de fonctions caractéristiques des molécules synthétisées. Après bromation, la signature caractéristique des liaisons carbonées aromatiques non-substituées C=C-H n'est plus visible remplacé par une bande à 792 cm^{-1} correspondant à une liaison C=C monosubstituée. Le pic de la liaison C-Br est observable à 646 cm^{-1} . Le spectre IR du composé DCAMPT présente quant à lui la bande intense caractéristique d'une fonction carbonyle à 1677 cm^{-1} .

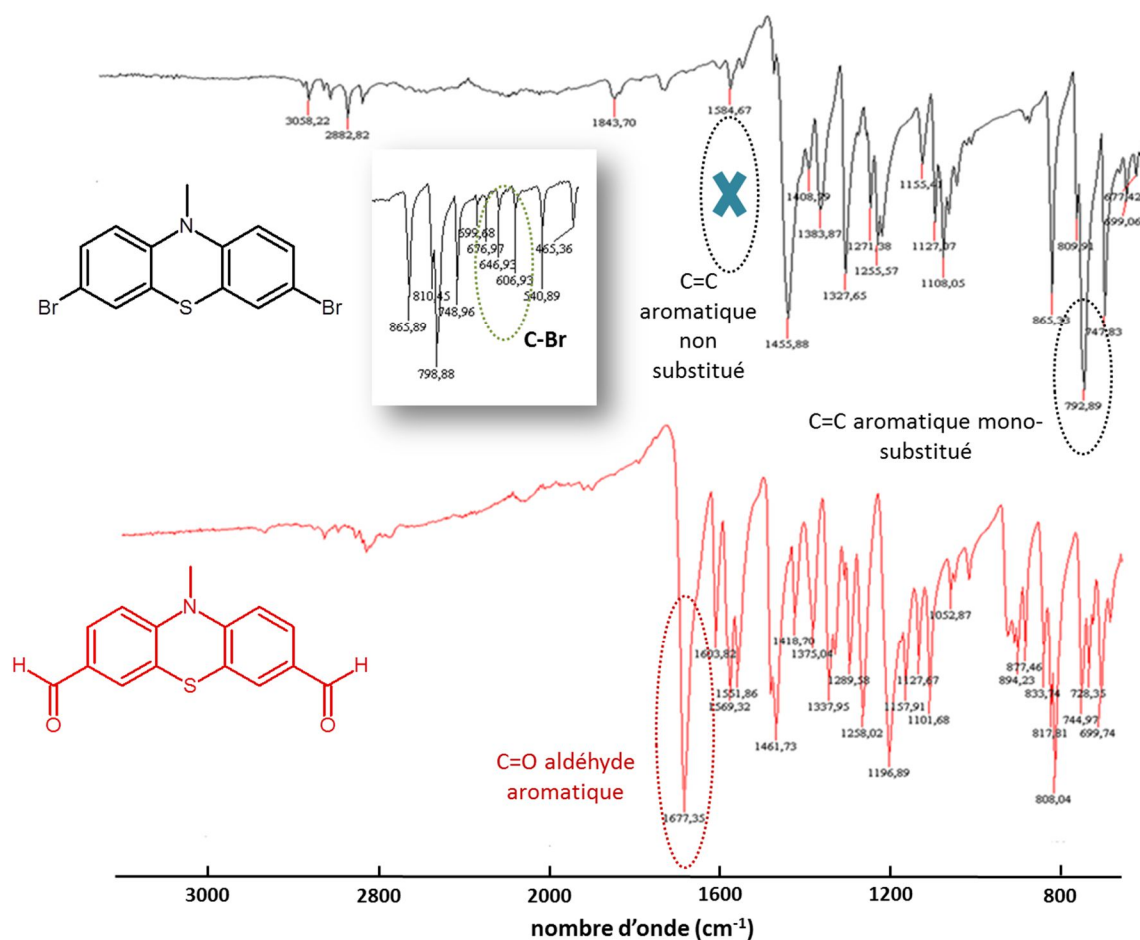


Figure 7 : Spectre infrarouge de la DBMPT et de la DCAMPT en pastille KBr

L'obtention du composé dérivé *bis*-aldéhyde est importante puisqu'elle peut servir à plusieurs objectifs :

- ✚ Obtenir un composé *bis*-acide carboxylique par oxydation
- ✚ Obtenir un composé *bis*-phénol par oxydation de Dakin
- ✚ Obtenir un composé *bis*-alcool par réduction
- ✚ Obtenir des poly(imines) par polymérisation

Les trois premières possibilités sont détaillées par la suite tandis que la dernière possibilité sera discutée dans la partie B du chapitre.

II.1. Oxydation de la DCAMPT – Dérivé *bis*-acide carboxylique (MPTDO)

L'oxydation de la fonction aldéhyde nous permet d'obtenir la fonction acide carboxylique qui est une fonction attractrice d'électron. L'oxydation est réalisée par action du permanganate de potassium (KMnO_4), oxydant puissant, en milieu aqueux en présence d'acétone^[10] (**Schéma 4**).

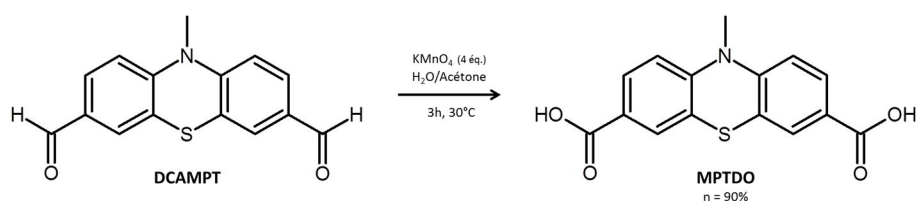


Schéma 4 : Protocole de synthèse du N-méthylphénothiazine-3,7-dioïque (MPTDO)

La structure du MPTDO est vérifiée par analyse RMN ^1H (**Figure 8**). L'analyse est conduite dans le diméthylsulfoxyde deutéré (*d*-DMSO) permettant de solubiliser la MPTDO.

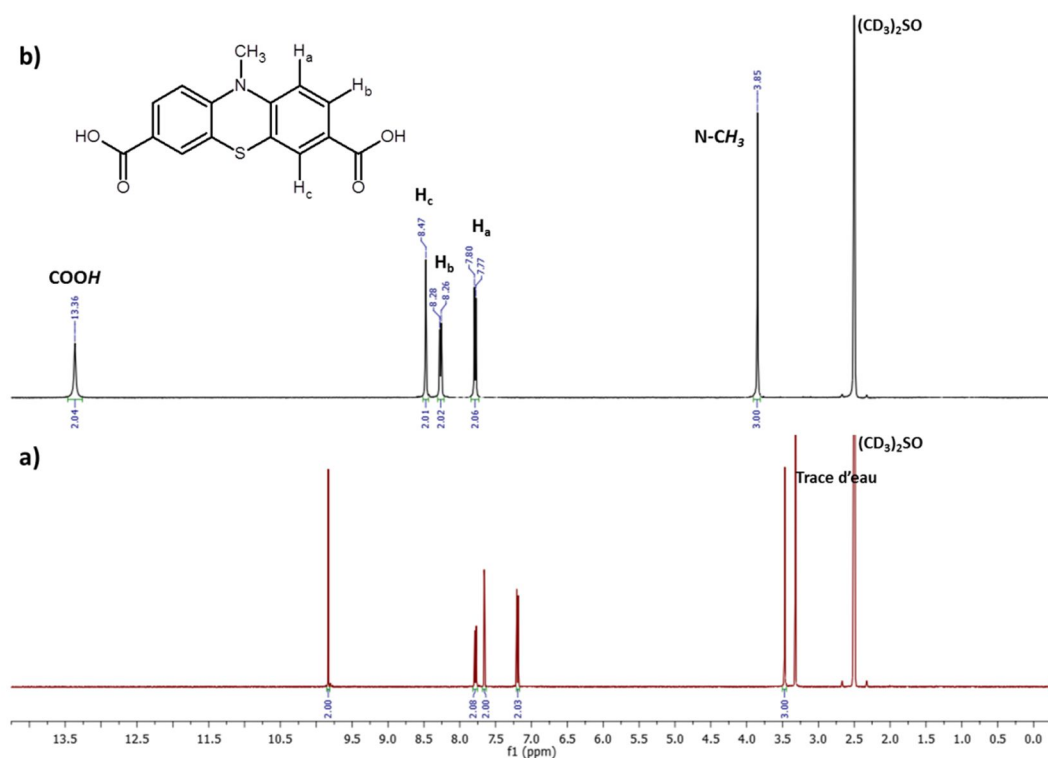


Figure 8 : Spectres RMN ^1H de a) la DCAMPT et b) la MPTDO dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ à 400,12 MHz

On observe ainsi un nouveau léger déblindage des signaux aromatiques et du méthyle porté par l'azote et l'apparition à 13,36 ppm du pic du proton de l'acide intégrant pour 2 protons par rapport au signal du méthyle.

L'analyse infrarouge permet de mettre en évidence les bandes de vibrations caractéristiques de la N-méthylphénothiazine, des liaisons C-O à 1297 cm^{-1} , des liaisons C=O à 1691 cm^{-1} et des liaisons OH acides entre 2900 et 3000 cm^{-1} ainsi qu'à 1405 cm^{-1} .

II.2. Oxydation de Dakin – Dérivé *bis*-phénol (DPMPT)

L'oxydation de Dakin est une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle un benzaldéhyde ortho ou para hydroxylé réagit avec le peroxyde d'hydrogène en présence d'une base pour former un benzènediol et un carboxylate.^[11] Dans notre cas, une variante de cette réaction est utilisée, appelée oxydation de Dakin acido-catalysée. La réaction a lieu en milieu acide avec un mécanisme proche de celle catalysée par une base.^[12] Dans le méthanol avec du peroxyde d'hydrogène et une quantité catalytique d'acide sulfurique, la fonction aldéhyde est substituée par une fonction phénol (**Schéma 5**). La difficulté d'appliquer cette méthode sur la N-méthylphénothiazine est la probabilité d'oxyder le soufre en sulfone et/ou sulfoxyde. C'est pourquoi une étape de réduction est menée dans un second temps avec du chlorure d'étain afin d'optimiser la synthèse pour obtenir le 3,7-diphénol-N-méthylphénothiazine (DPMPT).

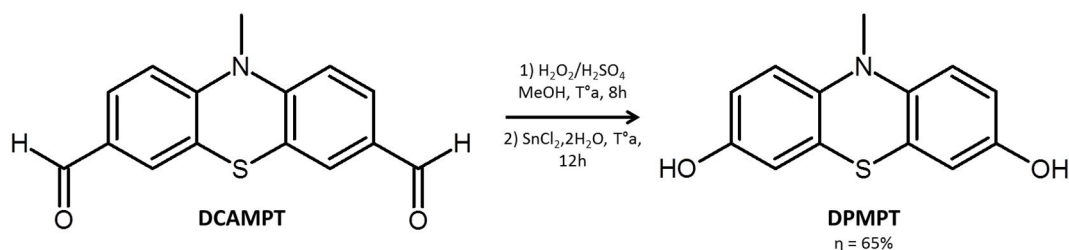


Schéma 5 : Protocole de synthèse du 3,7-diphénol-N-méthylphénothiazine (DPMPT)^[13]

Le produit est récupéré avec un rendement global de 65%. Sa structure est vérifiée par RMN où nous retrouvons un spectre ^1H proche des composés bis-acide et bis-aldéhyde. Dans le *d*-DMSO, le pic caractéristique du proton phénol est retrouvé à 9,10 ppm (9,83 ppm pour le proton aldéhyde) et un effet de blindage est observé sur les signaux ce qui est cohérent avec la disparition du carbonyle de l'aldéhyde. L'analyse IR (**Figure 9**) permet quant à elle de mettre en évidence la présence de liaisons OH aromatiques visibles à 3300 cm^{-1} ainsi que les bandes de vibration caractéristiques habituelles de la méthylphénothiazine (810 , 1215 , 1470 et 1590 cm^{-1}).

Ce dérivé est intéressant puisqu'il permet de passer d'une fonction attractrice électronique à une fonction phénol donneuse d'électrons capable de diminuer les potentiels d'oxydations de la MPT.

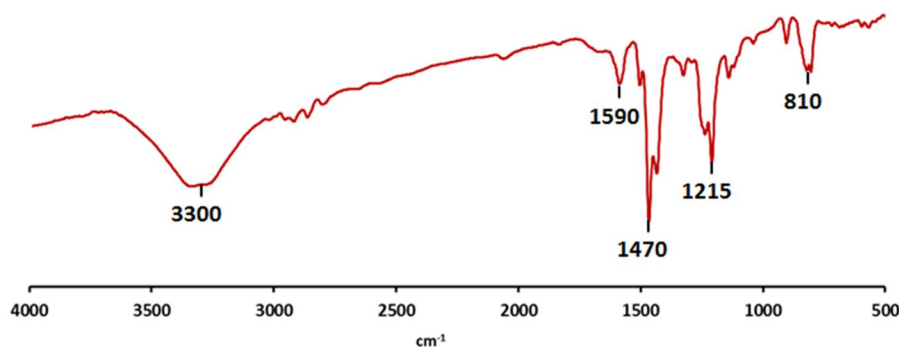


Figure 9 : Spectre infrarouge de la DPMPT

II.3. Ajout d'une fonction allyle

Cette synthèse a été réalisée dans le but de préparer un composé dérivé du *bis*-phénol permettant d'envisager d'autres structures de polymères, notamment par voie radicalaire qui permettrait de synthétiser un polymère réticulé. Pour cela, une fonction allyle est ajoutée à la DPMPT (Schéma 6) pour obtenir la 3,7-dipropényloxy-N-MPT (DPOMPT).

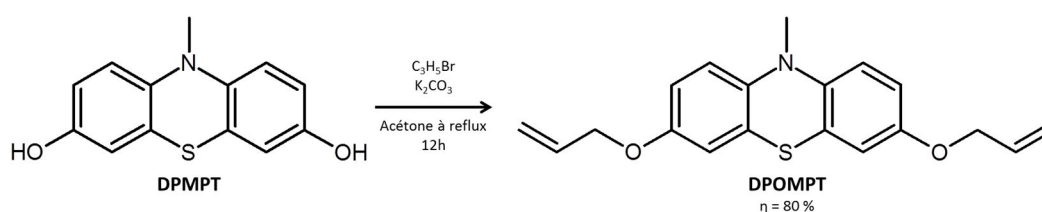


Schéma 6 : Protocole de synthèse du DPOMPT^[14]

La synthèse est menée en milieu acétone à reflux. Après purification par recristallisation dans l'hexane, le produit DPOMPT est analysé par RMN ¹H (Figure 10) où l'on observe les signaux additionnels de la fonction allyle dans la région 5-6,1 ppm.

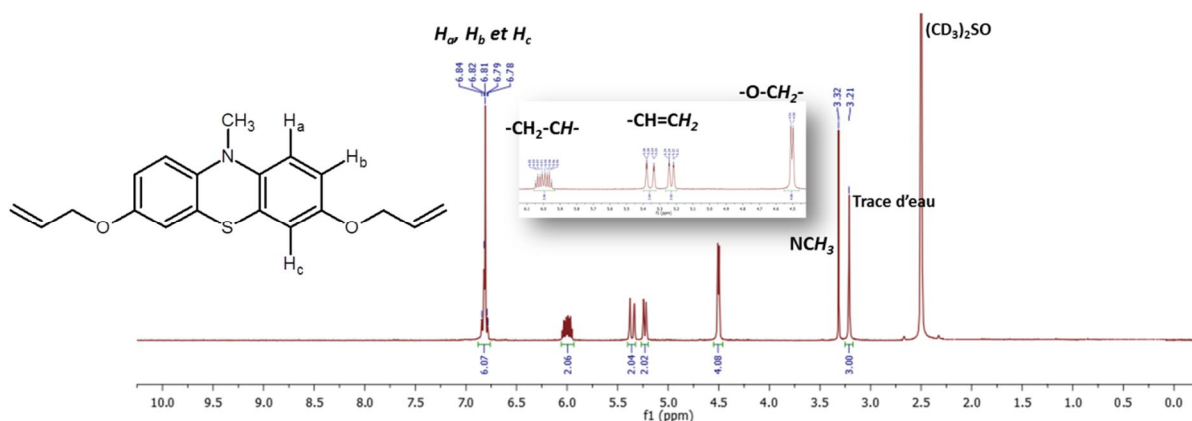


Figure 9 : Spectre RMN ^1H de la DPOMPT dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ à 400,12 MHz

II.4. Réduction de la DCAMPT – Dérivé *bis*-alcool (DHMMPT)

La réduction de la fonction aldéhyde par le borohydrure de sodium (NaBH_4) est menée en milieu alcoolique (MeOH) à température ambiante (**Schéma 7**). La solubilisation au fur et à mesure du *bis*-aldéhyde est le témoin de l'avancée de la réaction de réduction. Le 3,7-dihydroxyméthyl-N-MPT est obtenu avec des rendements très satisfaisants ($\geq 70\%$) après un lavage au dichlorométhane.

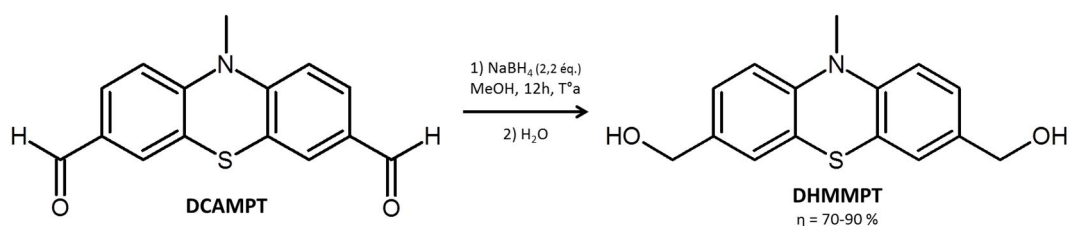


Schéma 7 : Protocole de synthèse du 3,7-dihydroxyméthyl-N-MPT (DHMMPT)

La caractérisation par RMN ^1H (**Figure 10**) permet de retrouver les signaux attendus et notamment le doublet à 4,39 ppm attribué au CH_2 ainsi qu'un triplet à 5,09 ppm correspondant au proton alcool. L'utilisation du *d*-DMSO permet de visualiser le couplage entre ce proton et les protons voisins de l'ordre de 5,7 Hz.

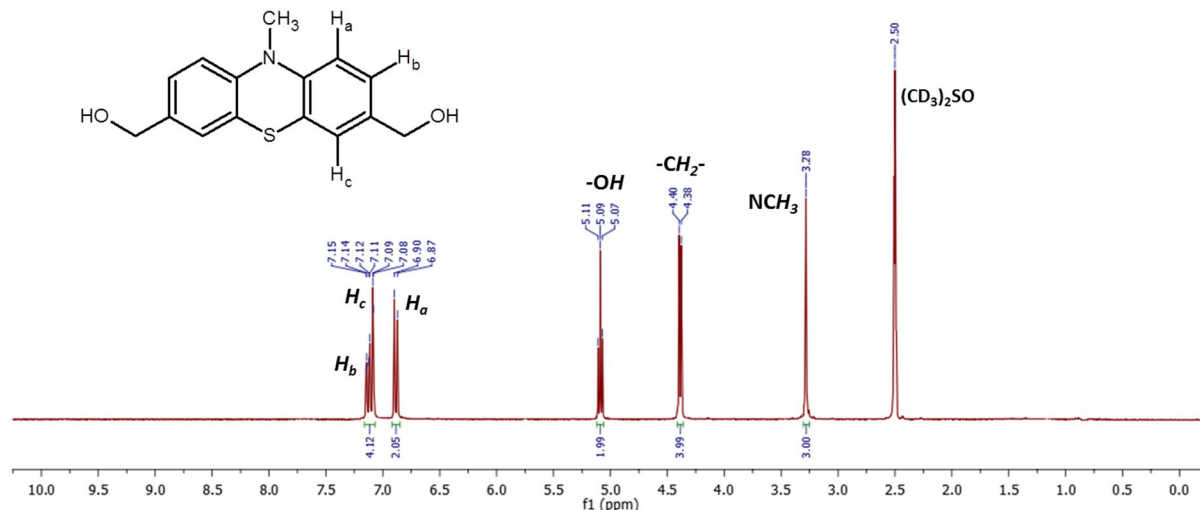


Figure 10 : Spectre RMN ^1H de la DHMMPT dans $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ à 400,12 MHz

L'analyse spectroscopique IR confirme également la présence de liaisons C-OH primaires à 1029 cm^{-1} ainsi que de liaisons OH à 1257 et 3280 cm^{-1} .

La synthèse de plusieurs dérivés de *N*-méthylphénothiazine à partir du composé *bis*-aldéhyde a permis d'obtenir plusieurs molécules polymérisables tout en jouant sur les effets donneur/attracteur d'électron et donc permettant la modulation de leurs potentiels d'oxydations.

D'autres molécules ont également été synthétisées, notamment par l'incorporation de fonctions donneuses d'électron comme les amines.

III. La 3,7-diamino-*N*-méthylphénothiazine (DAMPT)

La voie de synthèse sélectionnée pour obtenir le composé dérivé de MPT *bis*-amino met en jeu la réduction de fonctions nitro. Il est donc nécessaire dans un premier temps de substituer en position 3 et 7 ces fonctions. Les conditions généralement utilisées étant également très oxydantes, il est probable que l'incorporation de fonctions NO_2 s'accompagne de la formation de sulfone/sulfoxyde. Si l'on se réfère à la littérature, A.C. Schmalz^[15] indique la synthèse de la molécule mono-nitrée en milieu acide nitrique le tout sans oxyder le soufre de la *N*-méthylphénothiazine. Ce que contredit un ouvrage de 1998^[16] où il est démontré que l'utilisation d'acide nitrique conduit certes au mono-nitro mais également au di-nitro ainsi qu'à l'oxydation du soufre en sulfoxyde.

III.1. Nitration de la N-méthylphénothiazine

La nitration est menée en milieu acide acétique glacial sous atmosphère inerte avec action de l'acide nitrique comme agent nitrant (**Schéma 8**). Après 48h à 35°C afin d'assurer la double nitration, le brut de réaction est composé d'un mélange de deux produits : le composé mono-nitré (< 10%) et le composé di-nitré (90%). Un lavage à froid à l'éthanol permet d'éliminer le 3-nitro-N-méthylphénothiazine (NMPT) et ainsi de récupérer le 3,7-dinitro-N-méthylphénothiazine pur (DNMPT).

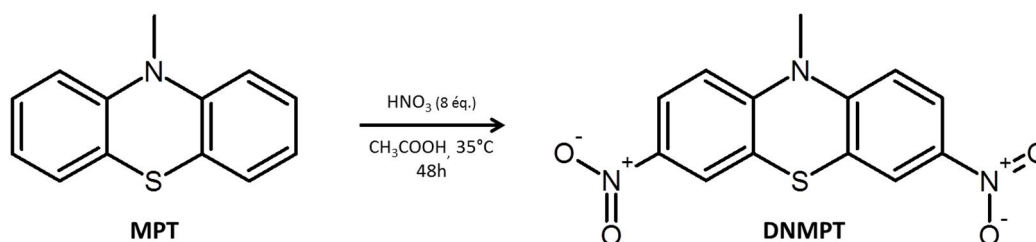


Schéma 8 : Protocole de synthèse du 3,7-dinitro-N-méthylphénothiazine (DNMPT)

L'analyse RMN ^1H (**Figure 11**) permet de valider la structure du produit avec une simplification attendue des protons aromatiques lors de la di-fonctionnalisation de la MPT. Ainsi le pic du méthyle porté par l'azote est visible à 3,99 ppm, correspondant à un déplacement de 0,69 ppm par rapport au pic de la MPT ce qui est cohérent avec l'ajout de liaisons $\text{N}=\text{O}$ qui blindent les signaux. Le même impact est observable sur les aromatiques qui se déplacent vers les grandes valeurs de déplacements chimiques. On retrouve donc deux doublets à 7,95 et 8,98 ppm et un doublet de doublet à 8,56 ppm typique des dérivés de phénothiazine di-substitués.

Dans un second temps, l'analyse infra-rouge permet de visualiser les bandes de vibration caractéristiques de ce produit et ainsi d'observer ou non la présence de liaisons sulfoxyde et/ou sulfone. La **Figure 12** donne le spectre IR du produit obtenu. La présence de bandes de vibration caractéristiques des liaisons NO_2 à 1312 et 1511 cm^{-1} confirme la substitution. De plus, la bande correspondant aux vibrations des liaisons sulfoxydes est visible à 1027 et 1041 cm^{-1} et confirme l'oxydation du soufre. Deux autres bandes à 1157 et 1171 cm^{-1} permettent d'affirmer que des liaisons sulfones sont également présentes. L'action de l'acide nitrique induit l'oxydation du soufre sous la forme sulfoxyde et sulfone.

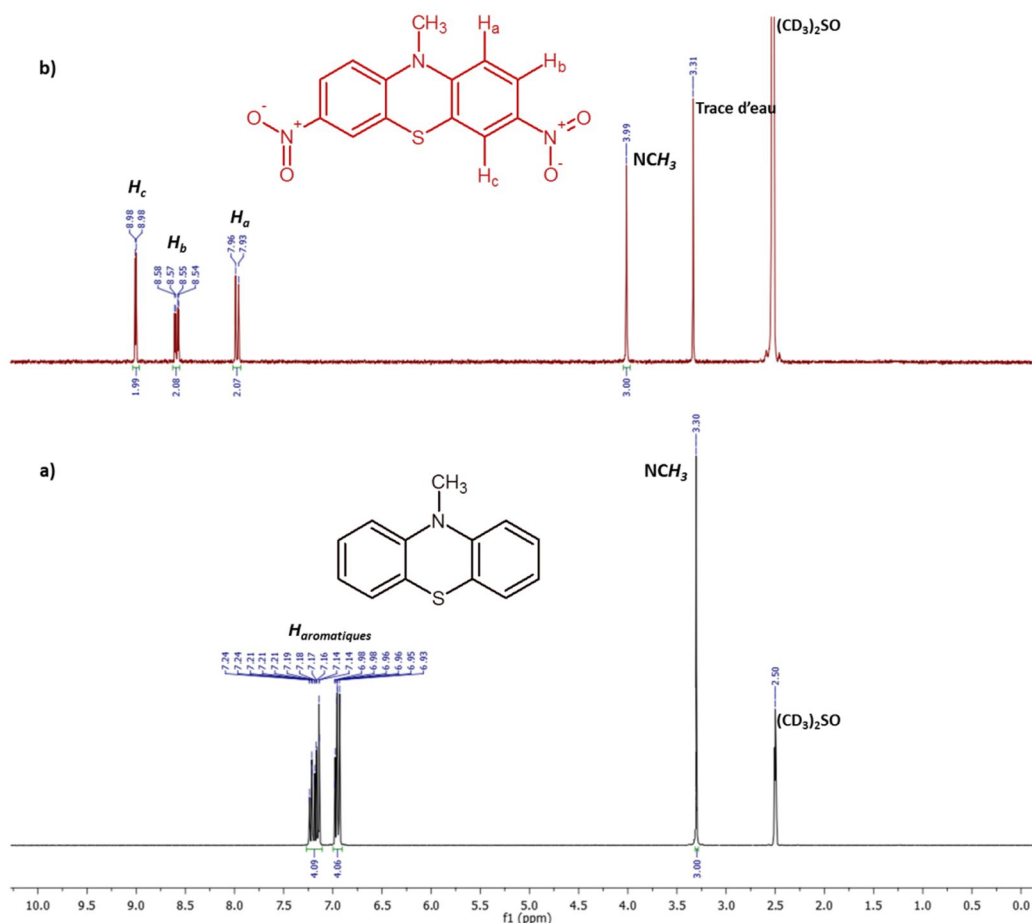


Figure 11 : Spectre RMN 1H comparatif a) de la MPT et b) de la DNMP dans $(CD_3)_2SO$ à 400,12 MHz

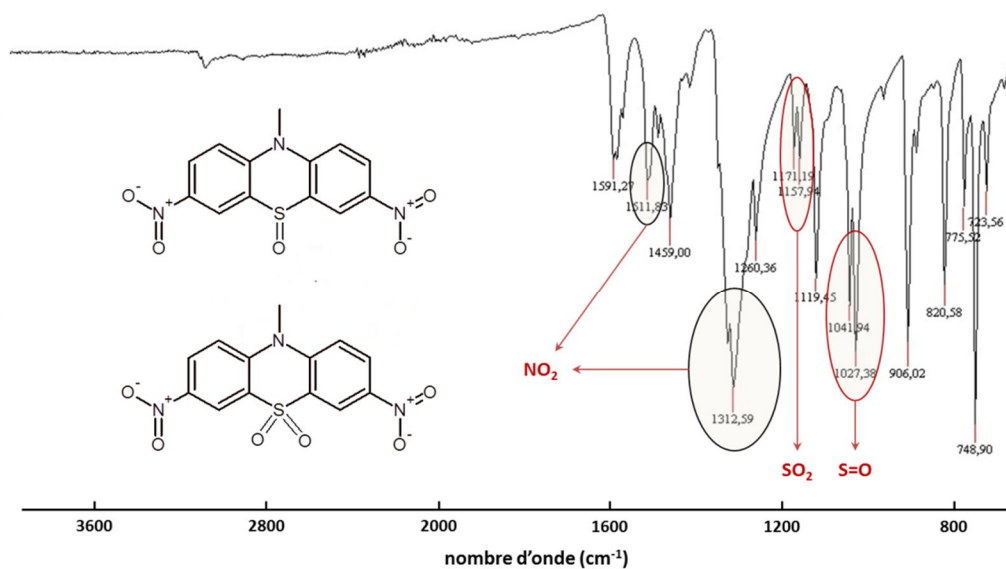


Figure 12 : Spectre infrarouge de la DNMP

Une analyse élémentaire du produit obtenu permet alors de mesurer le pourcentage de chaque état d'oxydation. Les différents pourcentages de carbone, d'azote et d'hydrogène pour chaque forme envisagée sont regroupés dans le **Tableau 2** ainsi que les résultats expérimentaux.

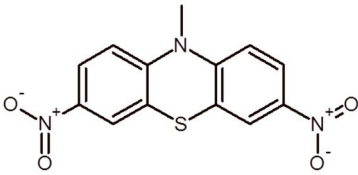
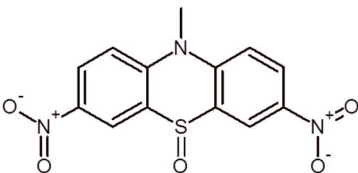
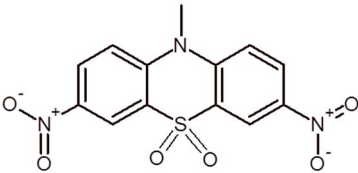
Forme	%C théorique	%N théorique	%H théorique
 DNMPPT	51,48	13,85	2,99
 DNMPTO	48,90	13,16	2,84
 DNMPTO₂	46,57	12,53	2,70
% expérimental mesuré	49,39	13,38	2,72

Tableau 2 : Comparaison des compositions atomiques des trois formes de la DNMPPT

Une rapide résolution mathématique permet de montrer que la forme majoritaire reste tout de même la forme non oxydée (DNMPPT) avec aux alentours de 50% de présence pour 30% de forme DNMPTO₂ et 20% de forme DNMPTO. Il n'en reste pas moins qu'une molécule sur deux subit l'oxydation de l'atome de soufre. Les conditions de synthèses utilisées ne sont donc ni favorables à l'une ou à l'autre forme.

III.2. Amination par réduction des fonctions nitro

La synthèse du 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine (DAMPT) nécessite la réduction des deux fonctions NO_2 mais également des groupements sulfoxydes et sulfones. Plusieurs méthodes ont été développées au fil des années pour réduire les groupements NO_2 en amines comme par exemple l'utilisation du système Fe/CaCl_2 ^[17] qui donne de bons résultats mais qui ne permet pas de réduire d'autres fonctions ce qui est indispensable pour nous. Une autre méthode très utilisée dans la littérature est d'employer l'hydrazine $(\text{NH}_2)_2$ ^[18] catalysée par du palladium sur charbon actif qui a pour avantage de réduire également les groupes carbonyles et donc potentiellement les sulfoxydes et sulfones. Cette méthode n'a jamais permis d'arriver à des rendements supérieurs à 15% et a donc été abandonnée.

Nous nous sommes alors tournés vers un brevet de 2007 écrit par C. M. Wischik et al.^[19] qui décrit l'utilisation de chlorure d'étain di-hydraté dans l'éthanol afin de réduire les fonctions NO_2 d'un dérivé de phénothiazine, à savoir le 1-(3,7-dinitro-phénothiazine-10-yl)-éthanone. La seule interrogation était de savoir si les fonctions sulfoxydes et sulfones allaient également être réduites. Le **Schéma 9** illustre la voie de synthèse utilisée. Par souci de clarté, seule la forme sulfone est représentée.

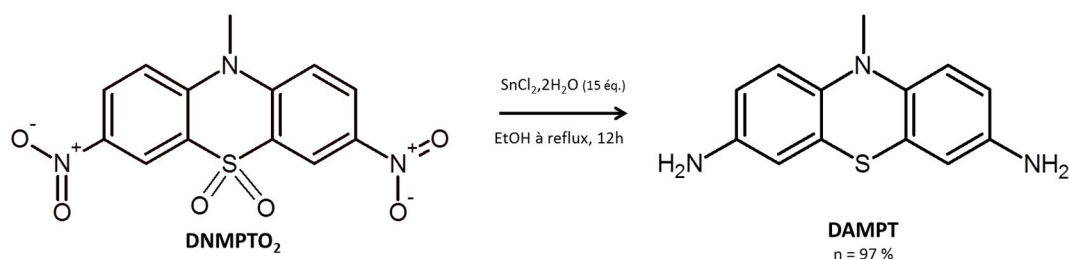


Schéma 9 : Protocole de synthèse du 3,7-amino-N-méthylphénothiazine (DAMPT)^[19]

La RMN ^1H permet de confirmer la disparition du réactif et d'attester de la pureté du produit obtenu avec un déblindage des signaux dû à la disparition des liaisons $\text{N}=\text{O}$ (**Figure 13**). Ainsi les aromatiques sont observés entre 6,8 et 7,3. L'information importante réside dans le signal large observé à 5,14 ppm et intégrant pour 4 protons attribuable aux protons amines. La spectroscopie IR permet quant à elle de confirmer la disparition des groupements NO_2 , sulfoxyde et sulfone. De plus, l'apparition des pics caractéristiques du groupement amine à 1595, 1728, 3323 et 3406 cm^{-1} permet de conforter la structure du composé souhaité.

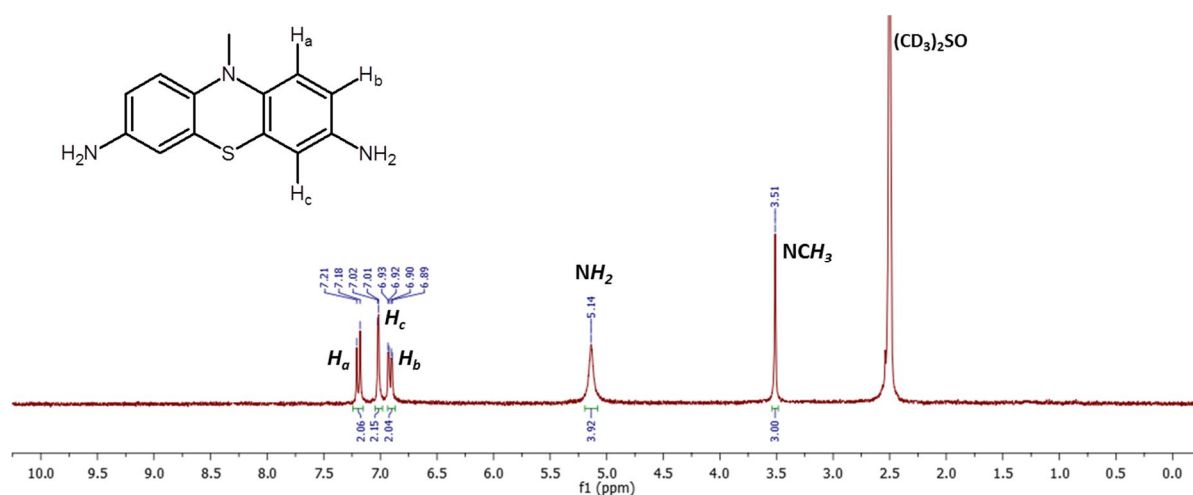


Figure 13 : Spectre RMN 1H de la 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine (DAMPT) dans $(CD_3)_2SO$ à 400,12 MHz

Cette première partie de chapitre nous a donc permis de faire un tour d'horizon des dérivés de MPT synthétisés durant ce travail de thèse. Ces différentes molécules permettront dans la suite de ce travail de développer des macromolécules notamment par polycondensation en associant deux à deux celles-ci et nous donne ainsi une liberté de combinaisons intéressantes. C'est justement le thème abordé dans la suite de ce chapitre.

B/ Polymères à base de *N*-méthylphénothiazine modifiées

Les différentes molécules obtenues précédemment permettent de synthétiser des polymères de fonctionnalités différentes. L'objectif est d'obtenir des matériaux insolubles dans les solvants d'électrolyte afin de pouvoir les utiliser en tant que matériau d'électrode. Cette seconde partie est donc l'occasion de présenter les matériaux obtenus au cours de cette thèse.

IV. Synthèse de polymères dérivés de *N*-méthylphénothiazine

IV.1. Polyamide de MPT (PAd-MPT)

Le choix de synthétiser un polyamide a été dicté par leurs propriétés. Les polyamides aromatiques sont caractérisés par une excellente résistance chimique, une faible inflammabilité et de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.^[20] En générale, ils sont insolubles dans les solvants conventionnels et possèdent des températures caractéristiques élevées (température de transition vitreuse, température de fusion) générées par une rigidité importante du squelette polymère ainsi que par des interactions inter-chaines élevées.^[21] L'insolubilité des polyamides limite leurs applications, mais est justement une des caractéristiques recherchée dans notre étude.

IV.1.1. Synthèse

L'obtention d'un polyamide passe par la condensation d'un acide carboxylique (sous sa forme acide ou chlorure d'acide) et d'une amine. Le polyamide est donc préparé à partir de deux dérivés présentés dans la première partie de ce chapitre, à savoir la 3,7-diamino-*N*-méthylphénothiazine (DAMPT) et la *N*-méthylphénothiazine-3,7-dioïque (MPTDO). La phosphorylation de Yamazaki^[22], méthode décrite en 1974, est la méthode utilisée pour obtenir le produit voulu. La réaction repose sur l'utilisation de la triphénylphosphite (TPP) et de la pyridine (Py) comme catalyseurs (**Schéma 10**). En effet, la formation d'un sel *N*-phosphonium acyloxy de pyridine (**I**) par déphénoxylation de la TPP est proposée puis dans une seconde étape la formation de la liaison amide libère la pyridine qui peut alors permettre une nouvelle réaction de condensation d'où son utilisation en quantité catalytique. Deux sous-produits sont alors générés, du diphenylphosphite et du phénol, qui sont solubles dans la plupart des solvants et peuvent donc être facilement éliminés.

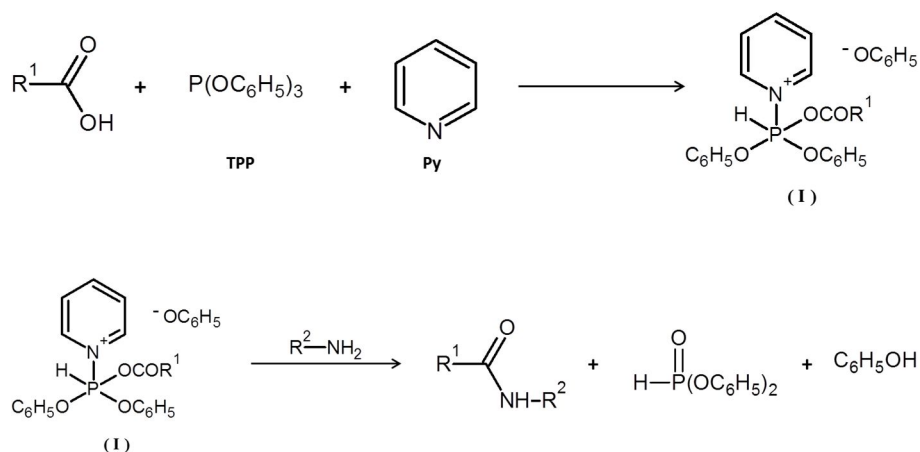


Schéma 10 : Phosphorylation de Yamazaki^[22]

Notre polymérisation est donc menée dans des conditions décrites ci-dessus avec la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) en tant que solvant de synthèse à une température de 110°C sous atmosphère inerte (**Schéma 11**). Après 24 heures sous agitation, le mélange réactionnel est précipité dans un excès d'eau distillée. Le produit précipité est ensuite lavé au méthanol au Soxhlet. Le rendement de la polymérisation est alors compris entre 80 et 90% et permet de récupérer un solide de couleur verte que l'on nommera PAd-MPT.

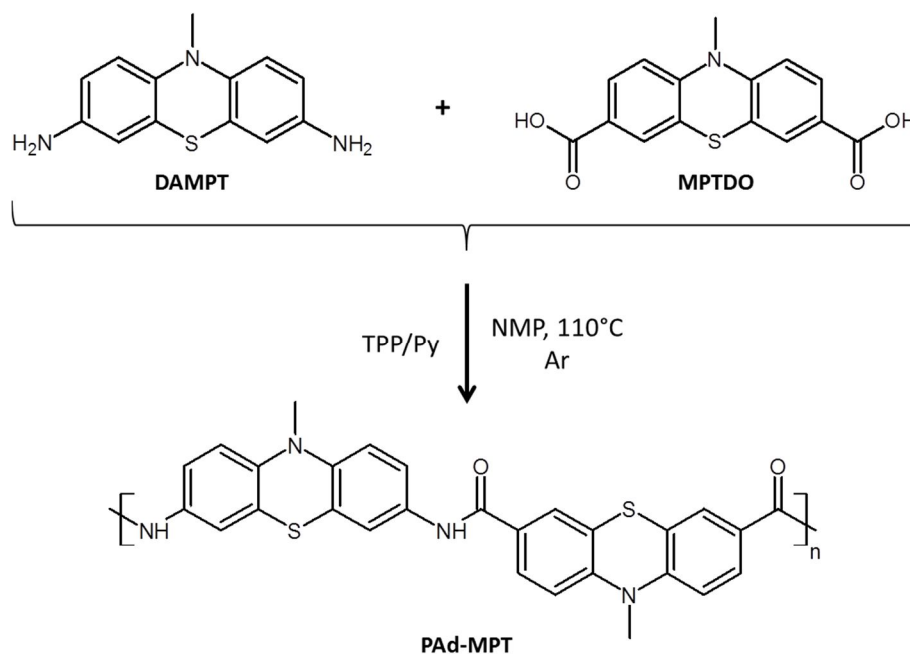


Schéma 11 : Protocole de synthèse du PAd-MPT selon la méthode de phosphorylation de Yamazaki^[22]

IV.1.2. Caractérisations structurales

Spectroscopie RMN ^1H

La spectroscopie RMN est une technique de choix pour caractériser les composés organiques solubles dans le solvant d'étude. Dans notre cas, le produit obtenu présente une faible solubilité dans le DMSO mais suffisante pour obtenir un spectre exploitable. La **Figure 14** permet de constater la disparition du signal du proton acide ainsi que des protons amines (respectivement à 13,36 et 5,14 ppm) alors qu'à 10,47 ppm apparaît le signal caractéristique des protons amides intégrant pour 2 protons. Les signaux des protons aromatiques sont observables entre 6,97 et 8,73 ppm. A noter que les aromatiques de la DAMPT subissent un léger blindage potentiellement dû à la présence du carbonyle tandis que les aromatiques de la MPTDO sont pratiquement observés aux mêmes valeurs de déplacement chimique que dans le monomère. On remarque également un dédoublement de pic notamment pour le signal du méthyle à 3,88 ppm correspondant au méthyle du monomère MPTDO. Nous attribuons ce signal aux N-CH₃ des bouts de chaînes et l'intégration laisse penser que 5 motifs *bis*-acide sont présents dans la chaîne. Suivant les terminaisons possibles (NH₂ ou COOH), il est possible de prévoir des chaînes polymères comprenant une dizaine de motifs.

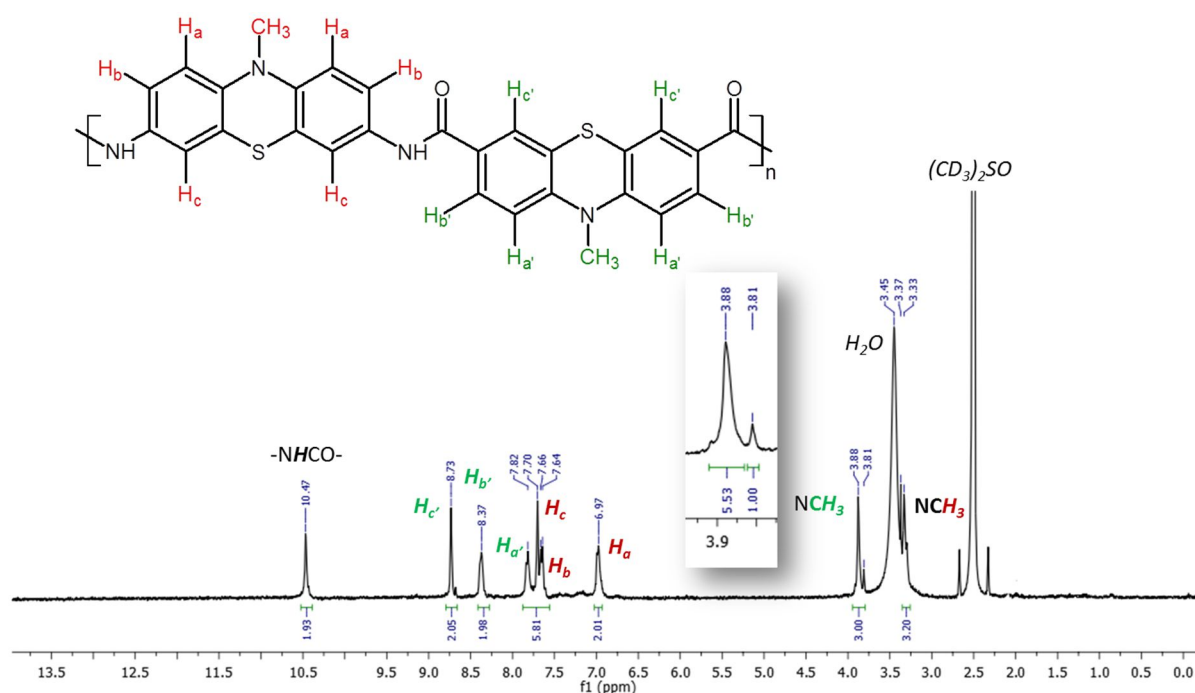


Figure 14 : Spectre RMN ^1H du PA-MPT ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) à 400,12 MHz

Spectroscopie infrarouge

L'infrarouge permet de confirmer la structure du polymère synthétisé (**Figure 15**). Les signatures du monomère *bis*-amino (en bleu), du *bis*-acide (en rouge) et du polymère (en noir) sont comparées. Certaines bandes sont atténuées et quelques-unes sont élargies lorsque l'on passe des monomères au polymère. Les bandes caractéristiques de la MPT sont présentes dans la signature IR du polymère aux contraires des bandes des liaisons amines et acides. En effet, les bandes observées vers 3350 cm^{-1} sur le monomère *bis*-amine correspondant aux liaisons N-H et la bande large de l'acide carboxylique (3000 cm^{-1}) ne sont également plus visibles. Le spectre du polymère montre des bandes caractéristiques des liaisons amides à 1590 cm^{-1} et une bande large entre 3000 et 3500 cm^{-1} . La bande de vibration associée à la liaison C-N est plus intense sur le polymère preuve de la plus forte contribution de ces liaisons.

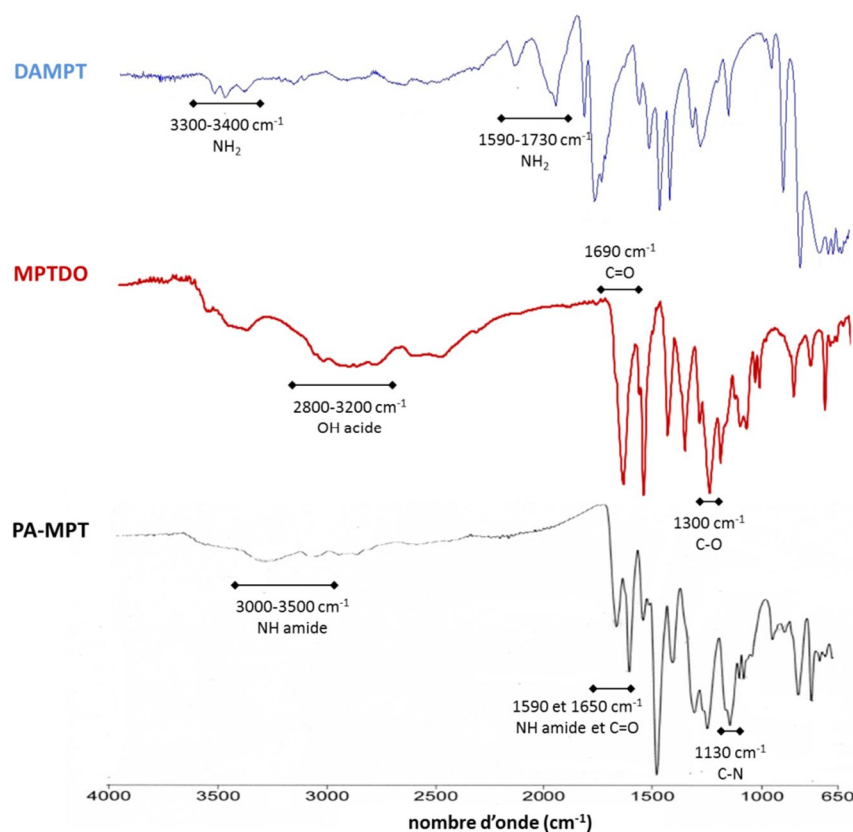


Figure 15 : Spectre IR du PA-MPT (en noir), de la DAMPT (en bleu) et de la MPTDO (en rouge)

IV.2. Polyimine de MPT (PI-MPT)

Les imines sont largement utilisées dans la synthèse de produits naturels, d'acides aminés non-naturels, de composés pharmaceutiques et médicaux comme la β -lactame ou bien encore en tant que polymères.^[23,24] Les imines sont souvent obtenues par condensation d'amines avec des composés carbonylés^{[25][26]}, par condensation oxydante d'amines^[27,28], par

oxydation d'amines^[29,30], et par couplage d'alcool et d'amine.^[31,32] Au vue des molécules à notre disposition, la condensation du dérivé *bis*-amino avec le dérivé *bis*-aldéhyde devrait permettre d'obtenir le polymère dérivé de MPT de type polyimine.

IV.2.1. Synthèse

Une imine, ou base de Schiff, est un composé comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle. Elles peuvent être synthétisées à partir d'amines aromatiques et d'un composé carbonylé par addition nucléophile formant un hémiaminal suivi d'une déshydratation pour former la dite imine. Quelques travaux sur la préparation de bases de Schiff contenant des unités phénothiazines ont été publiés avec notamment la condensation de dérivé de N-alkyl-3-carbaldéhyde-phénothiazine avec des composés diamines aromatiques ou aliphatiques^[33] ou bien encore la condensation de N-alkyl-3,7-dicarbaldéhyde-phénothiazine avec des amines.^[34] Il en ressort que l'utilisation d'alcool comme solvant de réaction conduit à de très bons résultats. Cependant, K. Suematsu et *al.* ont montré que l'utilisation du *m*-cresol comme solvant en conditions douces permettait d'obtenir des polyimines aromatiques de hautes masses molaires^[35] en maintenant le polymère en solution. La synthèse a donc été menée dans ces conditions à une température de 30°C (**Schéma 12**). La solution obtenue est ensuite précipitée dans un excès de méthanol permettant après filtration d'obtenir un produit orangé purifié au Soxhlet dans le méthanol. Après séchage, nous obtenons le produit avec plus de 80% de rendement nommé PI-MPT.

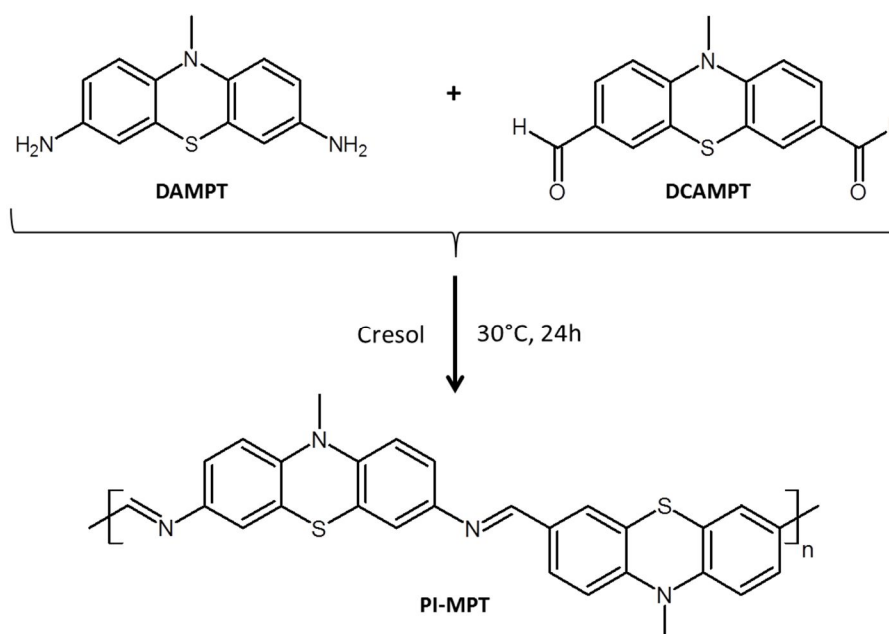


Schéma 12 : Protocole de synthèse du PI-MPT selon la méthode de K. Suematsu^[35]

IV.2.2. Caractérisations structurales

Le produit présentant une très faible solubilité dans les solvants deutérés usuels, une analyse RMN ^{13}C en phase solide a été préférée pour valider la bonne structure du matériau. La **Figure 16** présente le spectre obtenu en combinant plusieurs techniques appelé CP-MAS (*Cross-Polarization – Magic Angle Spinning*). La vitesse de rotation est fixée à 12000 Hz ce qui entraîne la présence de pics résiduels, échos des carbones aromatiques situés à 12000 Hz des pics principaux.

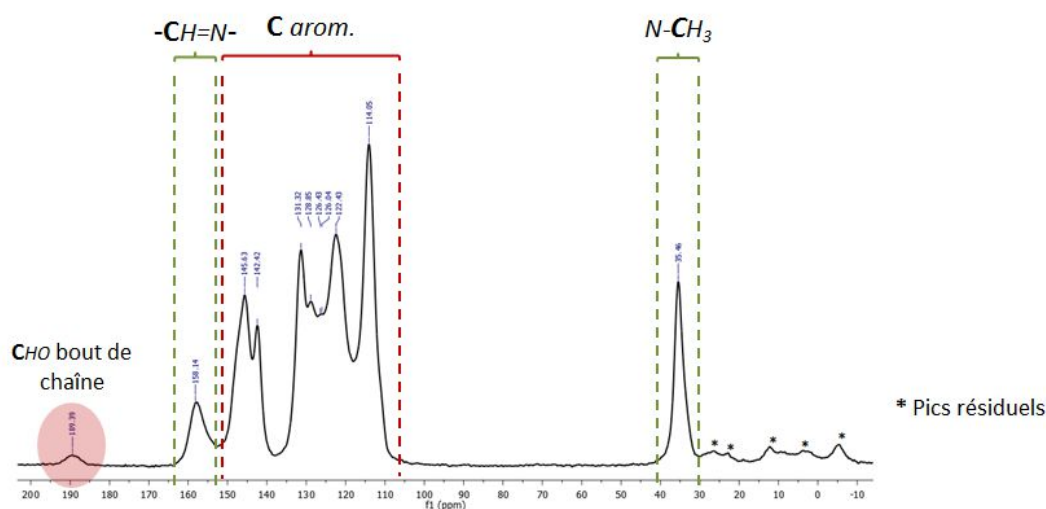


Figure 16 : Spectre CP-MAS du PI-MPT à 100,6 MHz. Vitesse de rotation de 12 kHz.

Pour permettre une identification des différents signaux ^{13}C RMN, nous nous sommes appuyés sur la caractérisation RMN de deux molécules modèles imines synthétisées à partir des deux monomères utilisés pour l'obtention du polymère (**Tableau 3**). Les principaux déplacements caractéristiques du polymère sont identiques aux déplacements obtenus pour les molécules modèles. Les carbones éloignés des liaisons imines sont ceux qui subissent le moins de changement électronique et les valeurs de déplacement sont alors très peu modifiées. Les carbones mis en jeu au sein de la liaison imine se retrouvent à 158,1 ppm sur le spectre CP-MAS ce qui correspond aux déplacements observés pour les molécules modèles. On observe également à 189,4 ppm un petit signal qui ne correspond pas à un pic résiduel mais qui se trouve approximativement au même endroit que le carbone de la fonction aldéhyde de la DCAMPT ce qui laisse penser que nous observons les fonctions aldéhydes en bout de chaîne. Cette étude, qui demande à être plus approfondie, permet néanmoins de montrer que les fonctions imines sont présentes dans le matériau synthétisé ainsi que la structure globale des dérivés de N-méthylphénothiazine. Une analyse infra-rouge a permis de montrer une bande d'absorption aux alentours de 1650 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=N et les bandes habituelles des unités phénothiazine.

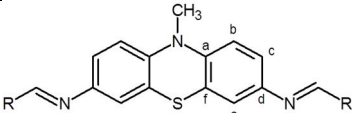
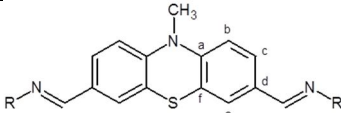
				PI-MPT
Modèle imine 1 (R = bromo-phényl)		Modèle imine 2 (R = méthoxy-phényl)		
Déplacement chimiques ¹³ C (ppm) en milieu (CD ₃) ₂ SO				
N-CH ₃	35,8	35,9	35,5	
C _a	146,3	144,9	145,6	
C _b	123,9	123,5	122,4	
C _c	121,2	128,7	128,8	
C _d	144,3	131,6	142,4	
C _e	135,3	126,8	131,3	
C _f	114,5	114,2	114,1	
-CH=N-	157,2	158,2	158,1	
-CHO	/	/	189,4	

Tableau 3 : Comparaison des valeurs des déplacements chimiques ^{13}C en ppm des molécules modèles imine et du polymère PI-MPT

IV.3. Polyamine de MPT (PAn-MPT)

La synthèse d'un polymère de type polyamine est effectuée en utilisant une méthode déjà rencontrée dans cette partie à savoir la réalisation d'une fonction imine potentiellement réductible en fonction amine. Afin d'obtenir des amines aromatiques en position 3 et 7 pour chaque unité MPT, le glyoxal est utilisé comme source de fonction aldéhyde. Le traitement de celui-ci avec deux équivalents de DAMPT dans l'éthanol porté à reflux permet d'obtenir le polymère imine intermédiaire (PI_{interm.}) qui est réduit dans la foulée par le borohydrure de sodium (NaBH_4) (**Schéma 13**), le tout en milieu hétérogène. Cette méthode est inspirée des travaux de R. T. Baker^[36] et permet d'obtenir après lavage dans un excès d'eau distillée le produit souhaité purifié ensuite au Soxhlet.

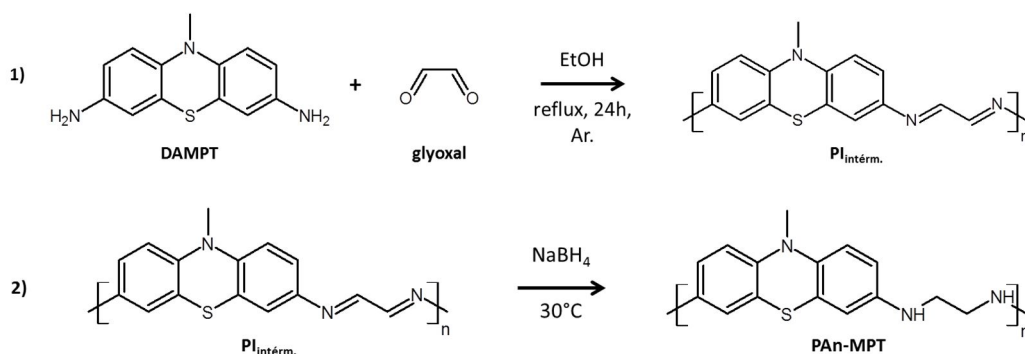


Schéma 13 : Protocole de synthèse du PAn-MPT^[36]

Le produit obtenu avec un rendement de l'ordre de 70% n'a pu être caractérisé par RMN du fait de son insolubilité. L'analyse CP-MAS du matériau n'ayant pu être faite, c'est vers une analyse IR que nous nous sommes tournés. La **Figure 17** présente les spectres infra-rouges du monomère DAMPT et du produit obtenu. La modification des bandes correspondantes aux liaisons amines passant d'amine primaire à secondaire est observable sur le spectre. De même que l'intensité des bandes caractéristiques des liaisons alcanes est augmentée dans le polymère par l'apport du glyoxal. On observe également un élargissement de la bande de vibration des liaisons C-N signe de la multiplication de ces liaisons au sein de la chaîne polymère.

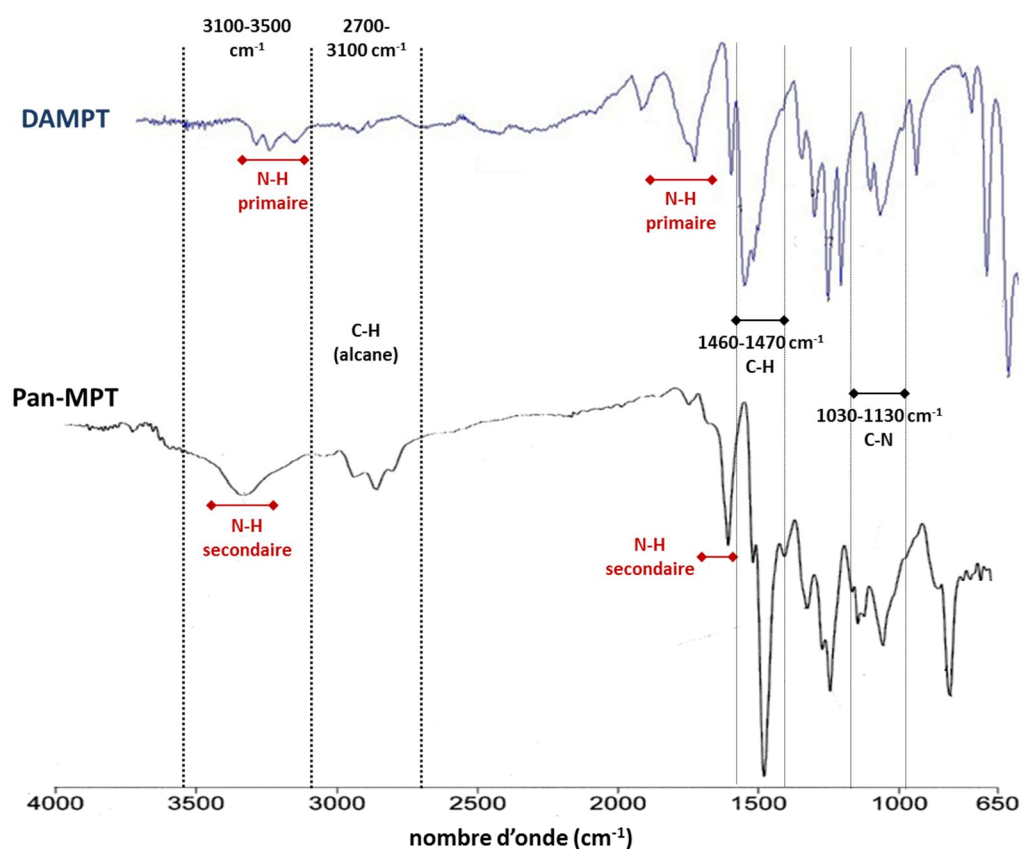


Figure 17 : Spectre IR du PAN-MPT (en noir) et de la DAMPT (en bleu)

IV.4. Polyester de MPT (PEs-MPT)

La méthode de synthèse la plus simple et la plus courante pour obtenir un polyester est une polycondensation par réaction d'estérification. Il s'agit de la réaction d'un diacide carboxylique ou de l'un de ses dérivés comme le dianhydride d'acide avec un diol donnant l'ester et un autre composé généralement de l'eau ou un acide. En faisant réagir notre dérivé *bis*-acide carboxylique (MPTDO) avec le dérivé *bis*-alcool (DHMMPT), il est

envisageable d'obtenir le polyester correspondant. L'utilisation du chlorure d'étain di-hydraté ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) comme catalyseur de condensation est inspirée des travaux de J.-B. Zeng et *al.*^[37] Les conditions de réactions sont données sur le **Schéma 14**.

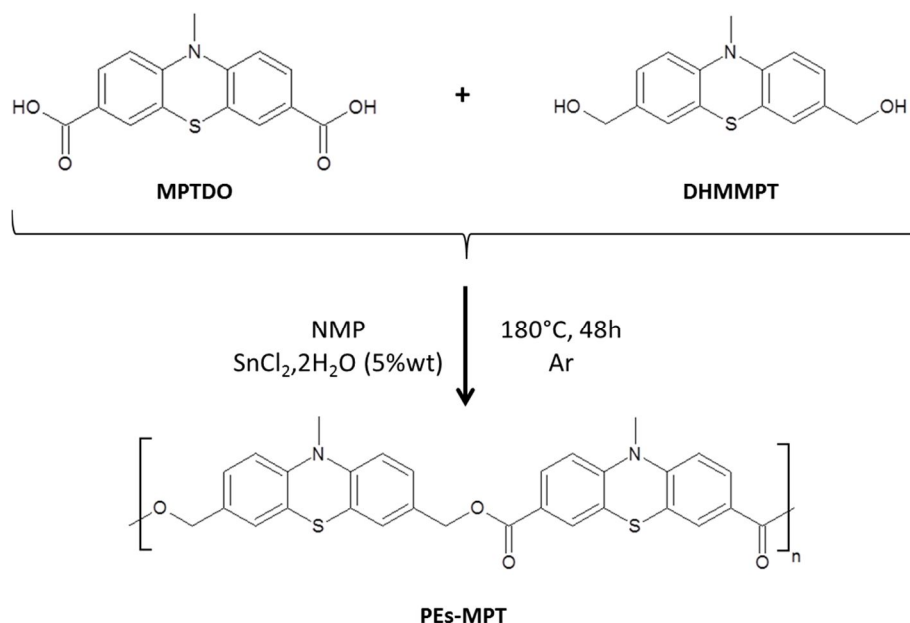


Schéma 14 : Protocole de synthèse du PES-MPT^[37]

Le polymère obtenu est plongé dans un excès de méthanol puis récupéré par filtration. La purification est menée comme pour tous les autres matériaux au Soxhlet dans le méthanol. Après séchage, on récupère un produit de couleur noir avec un rendement de 50% résultat de la solubilisation importante d'une partie du produit. Le matériau est comme pour tous les polymères dérivés de MPT très peu soluble voire insoluble dans les solvants usuels et a donc été analysé par spectroscopie CP-MAS. Malheureusement, le spectre obtenu fût difficilement exploitable et c'est donc l'analyse infra-rouge qui a permis de confirmer la structure du matériau.

La **Figure 18** présente les spectres IR des deux monomères ainsi que du matériau obtenu après polycondensation. Les bandes de vibration du polymère sont élargies par rapport à celles des monomères ce qui est cohérent avec l'augmentation de la masse molaire de l'espèce étudiée. La bande caractéristique des liaisons C-OH primaire a quant à elle disparue (vers 1030 cm^{-1}) confirmant le processus de condensation. Les bandes correspondantes aux liaisons ester (C=O et C-O) sont bien retrouvées sur le spectre du polymère confirmant la bonne structure du produit. Il est également observé aux alentours de 3400 cm^{-1} une bande éventuellement associable à des traces d'alcool synonyme de bouts de chaîne mais ceci n'est qu'une supposition.

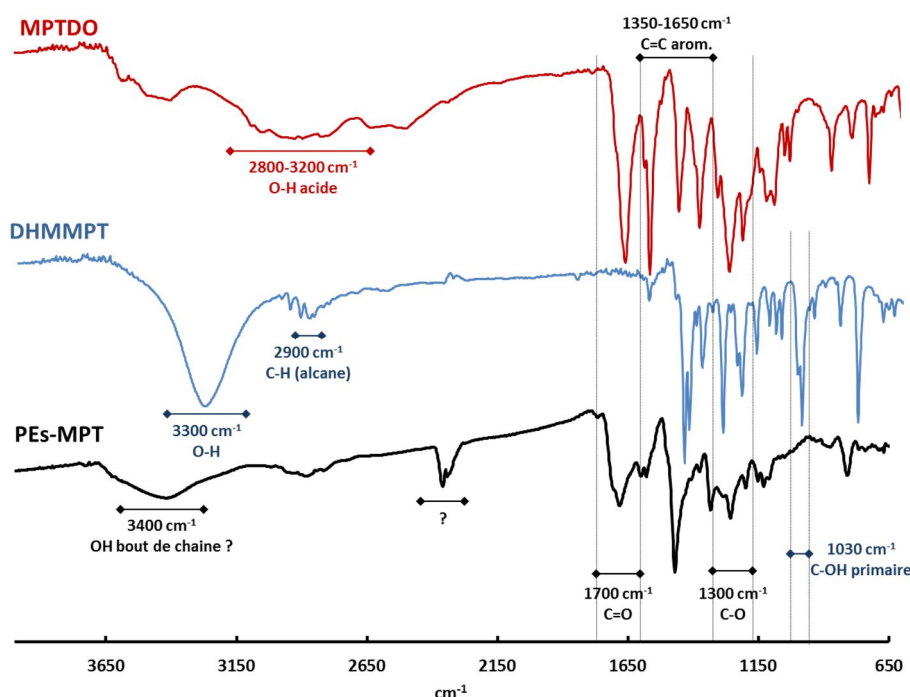


Figure 18 : Spectre IR du PES-MPT (en noir), de la DHMMPT (en bleu) et de la MPTDO (en rouge)

IV.5. Polyéther de MPT (PEt-MPT)

Le dernier polymère synthétisé à l'aide des monomères à disposition a été le dérivé polyéther aromatique ou polyaryléther. Nous nous sommes tournés vers la condensation d'Ullmann, variante de la réaction d'Ullmann, pour obtenir le produit recherché. Cette condensation est effectuée entre un phénol et un halogénure d'aryle en présence d'un composé cuivré.^[38] Il était donc tout indiqué d'utiliser le dérivé *bis*-phénol (DPMPT) et le dérivé *bis*-bromo (DBMPT) pour obtenir le polyéther correspondant.

Le **Schéma 15** présente le protocole expérimental mis en place pour condenser ces deux monomères en s'inspirant des travaux de J. Wang et *al.*^[39] qui synthétisent des polyéthers par condensation d'Ullmann. Dans cette méthode, le catalyseur utilisé est un mélange de quinoléine et de chlorure de cuivre (I). La polymérisation est ensuite effectuée en deux étapes. La première étape concerne la déprotonation du *bis*-phénol (DPMPT) par K_2CO_3 puis addition d'une solution de DBMPT. Après agitation à 190°C durant 48h, le mélange réactionnel est précipité dans un mélange H_2O /méthanol et permet d'obtenir le produit souhaité. La purification habituelle au Soxhlet est mise en place et permet de récupérer un produit avec un rendement moyen de 50%. Ce faible rendement est probablement le résultat de la solubilisation importante d'une partie du produit.

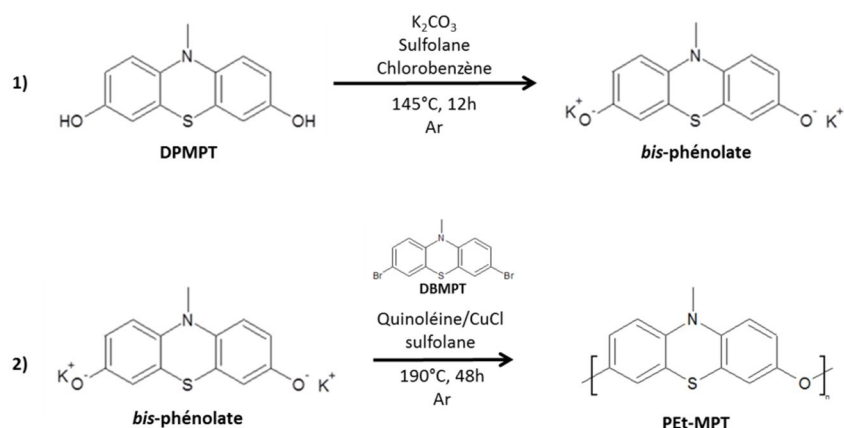


Schéma 15 : Protocole de synthèse du PET-MPT par condensation d'Ullmann^[39]

La caractérisation structurale du matériau obtenu a été également faite par analyse infra-rouge en comparant le spectre de la DPMPT et celui du produit. La **Figure 19** présente ces deux spectres et permet d'identifier plusieurs bandes de vibration caractéristiques des liaisons éthers.

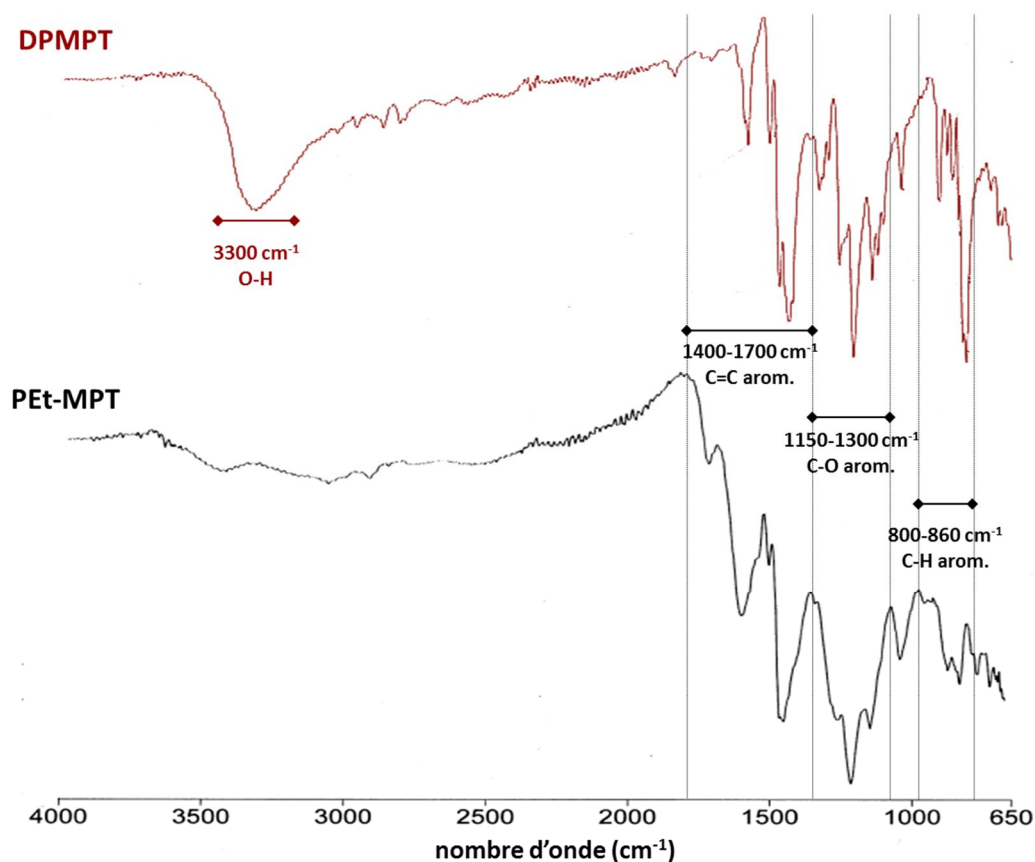


Figure 19 : Spectre IR du PET-MPT (en noir) et de la DPMPT (en rouge)

Le spectre du polymère présente la même signature que le monomère DPMPT, du moins dans la région des faibles nombres d'ondes avec des largeurs de bande plus importantes caractéristiques de la présence de chaînes macromoléculaires. La disparition de la bande à 3300 cm^{-1} nous renseigne sur la perte de la liaison O-H des fonctions phénols confirmant ainsi la condensation. On retrouve également les bandes de vibration des liaisons C-O aromatiques ainsi que les bandes familières du squelette phénothiazine à savoir les liaisons C=C et C-H aromatiques.

IV.6. Solubilité des poly(N-méthylphénothiazine)

La solubilité des différents polymères synthétisés a été testée qualitativement et les résultats sont présentés dans le **Tableau 4**. Les conditions de test en batterie mettant en jeu des solvants, ou mélanges de solvants, polaires aprotiques, il est important de déterminer la solubilité de nos polymères dans des conditions de solvation similaire. Il en ressort que tous les polymères sont peu solubles voire insolubles dans les solvants organiques aprotiques polaires comme la NMP, la DMAc ou encore le DMF. Le polyamide (PAd-MPT) est l'un des rares matériaux à être soluble dans la NMP et le DMSO mais seulement à chaud ($\geq 80^\circ\text{C}$). Le polyamine (PAn-MPT) est quant à lui partiellement soluble dans quelques solvants mais pas suffisamment pour des études en phase liquide. Tous les autres matériaux se trouvent être insolubles dans les solvants étudiés même à chaud ($\geq 80^\circ\text{C}$).

Les polymères synthétisés sont insolubles dans les carbonates comme l'éthylène carbonate (EC) ou le diméthyle carbonate (DMC) ce qui est une bonne nouvelle pour une application en batterie puisque ces solvants sont à la base des électrolytes utilisés. L'incertitude réside dans le fait de savoir si les polymères obtenus seront insolubles dans leur l'état oxydé.

Polymères	Solubilité dans différents solvants							
	NMP	DMAc	DMF	DMSO	THF	CHCl ₃	EC	DMC
PAd-MPT	+	+-	+-	+-	-	-	-	-
PI-MPT	-	-	-	-	-	-	-	-
PAn-MPT	+-	-	+-	+-	-	-	-	-
PEs-MPT	-	-	-	-	-	-	-	-
PEt-MPT	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 4 : Etude de la solubilité des polymères dérivés de MPT dans différents solvants. La solubilité est déterminée avec 5 mg d'échantillons dans 1 mL de solvant. +, soluble en chauffant ; +-, partiellement soluble ; -, insoluble même en chauffant.

IV.7. Evaluation des masses des polymères

La chromatographie d'exclusion stérique n'a pas pu être utilisée compte tenu que nos différents matériaux sont très peu voire insolubles dans les solvants usuels de cette technique (THF, DMF). Nous nous sommes tournés vers une analyse de désorption-ionisation laser assistée par matrice couplée à un analyseur de temps de vol (MALDI-TOF) qui permet de déterminer précisément les masses molaires des chaînes polymères de faible masse molaire. La matrice consiste en des molécules cristallisées, dans notre cas l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHB), et l'échantillon est préparé en phase liquide en mélangeant l'analyte (solution contenant le polymère à analyser) et la matrice. Au vu des problèmes de solubilisation des matériaux étudiés, les analyses ont été faites en phase solide en préparant des mélanges hétérogènes des deux composants (rapport massique d'analyte/matrice : 1/6) puis en déposant le mélange sur une coupelle MALDI.

La **Figure 20** présente un exemple de spectre obtenu pour l'analyse du dérivé polyamide. L'analyse du spectre est compliquée par la présence du soufre qui possède quatre isotopes stables : le ^{32}S (95%), le ^{33}S (0,75%), le ^{34}S (4%) et le ^{36}S (0,02%), conduisant à une multiplication des masses. En regardant les pics les plus intenses, il en ressort des différences en termes de m/z plus ou moins identiques entre pics successifs :

$$\begin{aligned}\Delta 1 &= 783,8 - 514,5 = 269,3 \text{ g.mol}^{-1} \\ \Delta 2 &= 1078,2 - 783,8 = 294,4 \text{ g.mol}^{-1} \\ \Delta 3 &= 1349,6 - 1078,2 = 271,4 \text{ g.mol}^{-1} \\ \Delta 4 &= 1619,5 - 1349,6 = 269,9 \text{ g.mol}^{-1} \\ \Delta 5 &= 1890,5 - 1619,5 = 271,0 \text{ g.mol}^{-1} \\ \Delta 6 &= 2160,6 - 1890,5 = 270,1 \text{ g.mol}^{-1}\end{aligned}$$

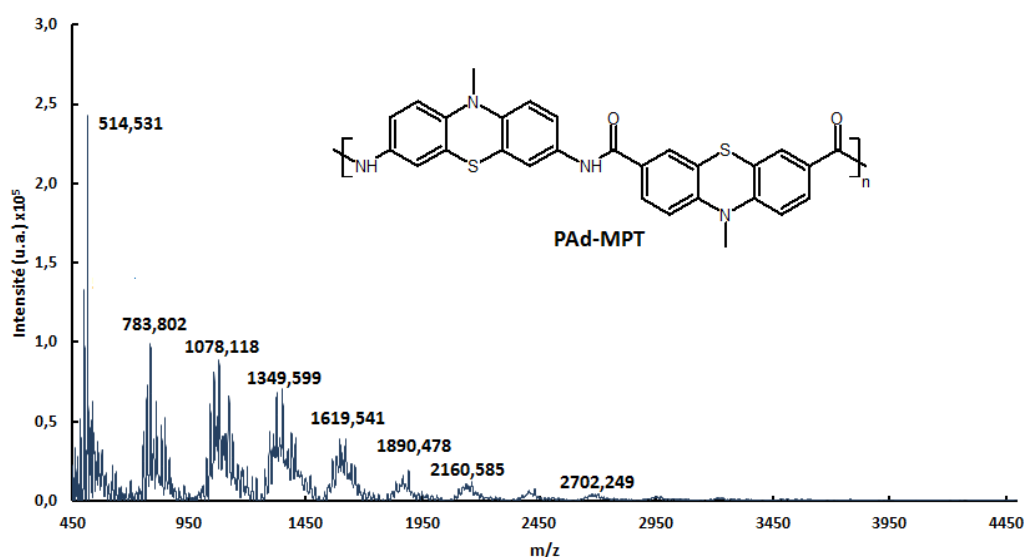


Figure 20 : Spectre MALDI-TOF du PAD-MPT en mode positif linéaire dans une matrice DHB sans solvant.

L'écart entre les pics les plus intenses est proche de la masse du motif de répétition MPT-NH-CO (254,3 g.mol⁻¹). Ainsi les spectres nous apprennent que le degré de polymérisation (DP) est compris entre 2 et 10 pour des masses molaires maximales de l'ordre de 2700 g.mol⁻¹. En effet, si l'on regarde la composition théorique des chaînes de polymères pour le PAd-MPT, il est possible d'écrire :

Si n est pair : (MPT)_n(NH=CO)_{n-1}(NH₂)(COOH)

Si n est impair : (MPT)_n(NH=CO)_{n-1}(NH₂)₂ ou (MPT)_n(NH=CO)_{n-1}(COOH)₂

Avec $M(\text{MPT}) = 211,3 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{NH=CO}) = 43,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{NH}_2) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{COOH}) = 45,02 \text{ g.mol}^{-1}$

En calculant les masses théoriques des différentes chaînes polymères suivant la valeur de n, il est possible de retrouver les différentes valeurs obtenues par l'expérience et ainsi en déduire la distribution en longueur (valeur de DP) des chaînes.

Les mêmes analyses ont été menées sur les autres polymères et sont rassemblées dans le **Tableau 5**. Seul le dérivé polyester n'a pas été étudié par MALDI-TOF. En effet, le dérivé ester, rapporté dans la suite de ce manuscrit, n'a montré aucune des propriétés électrochimiques permettant de répondre à nos ambitions, la caractérisation approfondie de ce composé n'a, de ce fait, pas été effectuée.

Les températures de transition vitreuse des polymères ont également été mesurées par analyse DSC en établissant une montée en température de 30°C.min⁻¹ et confirment la présence de structures très rigides. Le PAn-MPT présente la T_g la plus faible cohérent avec la présence d'un co-monomère alkyle entre deux motifs MPT. La fonction carbonyle du PAd-MPT, rigidifiant le système, et la liaison éther certes peu encombrante mais éloignant peu les unités MPT entre elles, induisent des températures de transition vitreuse plus élevées, respectivement 251 et 222°C.

	PAd-MPT	PI-MPT	PAn-MPT	PEt-MPT
M_{unité de répétition} (g.mol⁻¹)	509	477	269	227
M_{min} (g.mol⁻¹)	500	750	350	500
M_{max} (g.mol⁻¹)	2700	3800	1700	750
T_g (°C)	251	n.o.	116	222

Tableau 5 : Données MALDI-TOF des polymères obtenus en mode positif linéaire dans une matrice DHB sans solvant ainsi que les températures de transition vitreuse T_g obtenues en analyse DSC (n.o. : non observé)

Ces données permettent de voir que les méthodes de polymérisation choisies dans ce travail ne permettent pas d'obtenir de hautes masses molaires sans aucun doute du fait d'une forte rigidité du squelette polymère induisant sa précipitation et empêchant l'obtention de plus hautes masses. Les plus hautes masses molaires sont obtenues pour le dérivé poly(imine). Les masses obtenues pour le dérivé polyéther montrent un degré de polymérisation (DP) très faible correspondant à 2-3 motifs. L'utilisation d'un co-monomère alkyle di-bromé plutôt que l'utilisation de la DBMPT permettrait, sans doute, d'obtenir de plus hautes masses du fait d'une plus grande flexibilité de la chaîne.

Pour conclure sur cette partie, nous avons donc pu synthétiser les produits voulus même si la très faible solubilité des polymères obtenus et donc leur précipitation durant l'étape de synthèse a induit de faibles masses molaires et a été un frein pour une caractérisation plus poussée.

Le prochain chapitre traitera de l'étude électrochimique de molécules dite modèle qui mimeront les fonctions obtenues après polymérisation. Il permettra alors de conclure sur les meilleures cibles utilisables en batteries.

Références bibliographiques

- [1] A. P. Arzamastsev, I. S. Kuvyrchenkova, V. I. Prokof'eva, *Pharm. Chem. J.* **1981**, *15*, 677–680.
- [2] M. Bolboaca, T. Iliescu, C. Paizs, F. D. Irimie, W. Kiefer, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1811–1818.
- [3] S.-K. Kim, J.-H. Lee, D.-H. Hwang, *Synth. Met.* **2005**, *152*, 201–204.
- [4] S.-H. Lee, M. S. Kim, Y.-B. Cha, K.-H. Ahn, Y. C. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2010**, *520*, 36/[312]–43/[319].
- [5] N. S. Cho, J.-H. Park, S.-K. Lee, J. Lee, H.-K. Shim, M.-J. Park, D.-H. Hwang, B.-J. Jung, *Macromolecules* **2006**, *39*, 177–183.
- [6] J.-S. Kang, J.-W. Park, J.-H. Lee, S.-Y. Oh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, *462*, 267–276.
- [7] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 2602–2614.
- [8] S. Ebdrup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, *1*, 1147–1150.
- [9] N. Leventis, M. Chen, C. Sotiriou-Leventis, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10083–10092.
- [10] E. Weber, I. Csoregh, B. Stensland, M. Czugler, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**.
- [11] H. D. Dakin, *Am. Chem. J.* **1909**, *42*, 477.
- [12] M. Matsumoto, K. Kobayashi, Y. Hotta, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4740–4741.
- [13] I. K. Moon, J.-W. Oh, N. Kim, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2008**, *194*, 327–332.
- [14] W. Chen, X.-D. Yang, Y. Li, L.-J. Yang, X.-Q. Wang, G.-L. Zhang, H.-B. Zhang, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4250–5.
- [15] A. C. Schmalz, A. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5455–5459.
- [16] D. Kikelj, U. Urleb, F. Seela, N. Ramzaeva, H. Rosemeyer, E. Schaumann, *Methods of Organic Chemistry : Methoden Der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, **1998**.
- [17] S. Chandrappa, K. Vinaya, T. Ramakrishnappa, K. Rangappa, *Synlett* **2010**, *2010*, 3019–3022.
- [18] E. Diez-Cecilia, B. Kelly, I. Rozas, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6702–6704.
- [19] C. M. Wischik, J. E. Rickard, C. R. Harrington, D. Horsley, J. M. D. Storey, *3,7-Diamino-10H-Phenothiazine Salts and Their Use*, **2007**, WO 2007/110627.

- [20] D. Liaw, B. Liaw, M. Jeng, *Polymer (Guildf)*. **1998**, 39, 1597–1607.
- [21] M. Ghaemy, S. Khajeh, *Chinese J. Polym. Sci.* **2012**, 30, 82–92.
- [22] N. Yamazaki, F. Higashi, J. Kawabata, *J. Polym. Sci.* **1974**, 12, 2149–2154.
- [23] M. P. Doyle, W. Hu, D. J. Timmons, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3741–3744.
- [24] J. P. Adams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 125–139.
- [25] F. H. Westheimer, K. Taguchi, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1570–1572.
- [26] J. Huang, J. Zhang, Y. Dong, W. Gong, *J. Org. Chem. - Support. Inf.* **2011**, 76, 1–49.
- [27] S. Kodama, J. Yoshida, A. Nomoto, Y. Ueta, S. Yano, M. Ueshima, A. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 2450–2452.
- [28] S. M. Landge, V. Atanassova, M. Thimmaiah, B. Török, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 5161–5164.
- [29] G. Jiang, J. Chen, J.-S. Huang, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4568–4571.
- [30] A. H. Ell, J. S. M. Samec, C. Brasse, J.-E. Backvall, *Chem. Commun.* **2002**, 1144–1145.
- [31] S. Kegnaes, J. Mielby, U. V. Mentzel, C. H. Christensen, A. Riisager, *Green Chem.* **2010**, 12, 1437–1441.
- [32] B. Gnanaprakasam, J. Zhang, D. Milstein, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49, 1468.
- [33] W. Kremers, J. W. Steele, *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 745.
- [34] K. Rehse, T. Seidel, *Arch. Pharm.* **1992**, 325, 235–239.
- [35] K. Suematsu, K. Nakamura, J. Takeda, *Polym. J.* **1983**, 15, 71–79.
- [36] M. B. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics* **2000**, 19, 4944–4956.
- [37] J.-B. Zeng, Y.-D. Li, Q.-Y. Zhu, K.-K. Yang, X.-L. Wang, Y.-Z. Wang, *Polymer (Guildf)*. **2009**, 50, 1178–1186.
- [38] R. Q. Brewster, T. Groening, *Org. Synth.* **1934**, Coll. Vol. 2, 445.
- [39] J. Wang, Y. Gao, A. R. Hlil, A. S. Hay, *Macromolecules* **2008**, 41, 298–300.

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES ET SPECTRALES DE DERIVES DE *N*-METHYLPHENOTHIAZINE

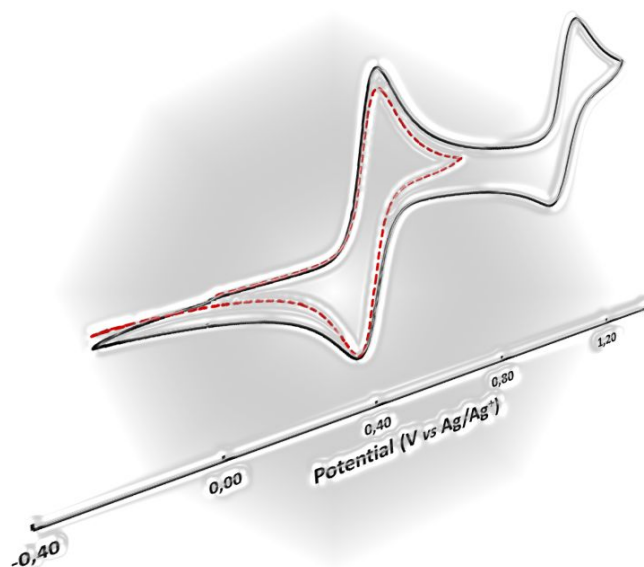


Table des matières

I.	La N-méthyl-phénothiazine (MPT)	119
I.1.	Etude électrochimique.....	119
I.1.1.	Voltampérométrie cyclique (VC)	119
I.1.2.	Etude sur électrode tournante (EDT).....	122
I.2.	Etude EDT et UV-visible du radical cation $MPT^{+\bullet}$	123
I.3.	Etude RPE du radical cation $MPT^{+\bullet}$	125
II.	La 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine et les fonctions associées..	127
II.1.	Etude de la 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine (DAMPT)	127
II.1.1.	Etude électrochimique	127
II.1.2.	Etude EDT et UV-visible du radical cation $DAMPT^{+\bullet}$	129
II.2.	Effet d'une fonction imine $-N=C-$	130
II.3.	Effet d'une fonction amide $N-C=O$.....	132
II.3.1.	Comparaison UV-visible des radicaux cations $DMAMPT^{+\bullet}$ et $DAMPT^{+\bullet}$	133
II.3.2.	Comparaison RPE des radicaux cations $DMAMPT^{+\bullet}$ et $DAMPT^{+\bullet}$	134
III.	Fonctionnalisation via les fonctions carbonylées : les fonctions imines et esters	136
III.1.	Synthèse	136
III.2.	Caractérisation électrochimique	137
IV.	La fonction éther	141
V.	Comparaison des propriétés des composés.....	145
VI.	Conclusion	146
	Références bibliographiques.....	147

L'étude électrochimique des composés rapportés dans le chapitre précédent permet de décrire leurs comportements en oxydation et de sélectionner les futures cibles pertinentes pour un fonctionnement en batterie. Ainsi, l'objet de cette étude est de sélectionner les espèces présentant des potentiels d'oxydation compatibles avec les électrolytes utilisés en technologies lithium-ion soit des valeurs inférieures à 4,4 V vs Li/Li⁺. La plupart des molécules synthétisées précédemment ont été modifiées chimiquement avant l'étude électrochimique afin de mimer au mieux les futures fonctions au sein des polymères. L'étude qui suit a été réalisée en boîte à gants en milieu acétonitrile (ACN) avec le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) comme sel d'électrolyte à 10⁻¹ M. Les voltampérogrammes ont été réalisés sur une électrode de platine (diamètre 2 mm), une contre électrode également en platine et une référence Ag/Ag⁺ (3,548 V vs Li/Li⁺).^[1] L'étude électrochimique est couplée à une étude UV des espèces oxydées ainsi qu'une caractérisation RPE des radicaux cations formés.

Dans un premier temps, nous décrivons le comportement électrochimique de la N-méthylphénothiazine (MPT) qui sera utilisé comme élément de référence. Par la suite, l'impact de la fonctionnalisation des cycles aromatiques sera identifié en termes de variation de potentiels redox et de comportement spectroscopique.

I. La N-méthyl-phénothiazine (MPT)

Afin de pouvoir mesurer l'impact des fonctions greffées sur la MPT et avoir ainsi une référence, une analyse complète de la MPT a été conduite dans des conditions identiques à celles qui seront utilisées pour les dérivés N-méthylphénothiazines.

I.1. Etude électrochimique

I.1.1. Voltampérométrie cyclique (VC)

La signature caractéristique en VC de la N-méthylphénothiazine réside en l'observation de deux processus d'oxydation mono-électroniques successifs associés, au balayage retour, à deux processus de réduction. Les potentiels standards apparents E^{0'} des deux systèmes peuvent être estimés en effectuant la moyenne des potentiels de pic anodique (E_{pa}) et cathodique (E_{pc}) dans le cas d'un système quasi-réversible. Ainsi le potentiel apparent E^{0'}₁ (MPT) est mesuré à 0,41 V vs Ag/Ag⁺ (4,0 V vs Li/Li⁺) pour la première oxydation. Cette valeur est proche de celle reportée dans la littérature (4,03 vs Li/Li⁺).^[2] Le second potentiel apparent E^{0'}₂ (MPT) est quant à lui mesuré à 1,06 V vs Ag/Ag⁺ (4,65 V vs Li/Li⁺).

Cependant, la réversibilité d'un système est associée à plusieurs caractéristiques :

- ✚ La différence des potentiels de pic doit être proche de 59 mV. Cette valeur reste toutefois purement théorique et une valeur comprise entre 59 et 110 mV (valeur du couple redox du ferrocène Fc/Fc^+ par exemple) peut être associée à un système rapide et quasi-réversible. Nous trouvons ici des ΔE de l'ordre de 100 mV (± 16 mV) indiquant des systèmes rapides et quasi-réversibles.
- ✚ Le rapport des courants de pic anodique (i_{pa}) et cathodique (i_{pc}) doit être proche de un. Un prolongement arbitraire des courbes (**Figure 1.a**), méthode peu précise mais suffisante pour une estimation, permet dans notre cas d'estimer ce rapport proche de l'unité.
- ✚ Les valeurs d' E_{pa} et d' E_{pc} doivent être indépendantes de la vitesse de balayage. Ainsi la **Figure 1.b** permet de visualiser une quasi absence de variation (± 4 mV) des valeurs de potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage.

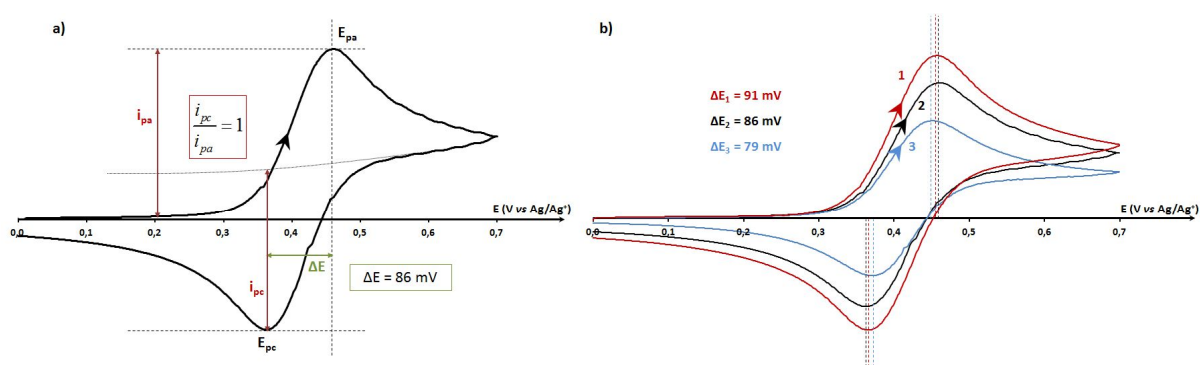


Figure 1 : a) VC du 1^{er} système redox de la MPT à 100 mV.s^{-1} et b) VC du 1^{er} système redox de la MPT à 50 mV.s^{-1} (bleu), 100 mV.s^{-1} (noir) et 150 mV.s^{-1} (rouge).

- ✚ Si la réaction est contrôlée par la diffusion, les valeurs de courant de pic doivent être proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de balayage suivant la loi de Cottrell. La proportionnalité du courant de pic anodique (**Figure 2**) avec la racine carré de la vitesse de balayage indique pour la MPT cette limitation par le transport de matière.

Equation de Cottrell :

$$i = nFAc_j^0 D_j^{1/2} \pi^{-1/2} \nu^{1/2}$$

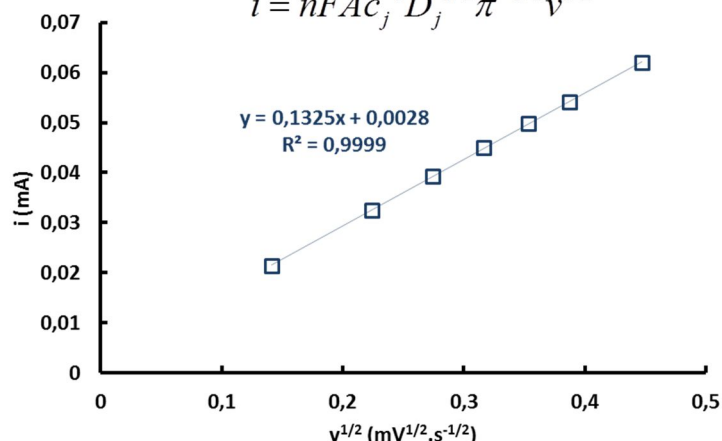


Figure 2 : Evolution du courant de pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (ν) du 1^{er} système de la MPT. n correspond au nombre d'électrons, F le nombre de Faraday (96485 C), A la surface de l'électrode (cm^2), c_j^0 la concentration initiale de l'espèce j étudiée ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), D_j le coefficient de diffusion de l'espèce j ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

La **Figure 3** représente la signature en VC de la MPT à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. La limite de stabilité des électrolytes commerciaux des batteries Li-ion, à base de carbonates, est visualisée par un trait vertical discontinu (en vert). Le second système redox de la MPT est observé en dehors de la plage de stabilité des électrolytes et n'est donc pas exploitable. Il a donc été décidé d'étudier seulement les caractéristiques du premier système. Cependant, les deux systèmes redox de la MPT répondent aux exigences formulées précédemment et sont donc considérés comme quasi-réversibles.

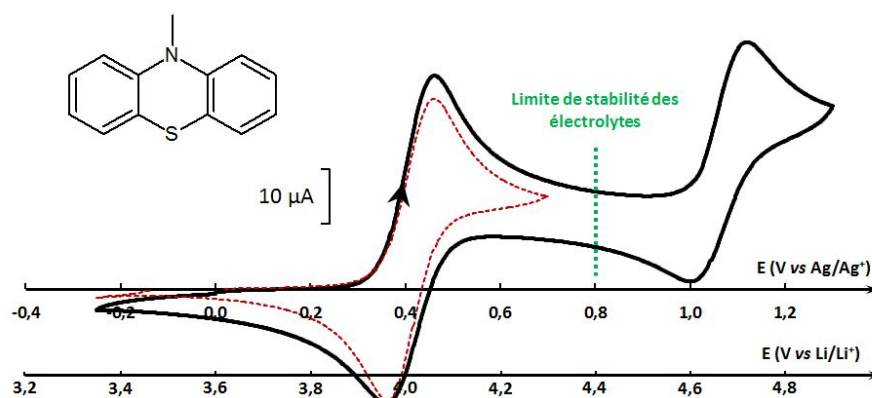


Figure 3 : VC d'une solution de MPT à $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ sur électrode de platine (diamètre 2 mm) en milieu ACN/TBAP 10^{-1} M à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ du premier système redox (tirets rouge) et des deux systèmes redox (trait plein noir)

Pour évaluer la rapidité du transfert électronique du premier système redox, le calcul de la constante cinétique de transfert électronique k^0 a été effectué.

I.1.2. Etude sur électrode tournante (EDT)

Pour calculer cette constante k^0 , la méthode de Nicholson^[3] a été utilisée. Celle-ci consiste dans un premier temps à déterminer la valeur du coefficient de diffusion D par l'intermédiaire d'une étude sur électrode tournante (EDT). Les courants stationnaires associés à la limitation du transport de matière, obtenus à différentes vitesses de rotation d'une électrode de platine pour une solution de MPT sont reportés sur la **Figure 4**. En connaissant les différents paramètres expérimentaux de l'équation de Levich, nous pouvons déterminer la valeur du coefficient de diffusion D de la MPT en déterminant la valeur de la pente de la droite $i_L = f(\omega^{1/2})$. Ainsi une valeur de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a été déterminée pour la N-méthylphénothiazine.

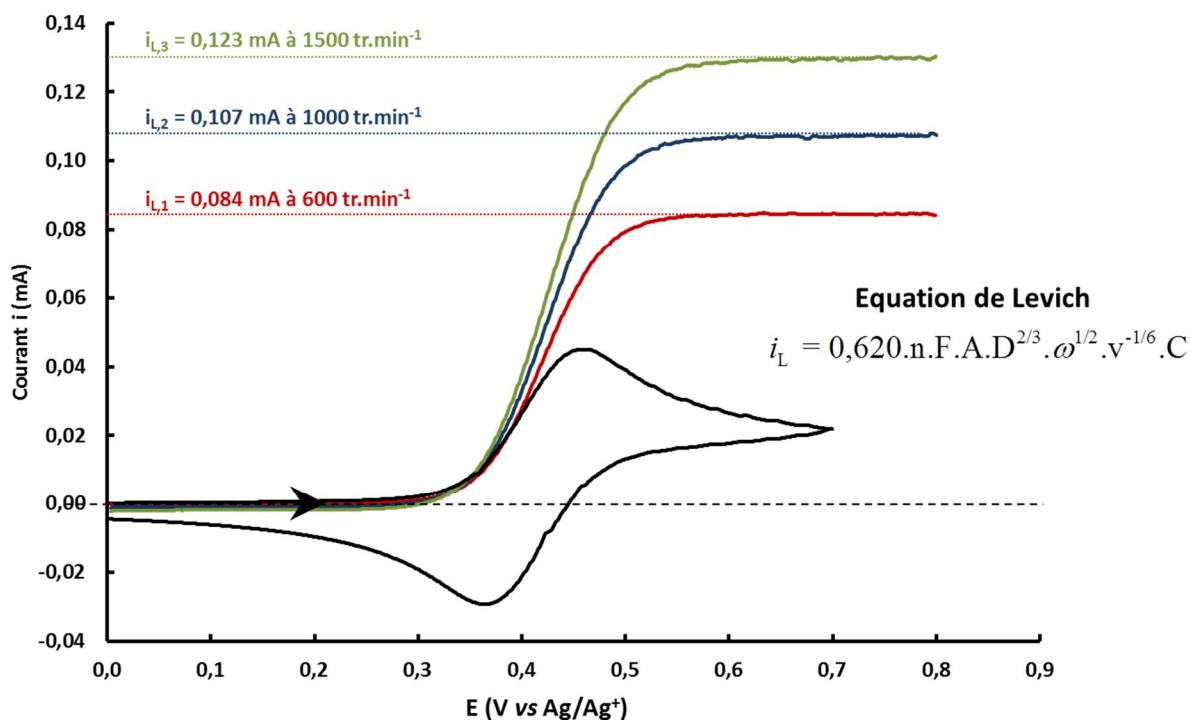


Figure 4 : VC du 1^{er} système redox de la MPT à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (courbe noire) et EDT à 600 (courbe rouge), 1000 (courbe bleue) et $1500 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ (courbe verte) à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ d'une solution de MPT à $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ sur électrode de Pt (diamètre 2 mm). Equation de Levich : ω est la vitesse de rotation angulaire de l'électrode ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$), v la viscosité cinématique de l'ACN ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Une fois cette valeur du coefficient D déterminée, la méthode décrite par Nicholson^[3] peut être appliquée. Cette méthode ne sera pas décrite en détail dans ce manuscrit mais est détaillée dans la référence mentionnée. La valeur de k^0 pour le premier système redox de la MPT est déterminée à $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$. Pour avoir un point de comparaison pertinent, la valeur de k^0 du couple Fc/Fc^+ considéré comme un système possédant une constante cinétique de transfert électronique élevée a également été calculée avec la même méthode et dans les mêmes conditions expérimentales. Nous trouvons ainsi une valeur de $k^0(\text{Fc}) = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$. Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur avec une légère supériorité pour la MPT. En conclusion, le premier système redox de la MPT est associé à une cinétique de transfert d'électron rapide.

Dans la suite, la caractérisation du radical cation de la N-méthylphénothiazine a été effectuée après électrolyse de la MPT à un potentiel, 0,6 V vs Ag/Ag^+ , où 99,9% de la quantité de matière de N-méthylphénothiazine est théoriquement oxydé en radical cation associé $\text{MPT}^{+\bullet}$.

I.2. Etude EDT et UV-visible du radical cation $\text{MPT}^{+\bullet}$

Afin de caractériser le radical cation de la MPT et ainsi d'estimer sa stabilité, une électrolyse a été menée à 0,6 V vs Ag/Ag^+ , c'est-à-dire à un potentiel où la totalité de la solution est oxydée pour former un radical cation sans s'adresser au second processus d'oxydation. L'électrolyse est menée avec une grille de Pt possédant une grande surface spécifique dans une solution de MPT à $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, l'électrolyse totale correspondant à une charge théorique d'un e^- par motif MPT (3 C). Après électrolyse complète de la solution identifiable par la mesure d'une charge d' $1,3 e^-$ échangé (valeur supérieure à 1 du fait de l'oxydation résiduelle d'eau), une mesure sur électrode tournante (**Figure 5**) est effectuée.

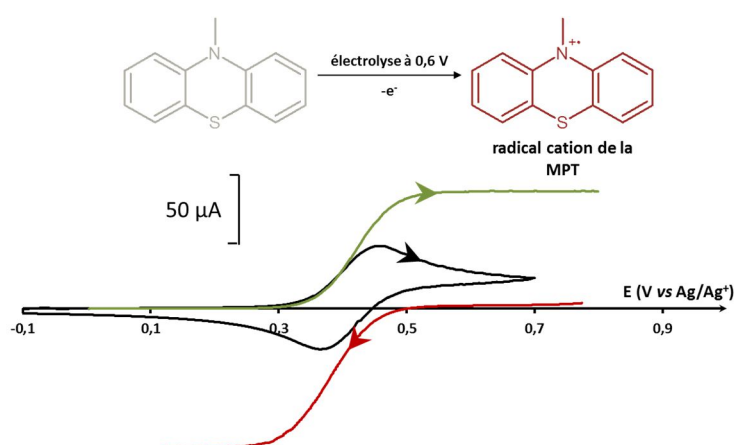


Figure 5 : VC du 1^{er} système redox de la MPT à 100 mV.s^{-1} (courbe noire) et EDT à 600 tr.min^{-1} à 5 mV.s^{-1} avant électrolyse (courbe verte) et après électrolyse (courbe rouge).

Le courant stationnaire, mesuré après électrolyse, de 0,10 mA est voisin de celui obtenu (en valeur absolue) avant électrolyse, i.e. 0,09 mA, ce qui permet d'affirmer que le radical cation possède une bonne stabilité dans le milieu d'étude, dans le temps de l'expérience d'une heure environ. De plus les deux vagues sont centrées sur les mêmes valeurs de potentiel de demi-vague signifiant qu'aucune réaction chimique couplée au transfert d'électron n'a lieu à l'échelle de temps de l'électrolyse. Après électrolyse retour de la solution à 0,2V vs Ag^+/Ag , la solution présente la même signature en EDT qu'avant électrolyse confirmant la bonne réversibilité de l'espèce étudiée.

Une caractérisation spectrale UV-visible du radical cation de la MPT a également pu être effectuée en analysant la solution électrolysée. Les spectres avant et après électrolyse (**Figure 6**) montrent une évolution notable des bandes d'absorption. La bande initiale à 307 nm s'estompe du fait de la perte d'un électron sur l'un des deux hétéroatomes du cycle central. La transition $n \rightarrow \pi^*$ est annihilée alors que plusieurs bandes d'absorption apparaissent entre 430 et 550 nm et notamment une bande très importante à 514 nm associée à une coloration rouge intense de l'espèce oxydée. Le spectre est conforme à ce que l'on trouve dans la littérature lorsque le radical cation est généré par transfert électronique photo-induit^[4] ou simplement par dissolution dans de l'acide sulfurique concentré.^[5] L'électrolyse retour permet de retrouver le spectre initial d'absorption de la MPT.

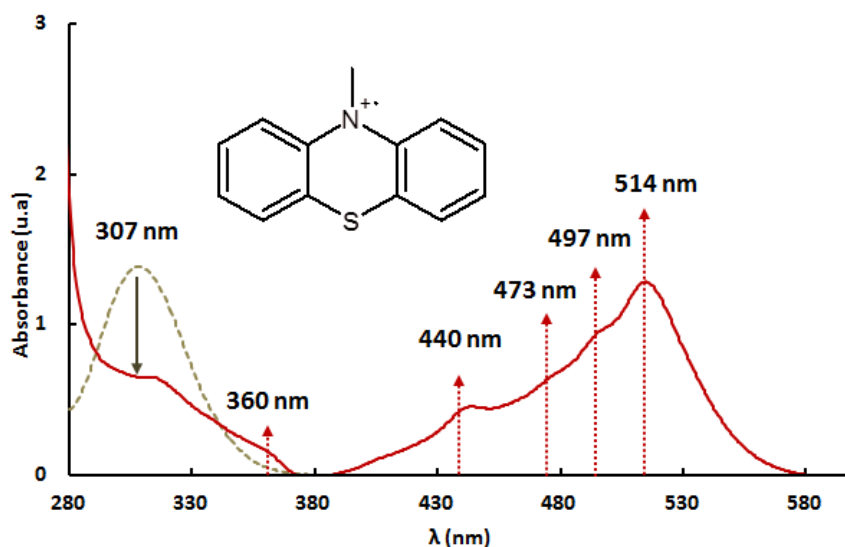


Figure 6 : Spectre UV-visible du radical cation de la MPT en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M) ($C = 2,63 \cdot 10^{-3}$ M) avant électrolyse (tiret marron claire) et après électrolyse (trait plein rouge)

1.3. Etude RPE du radical cation $MPT^{+\bullet}$

La formation du radical cation $MPT^{+\bullet}$ durant l'électrolyse de la MPT est suivie par spectroscopie de résonance paramagnétique nucléaire (RPE). Aucun signal n'est observé pour la solution avant oxydation. Après oxydation totale, un signal est observé en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M) à température ambiante (**Figure 7**). Le spectre RPE correspond aux données fournies par la littérature sur le radical cation de la MPT^[6]. Cependant, notre interprétation est quelque peu différente. En effet, il est notifié dans la littérature que les 6 bandes observées sont attribuées à l'interaction de l'électron célibataire délocalisé entre l'azote et le soufre avec les protons H_a , $H_{a'}$, H_d et $H_{d'}$. Or l'électron célibataire est presque exclusivement centré sur l'azote du fait de la présence du méthyle (*cf. chap. 1*), il interagit avec, de toute évidence, l'atome d'azote et également avec les 3 protons de la fonction méthyle plutôt qu'avec les protons de la MPT. Cette interprétation permet ainsi de simuler un spectre RPE parfaitement superposable au spectre expérimental.

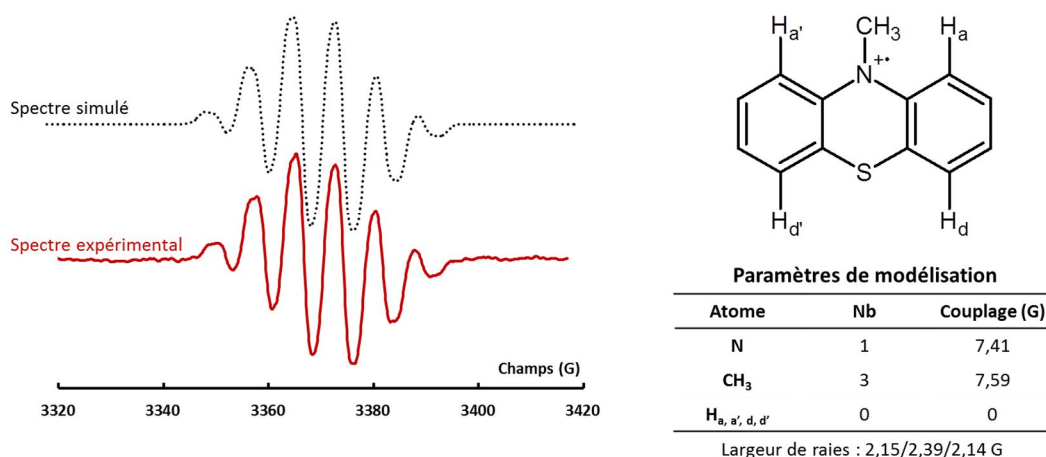


Figure 7 : Spectre RPE du radical cation de la MPT après électrolyse en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M) (courbe pleine rouge) et spectre simulé (courbe pointillée noire) ainsi que les paramètres issus de la modélisation. Atténuation : 15 dB, modulation d'amplitude : 1,3 G, $[MPT]_0 = 2,63 \cdot 10^{-3}$ M.

Cette étude complète sur la N-méthylphénothiazine nous permet d'avoir une base de comparaison solide pour les caractérisations électrochimiques et spectrales des dérivés de la N-méthylphénothiazine.

Comme détaillé ultérieurement, l'objectif de ce chapitre est centré sur l'analyse de l'influence des substituants portés par le cycle aromatique vis-à-vis des propriétés redox. Par ailleurs, ceci permettra de sélectionner les composés présentant des potentiels redox

compatibles avec la stabilité des électrolytes, une grande réversibilité des transferts d'électron et une grande stabilité dans le temps des espèces oxydées.

Nous discuterons de l'influence de groupements donneurs tels qu'apportés par des dérivés azotés (amine, imine et amide) et oxygénés (méthoxy) et de l'influence de groupements attracteurs d'électron comme dans le cas de dérivés de la fonction carbonyle afin de vérifier que ce type de fonctionnalisation n'est pas compatible avec les critères fixés (**Schéma 1**).

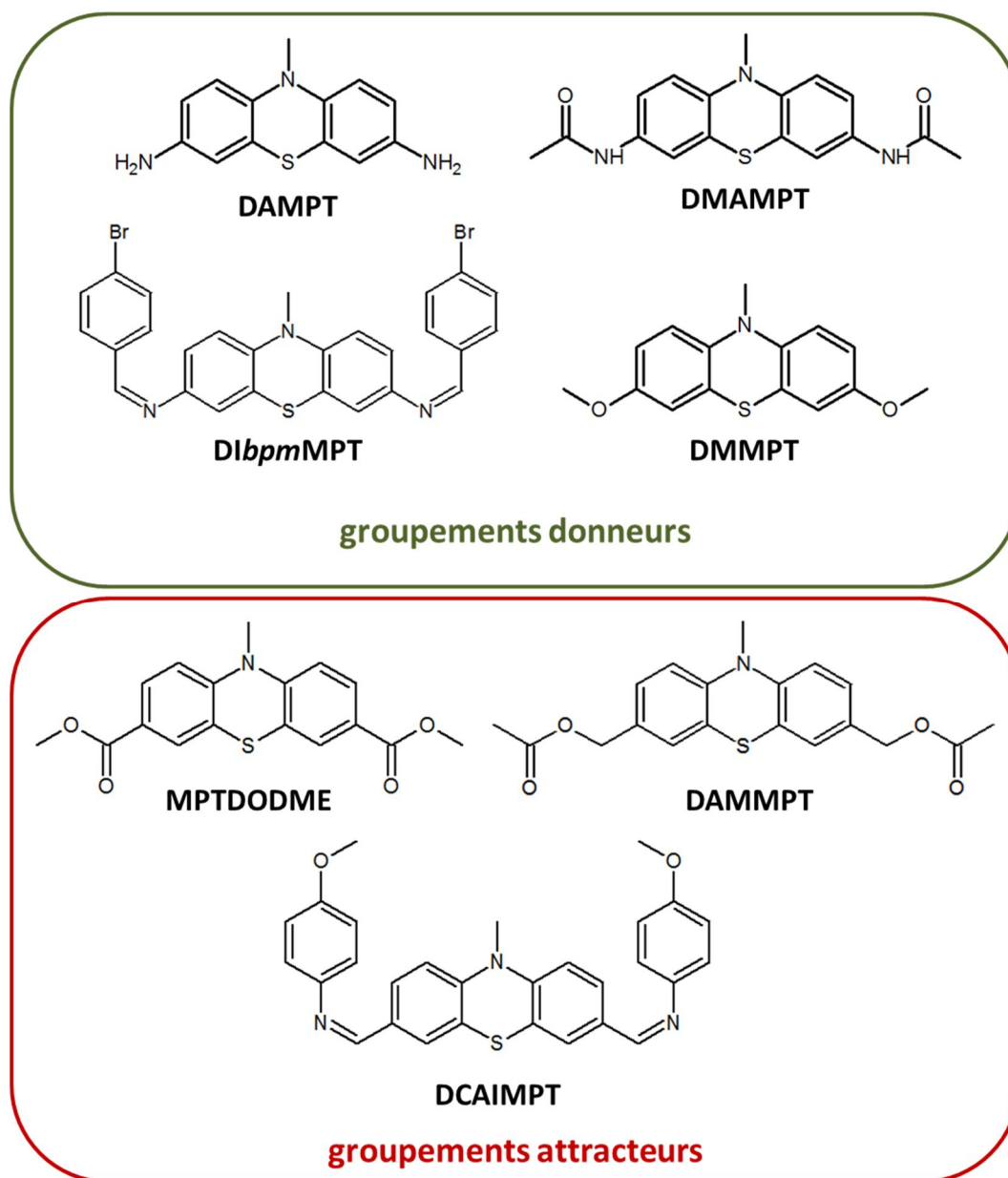


Schéma 1 : Structure des différents composés étudiés dans ce chapitre

II. La 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine et les fonctions associées

II.1. Etude de la 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine (DAMPT)

II.1.1. Etude électrochimique

La première fonction étudiée concerne le dérivé bis-amino (DAMPT). Les groupements amine, riches en électron, devraient diminuer les potentiels standards apparents permettant une exploitation du second processus redox. Le composé 3,7-diamino-N-MPT (DAMPT) a été étudié en milieu ACN/TBAP 10^{-1} M. La VC du DAMPT (**Figure 8**) montre, comparativement à MPT une diminution très importante du potentiel standard apparent $E^{\circ'}_1$ de 540 mV (3,46 V vs Li/Li⁺) et de 800 mV pour le potentiel standard apparent $E^{\circ'}_2$ (3,85 V vs Li/Li⁺).

La fonction amine permet ainsi de rendre exploitable le second système puisque son potentiel est inférieur à 4,4 V vs Li/Li⁺. Les caractérisations électrochimiques utilisées pour la MPT ont été réalisées sur les deux systèmes de la DAMPT :

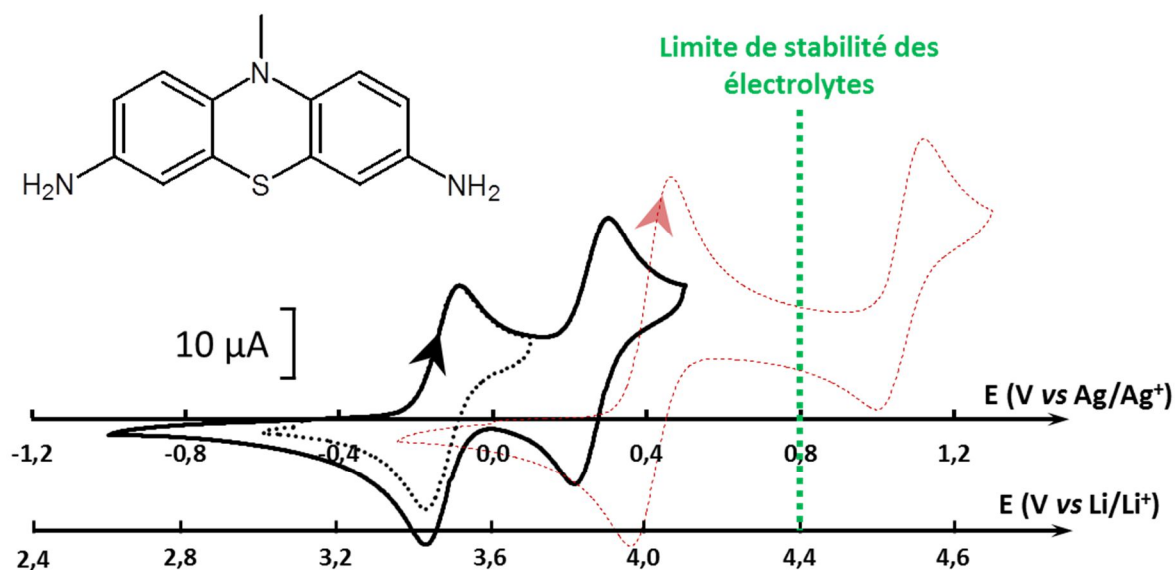


Figure 8 : VC d'une solution de DAMPT à $1,6 \cdot 10^{-3}$ M sur électrode de Pt (diamètre 2 mm) en milieu ACN/TBAP 10^{-1} M à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ du premier système redox (tirets noirs), des deux systèmes redox (trait plein noir). VC des deux systèmes redox de la MPT à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillé rouge).

Les ΔE de l'ordre de 76 mV (± 9 mV) pour le premier système redox et 77 mV (± 6 mV) pour le second confirment la rapidité et la quasi-réversibilité du système.

- Les E_{pa} et E_{pc} sont quasi invariants (± 5 mV) avec la vitesse de balayage (**Figure 9.a**).
- Les rapports des courants de pic anodique ($i_{pa1,2}$) et cathodique ($i_{pc1,2}$) (**Figure 9.b**), sont proches de 1 pour le premier système et de 0,9 pour le second système.
- La proportionnalité entre le courant de pic anodique et la racine carrée de la vitesse de balayage est bien observée.

Les deux systèmes électrochimiques de la DAMPT présentent, comme pour la N-méthylphénothiazine, un caractère quasi-réversible.

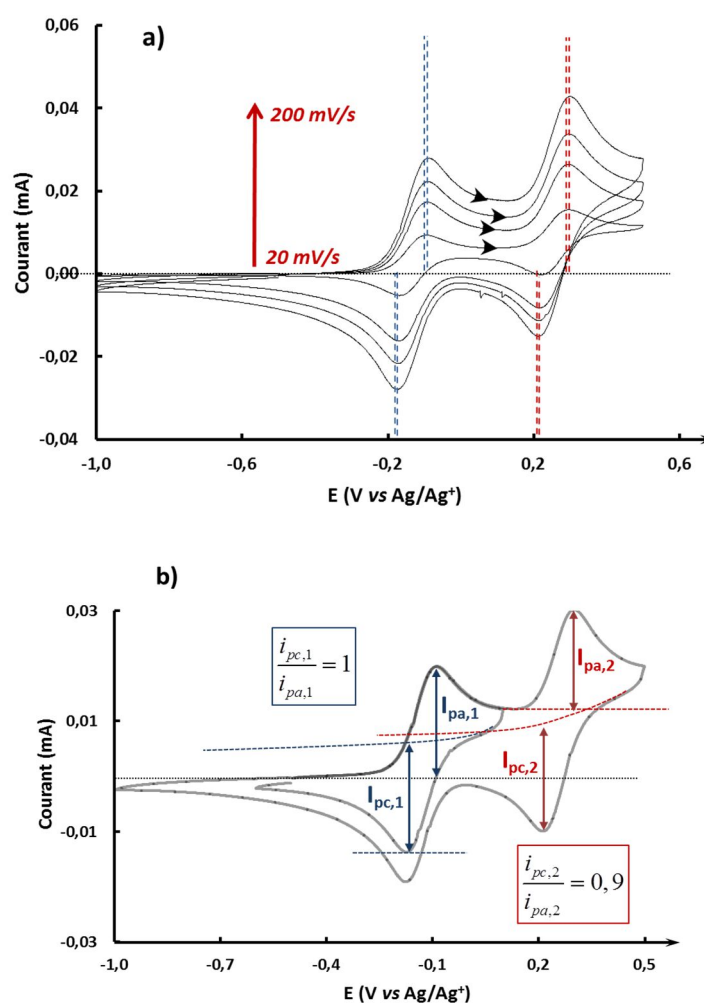


Figure 9 : **a)** VC des deux systèmes redox de la DAMPT à 25, 75, 125 et 200 $mV.s^{-1}$. **b)** VC des deux systèmes redox de la DAMPT à 100 $mV.s^{-1}$

Une constante cinétique de transfert électronique de $5,4.10^{-3} cm.s^{-1}$ a été déterminée pour le premier système par une étude sur électrode tournante. La valeur de k^0 est identique à

celle obtenue pour la MPT ($5,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). En accord avec la similitude des deux molécules, DAMPT et MPT, les coefficients de diffusion D sont quasi-équivalents avec $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement.

II.1.2. Etude EDT et UV-visible du radical cation DAMPT^{•+}

L'étude électrochimique menée sur les composés avant et après électrolyse montre la bonne stabilité du radical DAMPT^{•+} (**Figure 10**). L'électrolyse est menée à 0,07 V vs Ag/Ag⁺, potentiel auquel 99,9% de la solution est théoriquement oxydée et permet de mesurer des courants limites identiques en valeur absolue avant et après électrolyse.

Le spectre de la DAMPT en **Figure 11.a** présente une signature électronique très proche de celle de la MPT avec deux bandes d'absorption de mêmes longueurs d'onde et des coefficients d'extinction molaire équivalents. Pour la première transition autour de 250 nm, l'addition d'un groupement amine entraîne un effet légèrement bathochromique (+ 7 nm) dû à l'influence électronique de ces fonctions. Une diminution de l'intensité lumineuse, typique d'un effet hypochrome est également observée. La deuxième transition à le même comportement, l'apparition d'une bande à 349 nm est également obtenue.

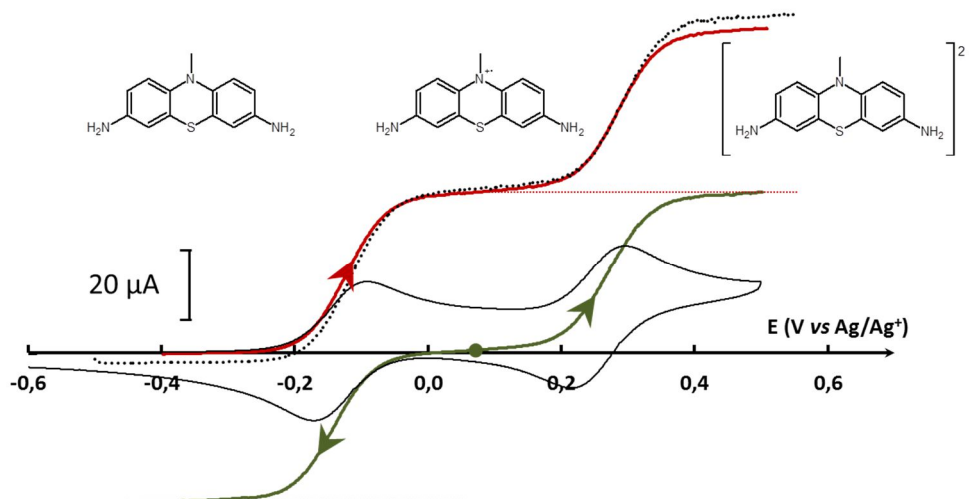


Figure 10 : VC de la DAMPT ($2,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (courbe pointillé noire) et EDT à $600 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ avant électrolyse (courbe pointillée noire), après électrolyse (courbe verte) et après électrolyse retour (courbe rouge).

La comparaison des spectres UV-visibles de la DAMPT et de la DAMPT^{•+} (**Figure 11.b**) montre un effet bathochromique important sur la bande d'absorption à 330 nm avec une augmentation de 62 nm, Deux nouvelles bandes d'absorption sont visibles à l'état oxydé à

440 nm ($\epsilon = 3300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) (identique à la forme oxydée de la MPT) et à 811 nm ($\epsilon = 17000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) donnant une coloration bleu verte intense. De plus, comme attendu, une électrolyse retour permet la régénération totale de la forme initiale de la DAMPT illustrée par l'absence de coloration de la solution finale.

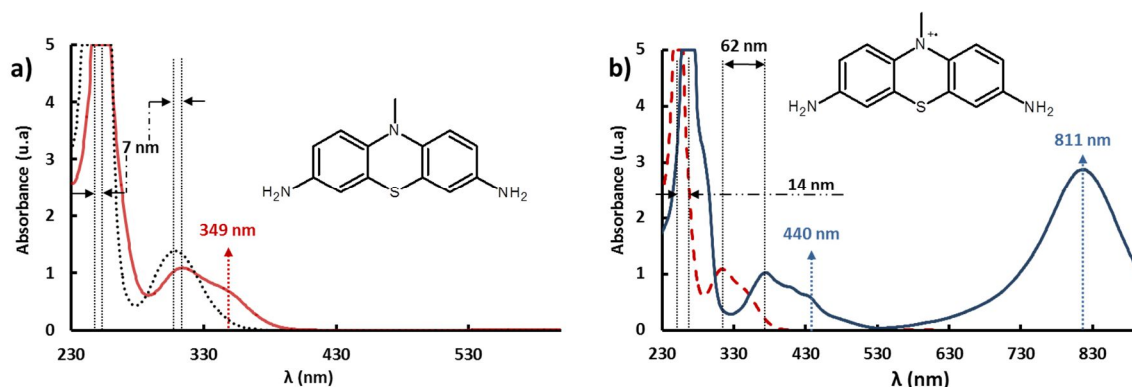


Figure 11 : **a)** Spectre UV-visible du radical cation de la MPT ($C = 2,6.10^{-3} \text{ M}$) et de la DAMPT ($1,6.10^{-3} \text{ M}$) en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M). **b)** Spectre UV-visible de la DAMPT avant électrolyse (pointillé rouge) et après électrolyse (trait plein bleu)

L'étude de la DAMPT montre qu'un polymère possédant des fonctions amines pourrait permettre d'exploiter les deux systèmes redox de la MPT et ainsi augmenter la capacité théorique des matériaux. D'autres fonctions issues du dérivé bis-amine pourraient également permettre d'atteindre notre objectif comme les fonctions imines ou amides. Le paragraphe suivant permettra de mesurer les atouts de ces deux fonctions.

II.2. Effet d'une fonction imine -N=C-

La liaison imine ($\text{C}=\text{N}$) est obtenue par condensation d'une amine et d'un aldéhyde. Afin de mimer cette fonction pouvant être utilisée pour obtenir un polymère redox, la 3,7-diimino-4-bromophényl-méthylène-N-méthylphénothiazine (D**l**bpmMPT) a été synthétisée puis caractérisée.

L'utilisation du 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine (DAMPT) et du 4-bromo-benzaldéhyde en milieu étheré à température ambiante a permis d'obtenir le D**l**bpmMPT (**Schéma 2**). La RMN ^1H permet de visualiser le proton imine à 8,40 ppm et la perte des protons de l'amine avec la disparition du pic à 5,14 ppm.

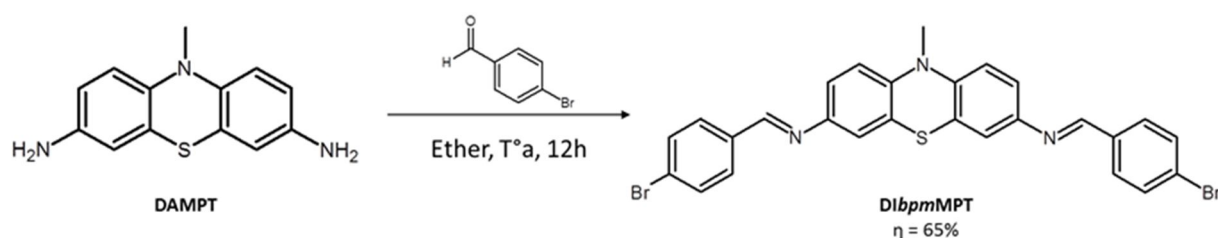


Schéma 2 : Protocole de synthèse de la 3,7-dianisidimine-N-méthylphénothiazine (DAIMPT) et de la 3,7-diimino-4-bromophényl-méthylène-N-MPT (DlbpmMPT)

La synthèse de ce composé permet ainsi d'étudier le comportement électrochimique de la phénothiazine liée à l'azote de la liaison imine. Ces informations nous permettront d'anticiper le comportement d'un polymère de type imine, où l'on va retrouver ce type de fonction et ainsi comprendre son rôle.

L'étude électrochimique de la DlbpmMPT n'a pas pu être menée dans l'acétonitrile du fait de son insolubilité. Du DMF a été ajouté au milieu pour permettre sa solubilisation.

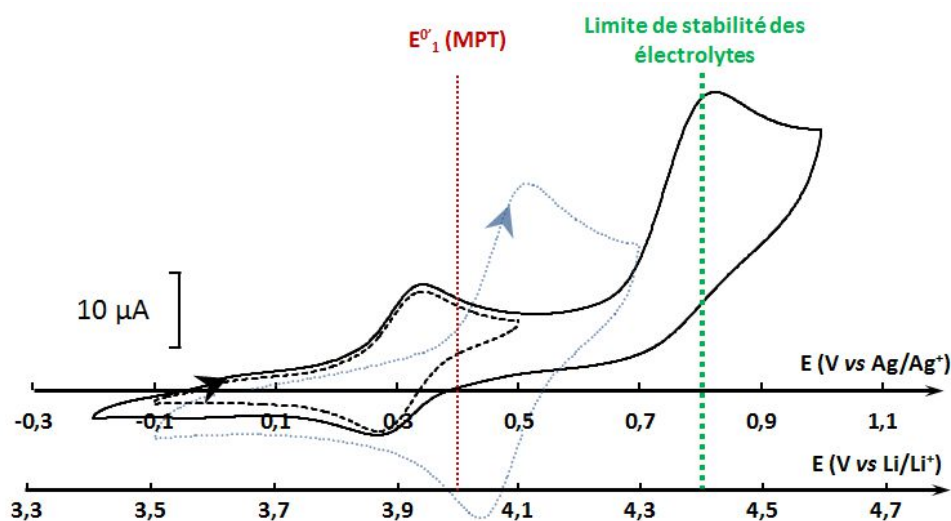


Figure 12 : VC d'une solution de DlbpmMPT à $3,1 \cdot 10^{-4}$ M sur électrode de Pt (diamètre 2 mm) en milieu ACN/DMF/TBAP 10^{-1} M à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ du premier système redox (tirets noirs) et des deux systèmes redox (trait plein noir). VC du premier système redox de la DAIMPT à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillé bleu).

La DlbpmMPT (**Figure 12**), s'oxyde à 3,9 V et 4,36 V vs Li/Li⁺, soit des diminutions de 100 mV et 300 mV pour le premier et deuxième système respectivement par rapport aux potentiels standards apparents de la MPT. Ce net décalage en potentiel peut être associé au caractère donneur par effet mésomère de la fonction imine liée par l'azote à la structure N-méthylphénothiazine. L'étude complète du premier système montre un comportement

quasi-réversible et rapide. Le deuxième processus redox est quant à lui irréversible. Ainsi, la présence de la fonction imine ne permet malheureusement pas d'obtenir un deuxième système exploitable, seule la capacité du premier système pourra être exploitée en batterie. Nous verrons par la suite que ce comportement n'est pas particulier et qu'il sera observé pour tous les dérivés présentant une fonction insaturée directement fixée sur le cycle aromatique de la *N*-méthylphénothiazine.

II.3. Effet d'une fonction amide N-C=O

Nous nous sommes également intéressés à la fonction amide, résultat de la condensation entre une amine et un acide carboxylique. La 3,7-diméthylamide-*N*-méthylphénothiazine (DMAMPT) a été obtenue, avec un très bon rendement de 90%, par condensation de la DAMPT et du chlorure d'éthanoyle en présence de triéthylamine (TEA), afin de piéger l'acide chlorhydrique formé (**Schéma 3**). La caractérisation par RMN ^1H permet de valider la structure avec un signal à 9,84 ppm caractéristique du proton amide (NH-CO) et la disparition du signal des protons de l'amine de départ à 5,14 ppm.

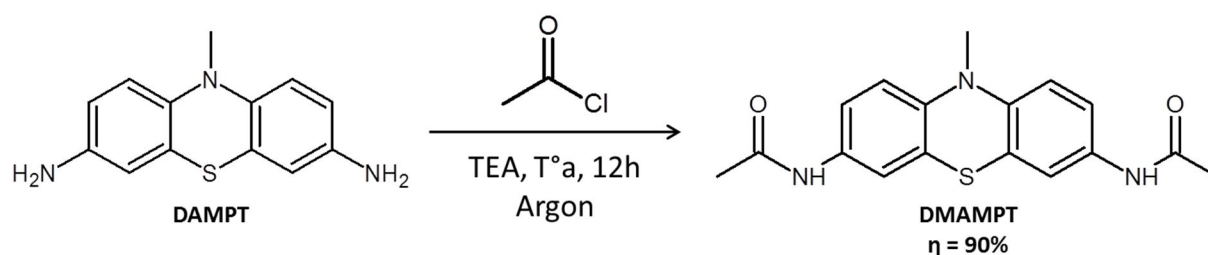


Schéma 3 : Protocole de synthèse de la 3,7-diméthylamide-*N*-méthylphénothiazine (DMAMPT)

La DMAMPT (**Figure 13**) s'oxyde à 3,83 V et 4,35 V vs Li^+/Li , soit des diminutions de 170 mV et 300 mV pour le premier et second système respectivement par rapport aux potentiels standards apparents de la MPT. Le caractère donneur d'électron de la fonction amide permet ainsi de rendre exploitable le second système. La quasi-réversibilité des deux systèmes a été démontrée par l'étude électrochimique complète avec une valeur de constante cinétique égale à $3,35 \cdot 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ pour le premier système. L'étude électrochimique menée après électrolyse complète du composé à 0,45 V vs Ag^+/Ag montre une bonne stabilité du radical cation formé (**Figure 14**).

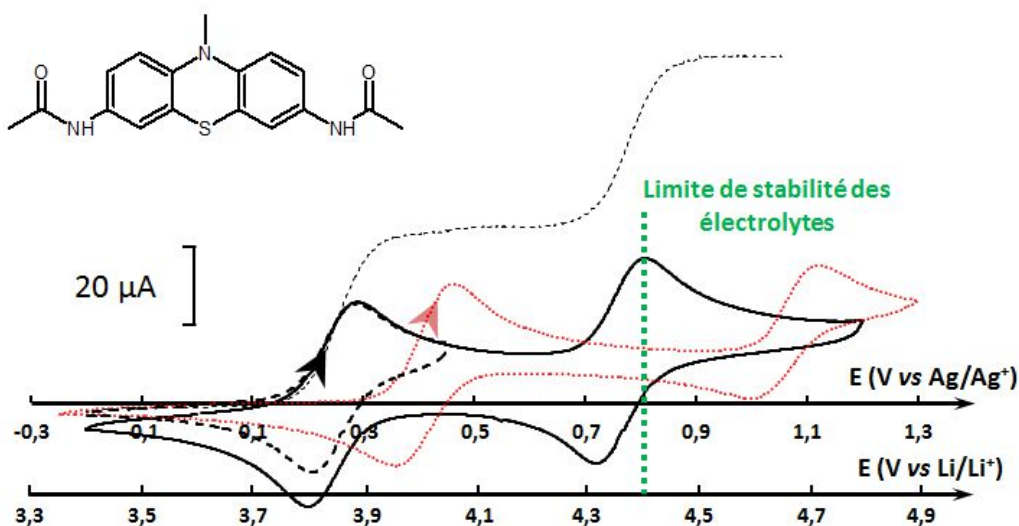


Figure 13 : VC d'une solution de DMAMPT à $1,3 \cdot 10^{-3}$ M sur électrode de Pt (diamètre 2 mm) en milieu ACN/TBAP 10^{-1} M à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ du premier système redox (tirets noirs), des deux systèmes redox (trait plein noir) et EDT à $600 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. VC des deux systèmes redox de la MPT à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillé rouge).

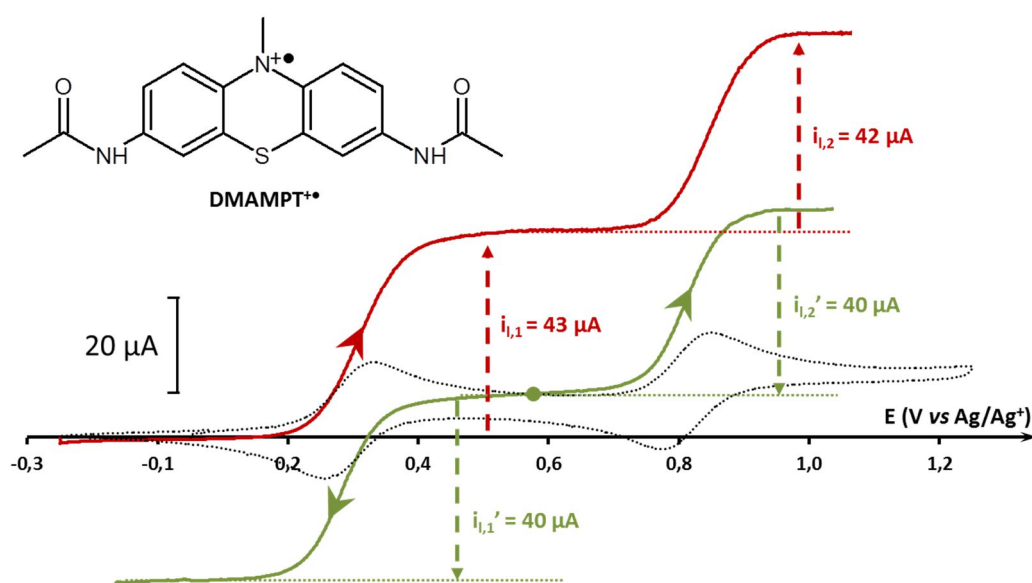


Figure 14 : VC de la DMAMPT ($1,2 \cdot 10^{-3}$ M) à $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (courbe pointillé noire) et EDT à $600 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ après électrolyse (courbe verte) et après électrolyse retour (courbe rouge).

II.3.1. Comparaison UV-visible des radicaux cations DMAMPT^{•+} et DAMPT^{•+}

Les spectres des DMAMPT et $\text{DMAMPT}^{+\bullet}$, obtenu par électrolyse (**Figure 15.a**) montrent une extinction de la bande à 313 nm du fait de la perte d'un électron. La transition $n \rightarrow \pi^*$ est annihilée alors que trois bandes principales d'absorption apparaissent à 364, 429 et 661 nm. La mesure après électrolyse retour permet de retrouver le spectre initial du DMAMPT. La fonction carbonyle de la liaison amide de la DMAMPT a un effet notable sur le spectre UV-visible avec une diminution de 150 nm de la bande la plus intense située dans le domaine du visible (661 nm contre 811 nm pour la DAMPT (**Figure 15.b**)).

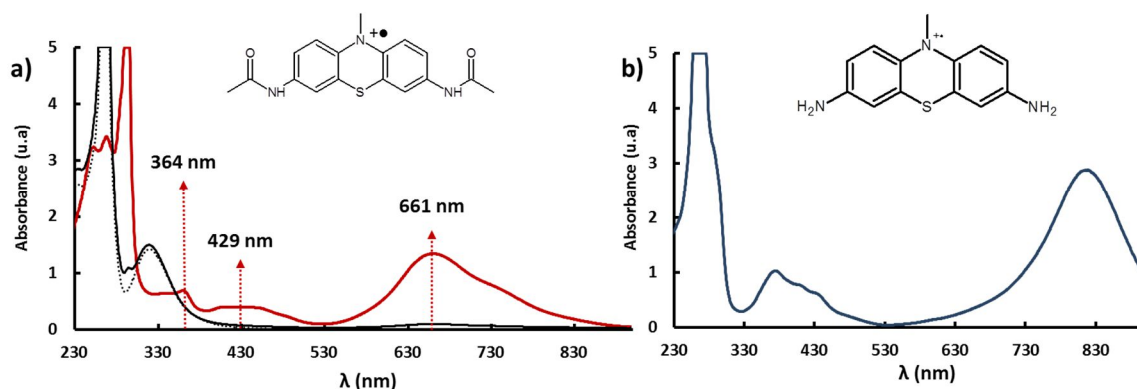


Figure 15 : **a)** Spectre UV-visible du radical cation de la DMAMPT en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M) ($C = 1,2 \cdot 10^{-3}$ M) avant électrolyse (pointillé noir), après électrolyse (trait plein rouge) et après électrolyse retour (trait plein noir) et **b)** spectre UV-visible du radical cation de la DAMPT

Le déplacement observé, à basse énergie, est moins significatif avec une valeur inférieure de 76 nm pour le $\text{DMAMPT}^{+\bullet}$ (364 nm contre 440 nm pour la DAMPT). Outre le changement de couleur, ces diminutions de longueur d'onde démontrent qu'il est plus difficile de libérer un électron en présence de la fonction amide comparativement à la fonction amine en accord avec les valeurs de potentiels et le caractère donneur plus élevé de l'amine.

II.3.2. Comparaison RPE des radicaux cations $\text{DMAMPT}^{+\bullet}$ et $\text{DAMPT}^{+\bullet}$

Le radical cation $\text{DMAMPT}^{+\bullet}$, obtenu par électrolyse de la DMAMPT a été caractérisé par RPE (**Figure 16**). On retrouve les 6 raies caractéristiques d'égales intensités de l'unité MPT mais avec un décalage laissant apparaître une enveloppe globale dû au couplage plus important de l'électron non-apparié avec les trois atomes d'azotes présents dans la molécule. Le couplage avec les protons s'en trouve alors diminué. Le spectre RPE du radical $\text{DAMPT}^{+\bullet}$ présente une complexité plus importante, l'enveloppe globale est accentuée du fait du couplage encore plus important avec les amines libres (**Figure 17**).

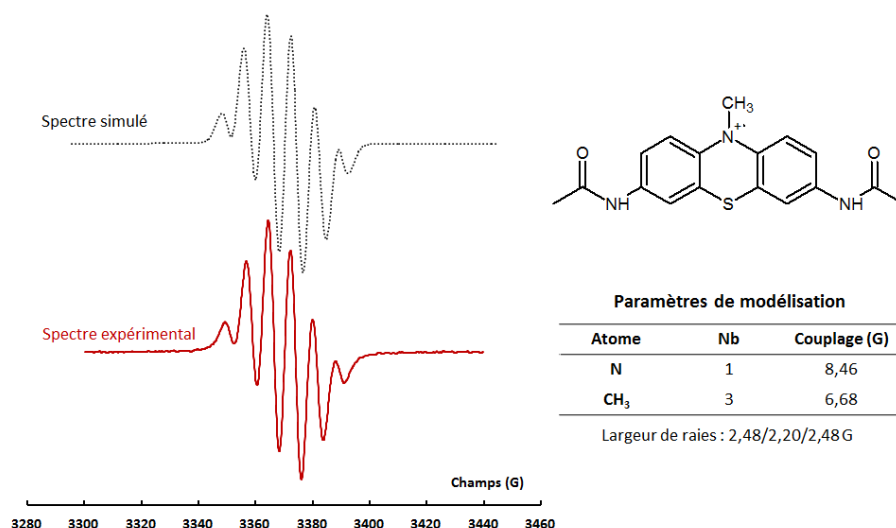


Figure 16 : Spectre RPE du radical cation de la DMAMPT après électrolyse en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M) (courbe pleine rouge) et spectre simulé (courbe pointillée noire) ainsi que les paramètres de modélisation. Atténuation : 15 dB, modulation d'amplitude : 1,3 G, $[DMAMPT]_0 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ M.

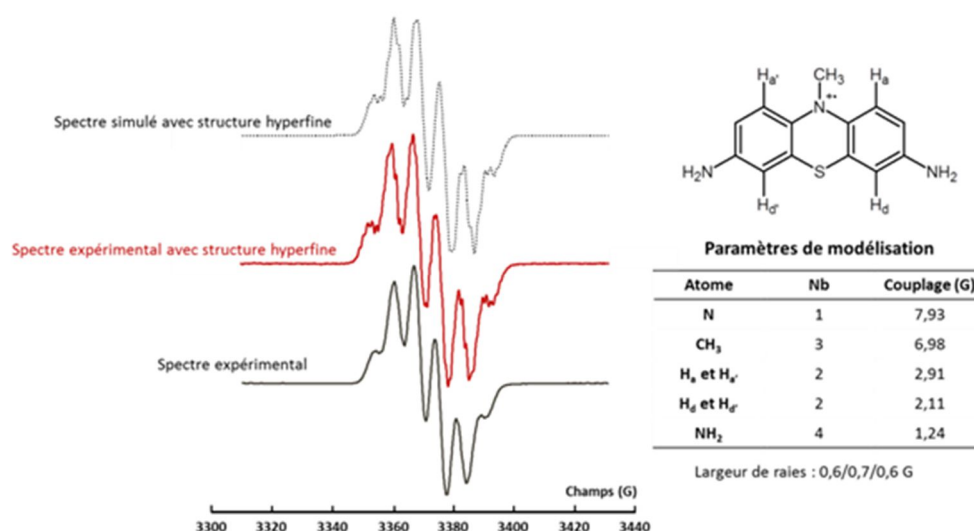


Figure 17 : Spectre RPE du radical cation de la DAMPT après électrolyse en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M) (courbe pleine noire) et avec couplage hyperfin (trait plein rouge) ainsi que le spectre simulé (courbe pointillée noire) et les paramètres de modélisation. Atténuation : 15 dB, modulation d'amplitude : 1,3 G, $[DAMPT]_0 = 2,6 \cdot 10^{-3}$ M.

Une étude plus poussée permet d'obtenir un spectre laissant apparaître des couplages hyperfins avec les protons de l'amine. D'un point de vue simulation, la prise en compte des quatre protons de l'amine et des protons H_a et H_{a'} et leur symétrique H_d et H_{d'} permet de retrouver le spectre expérimental avec la structure hyperfine. Le DAMPT^{•+} ne pourrait pas

présenter un tel couplage sans une conformation permettant une délocalisation importante de l'électron célibataire.

III. Fonctionnalisation via les fonctions carbonylées : les fonctions imines et esters

L'influence de la fonction ester sur les propriétés électrochimiques et physico-chimiques de la MPT peut être étudiée aux travers de deux composés synthétisés dans le chapitre précédent, la *N*-méthylphénothiazine-3,7-dioïque (MPTDO) et la 3,7-dihydroxyméthyl-*N*-méthylphénothiazine (DHMMPT), tandis que l'influence de la présence d'une fonction imine (DCAIMPT) peut être également examinée.

III.1. Synthèse

L'utilisation du 3,7-dicarbaldéhyde-*N*-méthylphénothiazine (DCAMPT) et de l'anisidine en présence d'éthanol à reflux (**Schéma 4**) a permis d'obtenir le DCAIMPT avec un rendement de 65%. Le produit a été caractérisé par RMN ^1H , ^{13}C et par analyse élémentaire. On observe ainsi le proton imine ($\text{CH}=\text{N}$) à 8,35 ppm et la disparition du proton aldéhyde à 9,87 ppm.

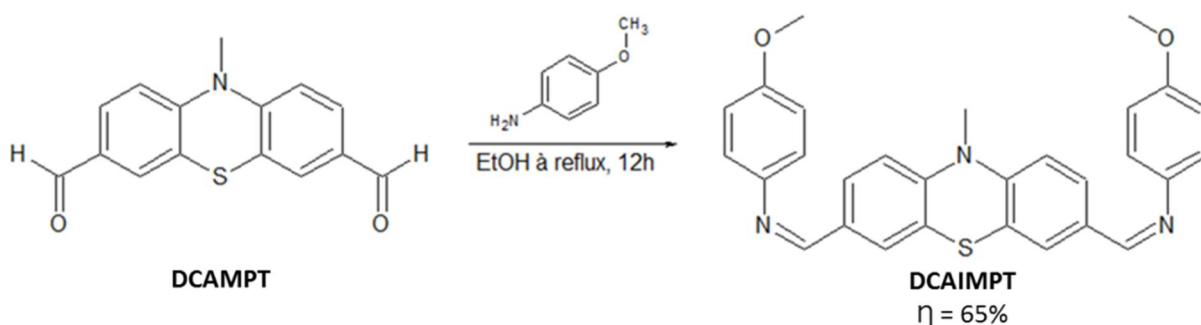


Schéma 4 : Protocole de synthèse de la 3,7-dianisidimine-*N*-méthylphénothiazine (DCAIMPT)

L'obtention de la fonction ester est réalisée à partir du dérivé *bis*-acide carboxylique en milieu alcoolique acidifié. Après quelques heures à reflux du méthanol, le produit voulu est obtenu avec un rendement supérieur à 50% (**Schéma 5**). La structure du composé est confirmée par spectroscopie RMN ^1H . Ainsi le pic correspondant au proton acide (13,36

ppm) disparaît et laisse place à un pic à 3,97 ppm correspondant aux méthyles portés par l'ester.

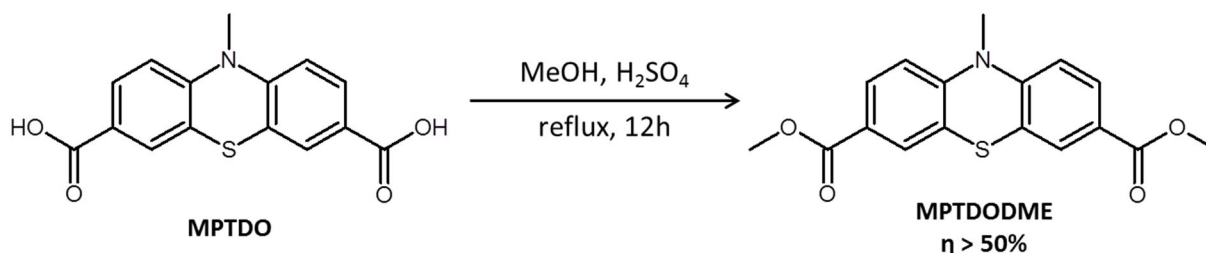


Schéma 5 : Protocole de synthèse de la *N*-méthylphénothiazine-3,7-dioïque-, diméthyle ester (MPTDODME)

On peut également obtenir cette fonction ester à partir du dérivé *bis*-alcool en milieu basique pyridine. L'addition du chlorure d'acyle est effectuée à 0°C sous atmosphère inerte. Le **Schéma 6** illustre la voie de synthèse utilisée pour obtenir finalement le 3,7-diacétyloxyméthyle-*N*-méthylphénothiazine (DAMMPT) avec un rendement supérieur à 50% également. Le produit est caractérisé par RMN ¹H permettant de visualiser la disparition du proton alcool (visible sous la forme d'un triplet à 5,09 ppm) et l'apparition de deux nouveaux singulets correspondants aux -CH₂-O- et aux -CO-CH₃ à respectivement 4,99 et 2,07 ppm et intégrant respectivement pour 4 et 6 protons.

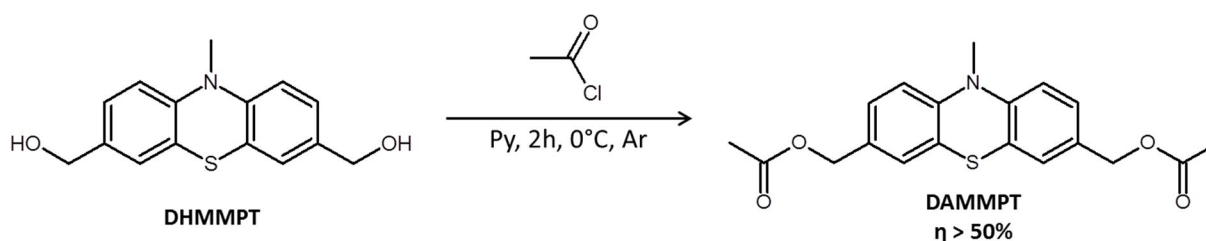


Schéma 6 : Protocole de synthèse de la 3,7-diacétyloxyméthyle-*N*-MPT (DAMMPT)

III.2. Caractérisation électrochimique

La VC de la DCAIMPT (**Figure 18**) montre une augmentation de 70 mV pour le premier système et une diminution de 110 mV pour le second par rapport à la MPT. En effet, alors que la *N*-méthylphénothiazine est caractérisée par $E^{0'}_1(\text{MPT}) = 4,0 \text{ V vs Li/Li}^+$ et $E^{0'}_2(\text{MPT}) =$

4,65 V vs Li/Li⁺, les deux oxydations successives de la DCAIMPT sont observées respectivement à 4,07 V et 4,54 V vs Li/Li⁺. L'évolution en potentiel du premier système est en accord avec l'effet attracteur de la fonction imine, sur la MPT, lorsqu'elle est liée par le carbone.

L'étude du premier système a montré que la DAIMPT a un comportement quasi-réversible et rapide avec des potentiels de pic indépendants de la vitesse de balayage (± 4 mV), un ΔE de faible amplitude (≈ 65 mV) et invariant avec la vitesse de balayage et un rapport des courants de pic proche de 1 donc potentiellement exploitable. Le second système présente une irréversibilité, sans doute liée à une réaction chimique couplée à la réaction électrochimique, expliquant un potentiel plus faible pour le second système que celui obtenu pour la MPT (4,54 V vs Li/Li⁺ contre 4,65 V vs Li/Li⁺) rendant ce type de composé peu intéressant pour une application en batterie.

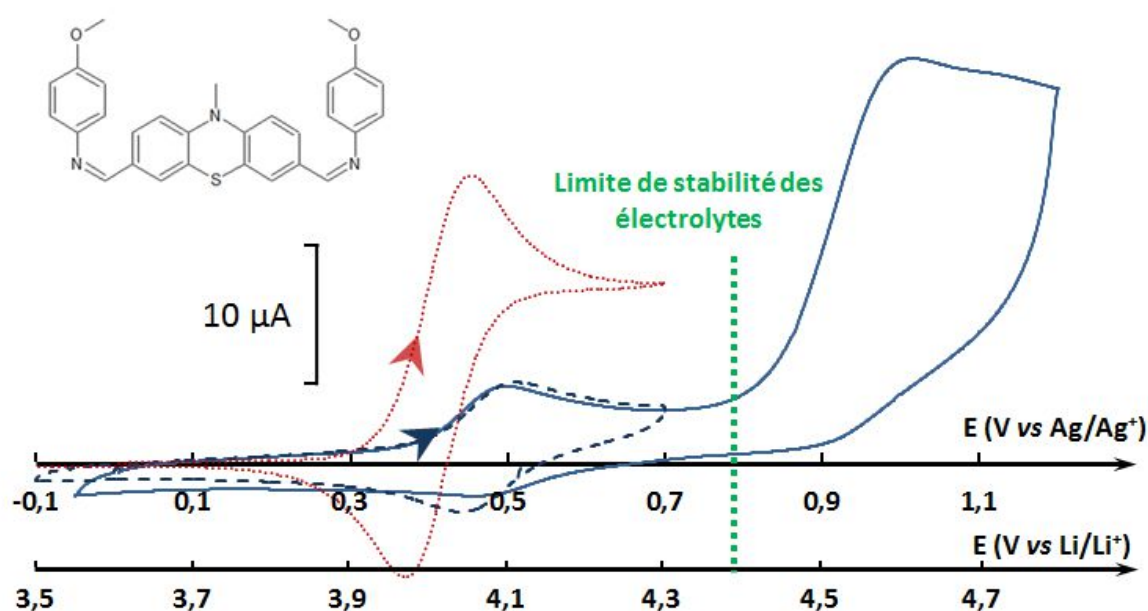


Figure 18 : VC d'une solution de DCAIMPT à $6,05 \cdot 10^{-4}$ M sur électrode de Pt (diamètre 2 mm) en milieu ACN/DMF/TBAP 10^{-1} M à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ du premier système redox (tirets bleus) et des deux systèmes redox (trait plein bleu). VC du premier système redox de la MPT à $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillé rouge)

La MPTDODME présente, du fait du caractère attracteur de la fonction carbonyle directement liée à la structure MPT, des valeurs de potentiels très élevées ($E^{0'}_1 = 5,12$ V et $E^{0'}_2 = 5,68$ V vs Li/Li⁺) (**Figure 19**) et incompatible avec les électrolytes des batteries lithium-ion. De plus, le système montre une irréversibilité importante.

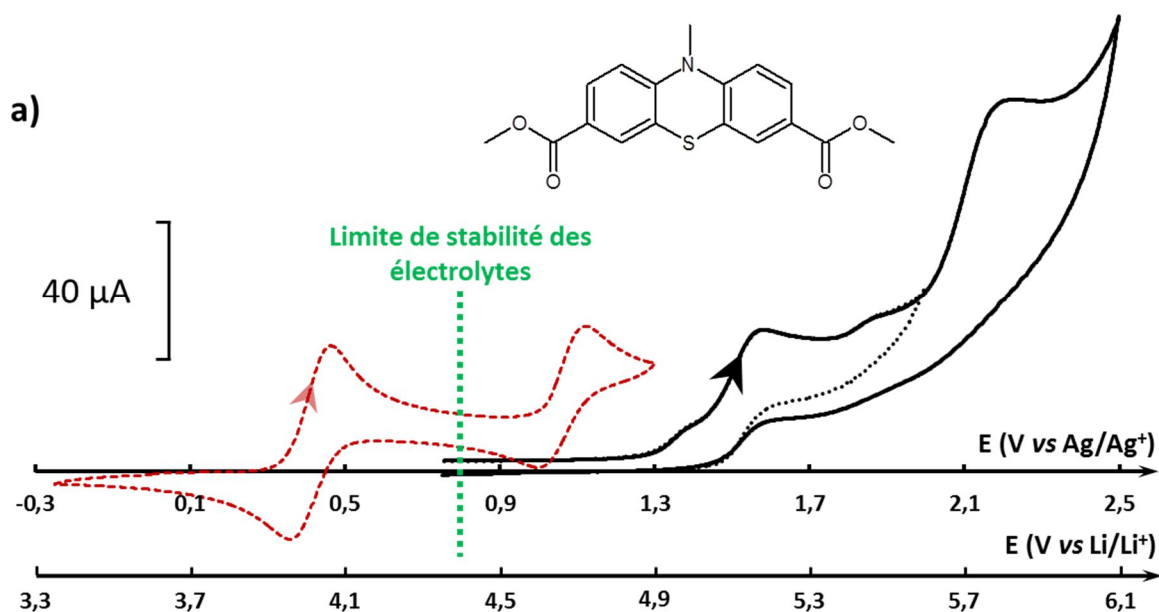


Figure 19 : VC d'une solution de MPTDODME à $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ sur électrode de Pt (diamètre 2 mm) en milieu ACN/TBAP 10^{-1} M à 100 mV.s^{-1} du premier système redox (pointillés noirs), des deux systèmes redox (trait plein noir). VC des deux systèmes redox de la MPT à 100 mV.s^{-1} (tirets rouges).

L'incorporation d'une fonction CH_2 entre la structure de la MPT et l'ester dans la DAMMPT permet d'écranter le caractère attracteur du carbonyle en bloquant la conjugaison, ce qui se traduit par une nette diminution des potentiels par rapport à ceux de la MPTDODME, avec 4,0 V vs Li/Li⁺ et 4,61 V vs Li/Li⁺ respectivement pour les deux systèmes redox. On retrouve les potentiels de la MPT, le faible caractère inductif donneur du CH_2 ne permet pas d'avoir un effet observable sur le potentiel du premier système. L'analyse sur électrode tournante permet de montrer la quasi-réversibilité des systèmes redox.

Cependant, si l'on augmente la fenêtre de potentiel, un troisième système redox est détecté juste après le second (**Figure 20.a**). Selon la vitesse de balayage, on remarque que l'amplitude relative de ces deux derniers varie (**Figure 20.b**). En effet, la contribution de ce troisième système augmente à faible vitesse de balayage. Ceci montre que le transfert d'électron est couplé à une réaction chimique diminuant par la même occasion la stabilité du di-radical cation. En effet, à 20 mV.s^{-1} , la signature caractéristique de la réduction du di-radical cation a pratiquement disparue.

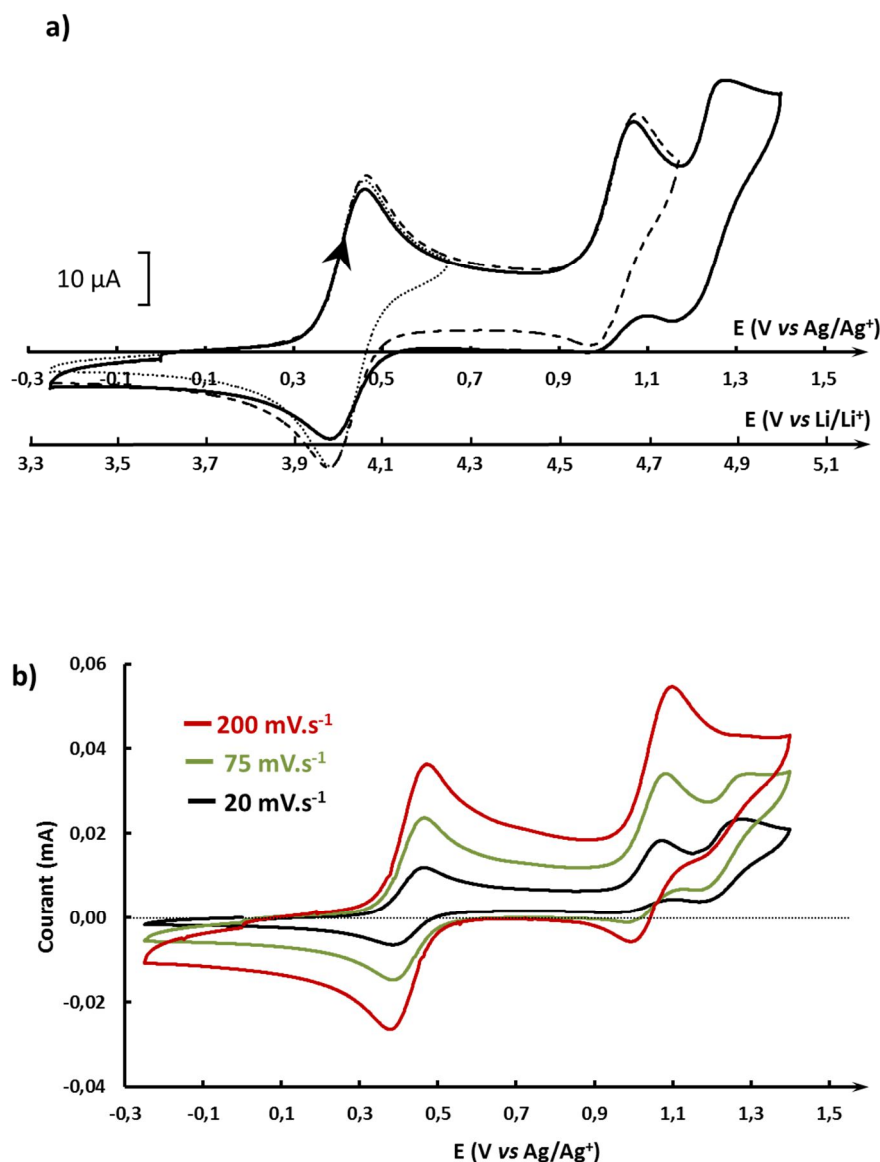


Figure 20 : **a)** VC d'une solution de DAMMPT à $1,4 \cdot 10^{-3}$ M sur électrode de Pt (diamètre 2 mm) en milieu ACN/TBAP 10^{-1} M à 100 mV.s^{-1} du premier système redox (pointillés noirs), des deux systèmes redox (tirets noirs) et des trois systèmes (trait plein noir). **b)** VC de la DAMMPT à 20 mV.s^{-1} (en noir) ; à 75 mV.s^{-1} (en vert) et à 200 mV.s^{-1} (en rouge) sur électrode de platine (diamètre 2 mm)

Compte tenu de la similitude de potentiel de la DAMMPT et de la MPT, et d'un comportement électrochimique qui conduit à une moindre stabilité de l'espèce oxydée à deux électrons, ce type de fonctionnalisation ne devrait pas conduire à des matériaux d'électrode présentant des capacités élevées. Nous avons toutefois vérifié la stabilité du radical cation. Ceci a été effectué comme précédemment par analyse physico-chimique d'une solution de DAMMPT préalablement électrolysée à $0,7 \text{ V vs Ag/Ag}^+$.

Les spectres UV-visible avant et après électrolyse sont donnés dans la **Figure 21.a**. La DAMMPT présente un spectre classique des dérivés de MPT avec deux bandes principales

d'absorption à 258 nm ($\epsilon = 61600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 312 nm ($\epsilon = 7300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Après oxydation sont visibles deux nouvelles bandes d'absorption à 455 nm et 532 nm (responsables de la coloration de l'espèce oxydée), valeurs très proches de celle mesurées pour la MPT.

L'analyse RPE confirme cette délocalisation de l'électron non apparié puisque l'on observe en **Figure 21.b** de nombreux couplages hyperfins. L'électron est en effet couplé avec les protons H_a et $H_{a'}$ qui sont les protons le plus proche de lui mais également avec les protons H_d et $H_{d'}$ proches du soufre. Ces paramètres permettent de simuler un spectre recouvrant parfaitement le spectre expérimental.

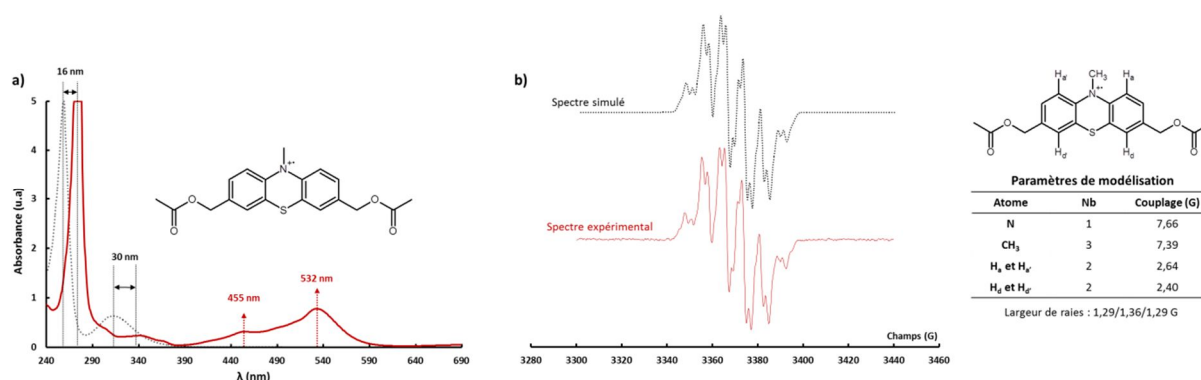


Figure 21 : **a)** Spectre UV-visible de la DAMMPT (tirets noirs) et de son radical cation (trait plein rouge) ($C = 8,6.10^{-4} \text{ M}$) en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M). **b)** Spectre RPE du DAMMPT^{•+} après électrolyse en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M) (courbe pleine rouge) et spectre simulé (courbe pointillée noire) ainsi que les paramètres de modélisation. Atténuation : 15 dB, modulation d'amplitude : 1,3 G, $[\text{DAMMPT}]_0 = 8,6.10^{-4} \text{ M}$.

IV. La fonction éther

La fonction éther, de par son caractère donneur d'électron est une cible intéressante. Afin de mimer la fonction éther le plus simplement possible, l'iodure de méthyle est choisi comme halogénure d'alcane. La synthèse est menée en milieu polaire aprotique et basique, par l'intermédiaire du diméthylsulfoxyde (DMSO), afin de faciliter la déprotonation du 3,7-diphénol-N-méthylphénothiazine (DPMPT). La méthylation est effective en 4h et permet ainsi de récupérer le produit voulu, la 3,7-diméthoxy-N-MPT (DMMPT), avec un excellent rendement ($\eta = 98\%$) (**Schéma 7**). La DMMPT est caractérisée par RMN ^1H et permet de visualiser la disparition du proton phénol à 9,10 ppm tout en observant l'apparition d'un singulet à 3,7 ppm caractéristique des fonctions méthoxy et intégrant pour 6 protons.

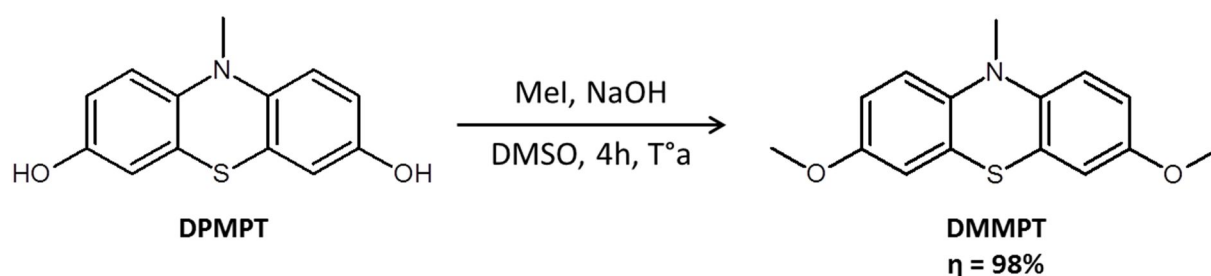


Schéma 7 : Protocole de synthèse du 3,7-diméthoxy-N-MPT (DMMPT)

Comme attendu, l'introduction de la fonction éther permet de diminuer les potentiels des deux couples redox, avec des valeurs de 3,77 V et 4,33 V vs Li/Li⁺ respectivement (**Figure 22**). Les valeurs de ΔE , leur évolution avec la vitesse de balayage, l'évolution des potentiels de pic avec la vitesse de balayage et le rapport des courants des pics anodiques et cathodiques confirment la quasi-réversibilité des deux systèmes. L'étude sur électrode tournante a permis de déterminer un coefficient de diffusion de $D_1 = 9,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la DMMPT, légèrement inférieur à ce qui a été obtenu pour la MPT et une constante cinétique pour le premier système de $k_1^0 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, supérieure à celle obtenue pour la MPT, illustrant la rapidité du transfert électronique. L'électrolyse a également confirmé la stabilité du radical cation formé.

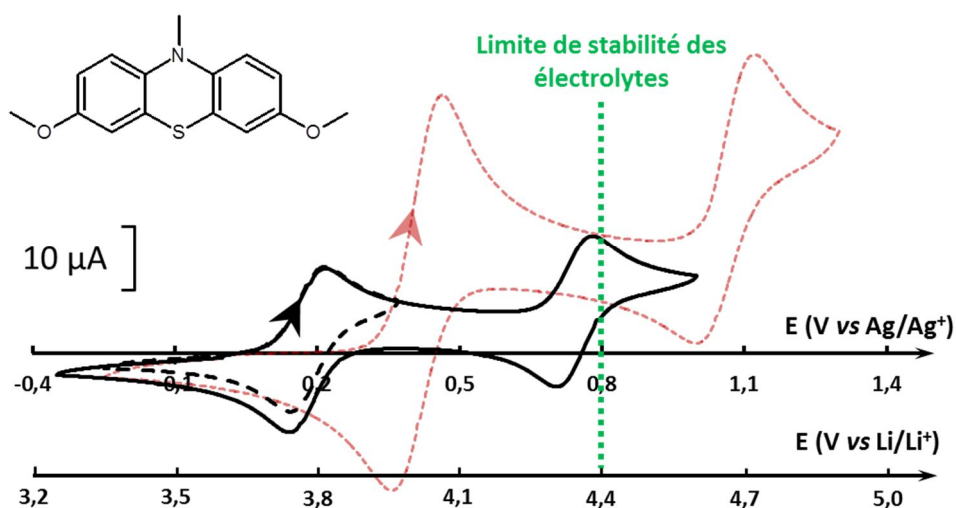


Figure 22 : VC d'une solution de DMMPT à $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ sur électrode de Pt (diamètre 2 mm) en milieu ACN/TBAP 10^{-1} M à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ du premier système redox (pointillés noirs), des deux systèmes redox (trait plein noir). VC des deux systèmes redox de la MPT à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (tirets rouges).

La **Figure 23** illustre cette stabilité. Les courants limites mesurés avant et après électrolyse sont de même amplitude. De plus, l'électrolyse retour effectuée à $-0,25 \text{ V vs Ag/Ag}^+$ permet de retrouver le signal EDT mesuré avant électrolyse et donc de confirmer sur des temps plus

longs (de l'ordre de l'heure) la grande stabilité chimique du radical cation et de vérifier qu'aucune réaction chimique n'est couplée au transfert d'électron.

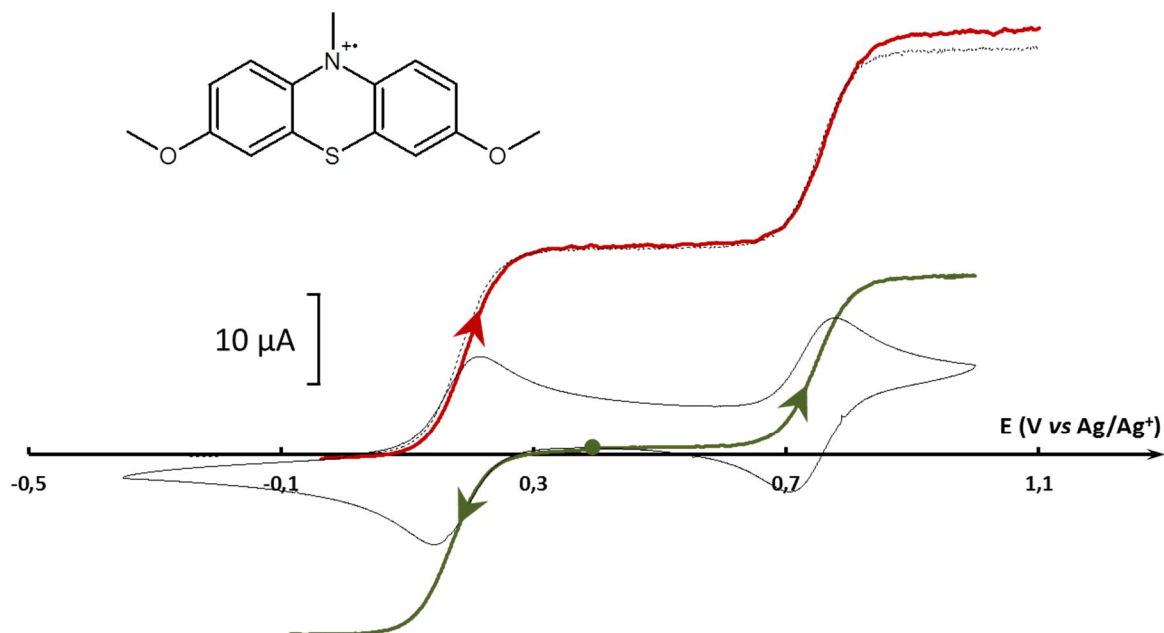


Figure 23 : VC de la DMMPT ($1,3 \cdot 10^{-3}$ M) à 100 mV.s^{-1} (courbe noire) et EDT à 600 tr.min^{-1} à 5 mV.s^{-1} avant électrolyse (courbe pointillée noire), après électrolyse (courbe verte) et après électrolyse retour (courbe rouge).

D'un point de vue spectroscopie UV-visible, le spectre (**Figure 24**) montre une similarité avec les différents dérivés de la MPT et présente donc deux bandes d'absorption principales à 253 nm ($\epsilon = 21210 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et 310 nm ($\epsilon = 4820 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). L'électrolyse exhaustive à 0,3 V vs Ag/Ag⁺ conduit à l'apparition d'une coloration cyan caractérisée notamment par l'observation d'une bande à 620 nm. Comme attendu, une électrolyse retour restitue la forme initiale de DMMPT.

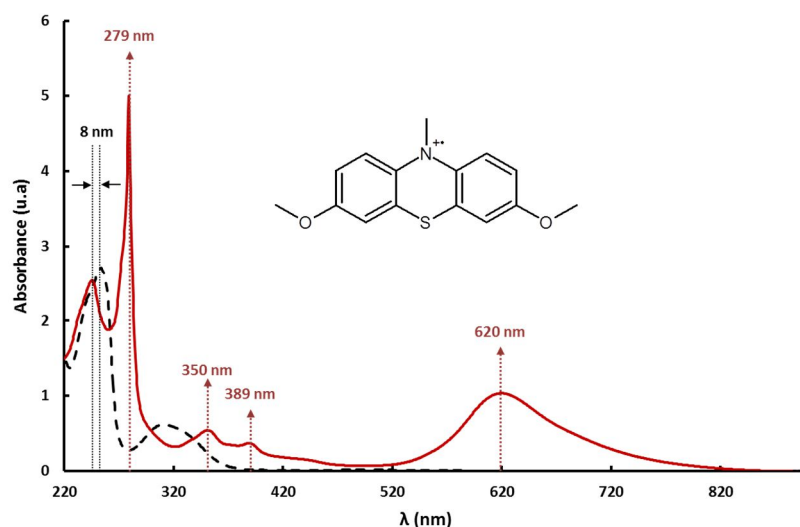


Figure 24 : Spectres UV-visible de la DMMPT (tirets noirs) et de son radical cation (trait plein rouge) ($C = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M).

La formation du radical cation $\text{DMMPT}^{+\bullet}$ durant l'électrolyse de la DMMPT est suivie par spectroscopie de résonance paramagnétique nucléaire (RPE). Aucun signal n'est observé pour la solution avant oxydation. Après oxydation totale, un signal est observé en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M) à température ambiante (**Figure 25**). On retrouve ainsi les 6 raies caractéristiques de la MPT permettant d'affirmer que l'électron célibataire ne présente pas de délocalisation importante probablement dû à une conformation empêchant cette délocalisation. Les paramètres de modélisation permettent de simuler un spectre recoupant parfaitement le spectre expérimental et donc de valider les couplages électroniques envisagés.

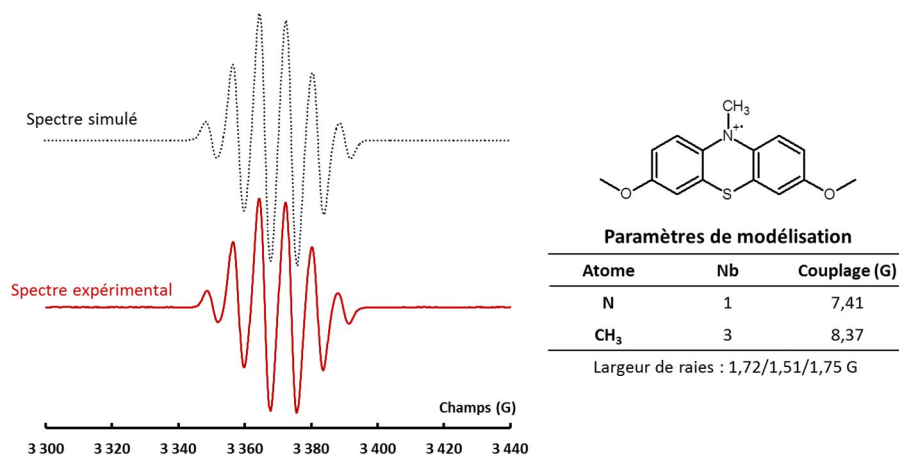


Figure 25 : Spectre RPE du $\text{DMMPT}^{+\bullet}$ après électrolyse en milieu ACN/TBAP (10^{-1} M) (courbe pleine rouge) et spectre simulé (courbe pointillée noire) ainsi que les paramètres de modélisation. Atténuation : 15 dB, modulation d'amplitude : 1,3 G, $[\text{DMMPT}]_0 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

V. Comparaison des propriétés des composés

Les potentiels standards apparents du premier système des composés présentant une réversibilité pour les deux systèmes redox successifs ont été reportés en fonction des constantes de Hammett (**Figure 26**). La relation de Hammett est associée à l'hypothèse que l'enthalpie libre d'une réaction est fonction de seulement deux paramètres, l'un caractéristique de la réaction et l'autre du substituant. Cette relation a été mise en œuvre au travers de l'étude de la réaction acido-basique de l'acide benzoïque, et a permis de définir les constantes de Hammett, quantifiant l'influence du caractère donneur ou attracteur du substituant sur le pKa de l'acide. Un groupement attracteur induit une valeur positive de la constante en augmentant le caractère acide, par stabilisation de sa base conjuguée, un groupement donneur va quant à lui donner des valeurs négatives.

Nous avons reporté sur la **Figure 26** l'évolution des différences de potentiel ($E_{1, \text{composé}}^{0'} - E_{1, \text{MPT}}^{0'}$) des premiers systèmes pour les différents composés étudiés en fonction des constantes de Hammett, σ_p .^[7] Ces valeurs de σ_p prennent en compte les effets inductifs et mésomères des substituants. On observe une relative bonne corrélation entre les valeurs de $E^{0'}$ et ces constantes de Hammett, pour les composés ayant un substituant donneur d'électron, montrant que le transfert d'électron obéit à un processus thermodynamique et est donc modulé par les effets inductifs et mésomères du substituant. En revanche cette corrélation n'est pas observée pour la MPTDODME. Cet écart de comportement est probablement dû à l'influence de la réaction chimique couplée au transfert.

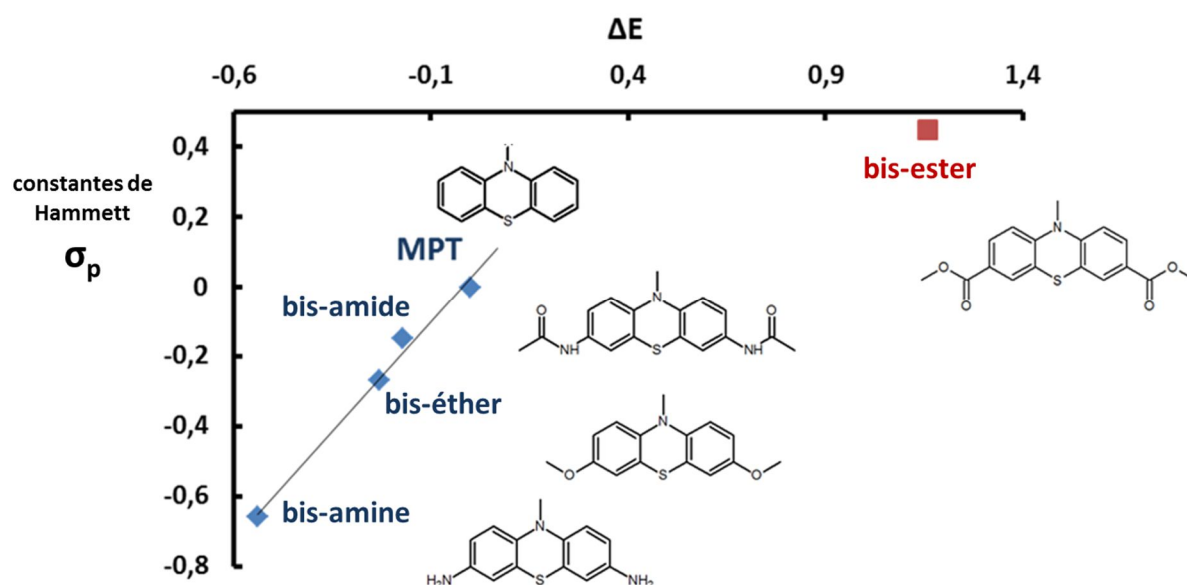


Figure 26 : Evolution de la différence de potentiels ΔE de la MPT, de la DAMPT, de la DMAMPT, de la DMMPT et de la MPTDODME avec les constantes de Hammett associées.

Une même conclusion peut être tirée d'un point de vue spectroscopique (UV-visible) en examinant la valeur de longueur d'onde d'absorption dans le domaine du visible du radical électro-généré (**Tableau 1**).

composés	substituants	λ (nm)
MPT ^{•+}	-H	514
DMMPT ^{•+}	-O-CH ₃	620
DMAMPT ^{•+}	NH-CO-CH ₃	661
DAMPT ^{•+}	-NH ₂	811

Tableau 1 : Valeurs de longueur d'onde d'absorption dans le domaine du visible des radicaux cations électro-générés.

Ainsi on peut remarquer que pour le substituant à effet inductif et mésomère donneur d'électron le plus fort (la fonction amine NH₂), la bande d'absorption du radical est détectée à une très grande longueur d'onde tandis que si cet effet est moindre, un effet hypsochrome est observé se traduisant par une baisse de la longueur d'onde d'absorption.

VI. Conclusion

Cette étude a permis de sélectionner de nombreux modes de fonctionnalisation autorisant l'exploitation d'un matériau à « deux électrons » et donc ouvrant à l'utilisation de nombreux polymères se distinguant par la nature des fonctions reliant les unités phénothiazines entre elles. Par ailleurs, la très bonne corrélation entre les propriétés redox et les constantes de Hammett de groupements donneurs d'électron, permet de mieux identifier la nature de la fonctionnalisation la plus appropriée pour obtenir un polymère redox performant.

Il faut également noter que les constantes cinétiques de transfert d'électron sont la plupart du temps très élevées (et supérieure à celle caractéristique du système ferrocène/férricinium). Ce résultat est prometteur puisqu'il laisse augurer l'utilisation de nos matériaux, en batterie, à de fortes vitesses de charge. Dans la suite de ce manuscrit, les polymères dérivés de MPT contenant les fonctions décrites dans ce chapitre ont été étudiés en cellule lithium ion.

Références bibliographiques

- [1] V. Pavlishchuk, A. Addison, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, 298, 97–102.
- [2] C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A288–A294.
- [3] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1351–1355.
- [4] Y. Moroi, A. M. Braun, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 567–572.
- [5] E. R. Biehl, H. Chiou, J. Keepers, S. Kennard, P. C. Reeves, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, 397–399.
- [6] S. Sumalekshmy, K. R. Gopidas, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 413, 294–299.
- [7] D. H. McDaniel, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 420–427.

CHAPITRE IV

ANALYSE ELECTROCHIMIQUE DES POLY(*N*- METHYLPHENOTHIAZINE)

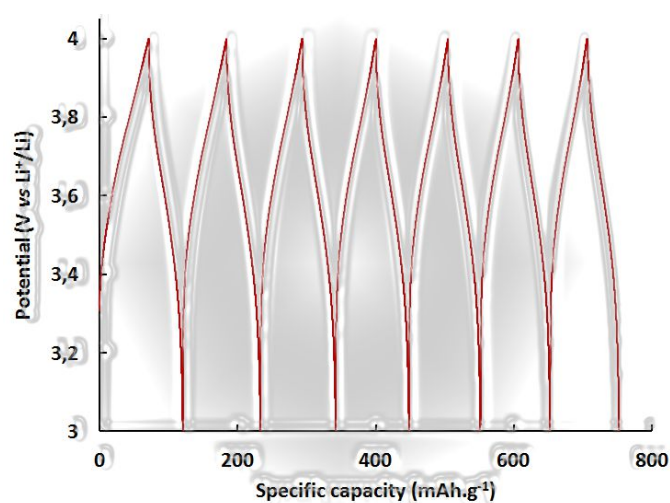


Table des matières

I. Analyse VC des polymères en cellules lithium	152
<i>I.1. Le polymère poly(imine) PI-MPT</i>	<i>153</i>
<i>I.2. Le polymère poly(amide) PAd-MPT.....</i>	<i>154</i>
<i>I.3. Le polymère poly(amine) PAn-MPT.....</i>	<i>157</i>
<i>I.4. Le polymère poly(éther) PEt-MPT</i>	<i>158</i>
 II. Tests en cyclage des cellules polymères/LP30/Li	 159
<i>II.1. Cyclage galvanostatique.....</i>	<i>160</i>
<i>II.2. Etude des 3^{ème} cycles à C/20 et C/10</i>	<i>162</i>
<i>II.3. Tests en puissance.....</i>	<i>164</i>
<i>II.4. Effet du potentiel d'arrêt sur la capacité – Exemple du PAn-MPT</i>	<i>165</i>
 Références bibliographiques	 167

L'étude précédente a permis de vérifier que la plupart des monomères dérivés de la *N*-méthylphénothiazine (MPT) présentent un processus d'oxydation réversible à des potentiels moins élevés que la MPT d'origine permettant ainsi d'exploiter les deux systèmes redox dans la fenêtre de potentiel de stabilité de l'électrolyte (EC/DEC 1:1 w/w + LiPF₆ 1M). Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés électrochimiques des polymères dérivés de MPT synthétisés lors du deuxième chapitre. Les propriétés électrochimiques des différents polymères ont directement été évaluées en cellule à deux électrodes avec une électrode négative en lithium. En effet, l'insolubilité des polymères obtenus dans la plupart des solvants ne nous a pas permis leur étude en solution.

L'étude électrochimique des polymères (**Schéma 1**) est réalisée dans le but d'évaluer leurs performances en termes de capacité, rendement faradique et tenue en cyclage.

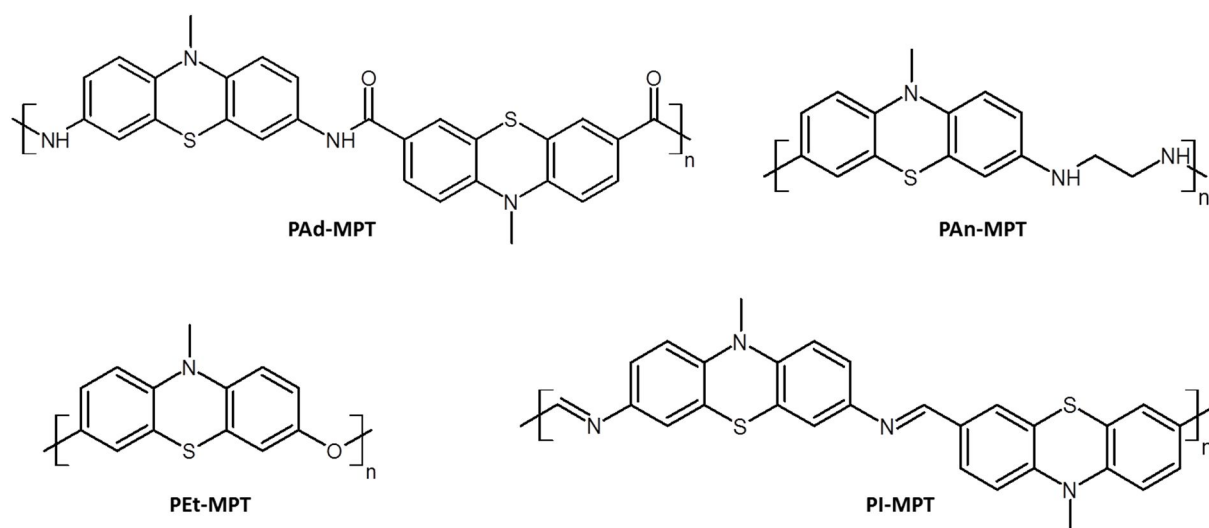


Schéma 1 : Structure des polymères dérivés de *N*-méthylphénothiazine synthétisés

La *N*-méthylphénothiazine peut s'oxyder selon deux étapes successives. La littérature nous apprend que dans le cas d'oligomères ou de polymères *N*-hexylphénothiazine, la signature anodique est fortement élargie et ce d'autant plus si le nombre d'unité redox augmente.^[1] Ainsi le dimère de la *N*-hexylphénothiazine (**Figure 1.a**) présente deux systèmes redox successifs signe que l'oxydation d'un motif phénothiazine influence l'oxydation du second. Les études menées sur le trimère et le tétramère (**Figure 1.b** et **1.c**, respectivement) confirme cette interaction puisque trois et quatre vagues successives sont distinguables indiquant la délocalisation électronique sur la totalité du composé avec un fort impact sur ses propriétés redox.

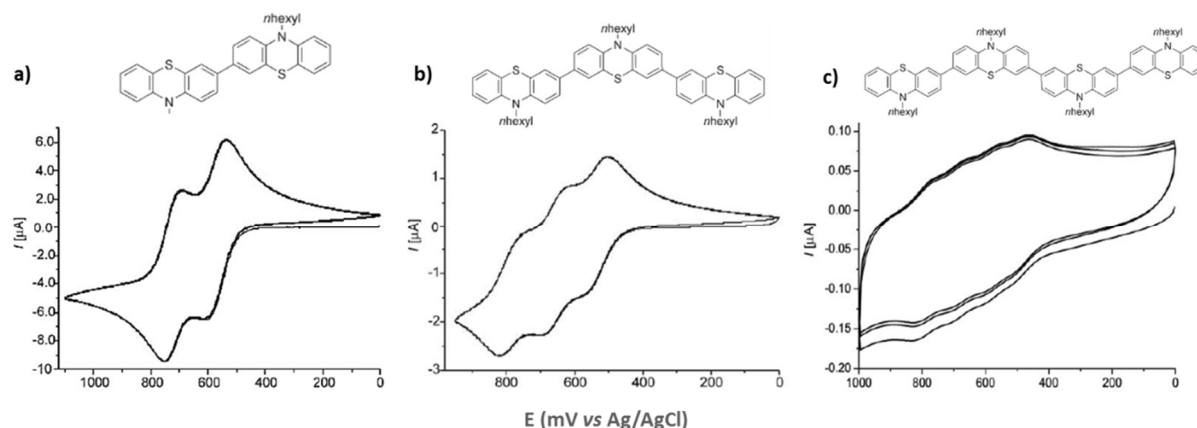


Figure 1 : Voltammétrie cyclique (VC) de solutions de **1)** dimère, **2)** trimère et **3)** tétramère d'hexylphénothiazine ($10^{-5} M$) en milieu NBu_4PF_6/CH_2Cl_2 ($5 \cdot 10^{-2} M$) sur électrode de platine à $100 mV.s^{-1}$ [1]

Récemment, les travaux de T. Godet-Bar^[2] sur les propriétés électrochimiques de poly(*N*-propylphénothiazine) ont montré que la délocalisation observée ci-dessus était moins soutenue dans le cas de son matériau.

Dans le cas de nos polymères, mise à part le dérivé poly(imine) (PI-MPT), la conjugaison électronique n'est pas présente ce qui devrait limiter l'élargissement de la signature électrochimique. Par contre, la diffusion des ions de l'électrolyte dans l'épaisseur du film pourra quant à elle avoir un effet notable sur la réponse, en limitant le processus électrochimique.

I. Analyse VC des polymères en cellules lithium

Avant d'effectuer des tests en cyclages intentiostatiques, nous avons effectué des analyses par voltammétrie cyclique à faible vitesse de balayage sur les matériaux déposés sur inox. Ces mesures sont effectuées en utilisant comme électrode négative le lithium en présence d'un électrolyte éthylène carbonate : diéthylcarbonate 1:1 (w/w) additionné de $LiPF_6$ à une concentration de $1 mol.L^{-1}$ (LP30). Après avoir effectué le dépôt d'une encre (sa composition est donnée dans le chapitre V) comprenant le polymère sur un disque d'inox (électrode positive), les électrodes sont isolées l'une de l'autre par un séparateur, composé d'un film de Viledon® et du Celgard® 2400, imbibé d'électrolyte. Faute de temps, le nombre d'expériences menées est malheureusement limité et les résultats présentés sont donc une première approche du comportement de ces matériaux. De plus, les dépôts des électrodes sur inox demandent à être optimisés car des craquelures sont apparues pour certains d'entre eux.

I.1. Le polymère poly(imine) PI-MPT

Le chapitre III nous avait permis de constater que la fonction imine permettait d'exploiter seulement le premier système redox. Les deux unités MPT constituant le dérivé poly(imine), si l'on se base sur l'étude précédente, s'oxydent aux alentours de 3,9 V (vs Li^+/Li) pour l'unité en bleu (**Schéma 2**), à côté de l'azote de la liaison imine et après 4 V (4,1 V vs Li^+/Li pour la molécule modèle) pour l'unité en vert (**Schéma 2**), côté carbone de la liaison imine.

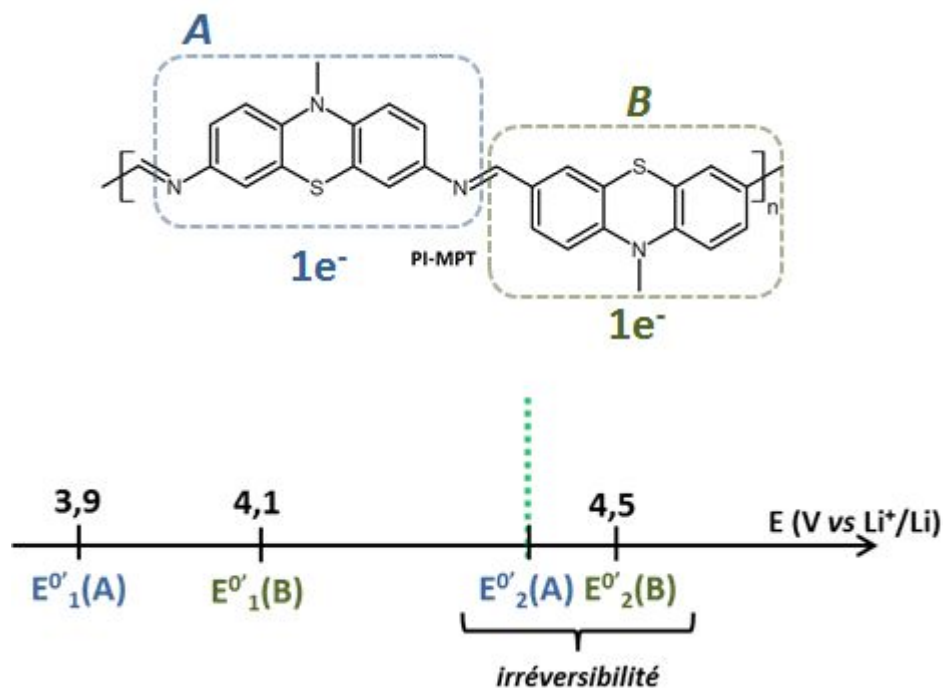


Schéma 2 : Structure du PI-MPT avec les potentiels standards apparents attendus selon l'étude du chapitre III

L'allure de la voltampérométrie cyclique (VC) à $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ permet de distinguer des oxydations successives des motifs *N*-méthylphénothiazines notamment deux vagues principales centrées sur 3,53 V et 3,81 V vs Li/Li^+ . Ces valeurs sont bien inférieures à celles observées sur les molécules modèles mimant la fonction imine (chapitre III). La conjugaison intrinsèque du matériau est l'une des explications à cette diminution du potentiel standard apparent.

Dans cette étude, il est possible d'estimer le rendement faradique en comparant la charge électronique anodique Q_a à celle cathodique Q_c obtenues par VC. La réversibilité est définie par le rapport Q_c/Q_a qui doit être proche de l'unité. Trois cycles successifs à $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ sont effectués et sont présentés dans la **Figure 2**. Au premier cycle, 100 % de ce qui a été déposé, déterminé par pesée, est oxydé, correspondant à 484 mC. Le rendement faradique de ce premier cycle s'élève à 62%. Ce faible rendement est probablement associé à la dissolution

partielle du polymère à l'état oxydé. Le rendement faradique augmente fortement pour les cycles suivants avec 79% et 84% pour le deuxième et troisième cycles.

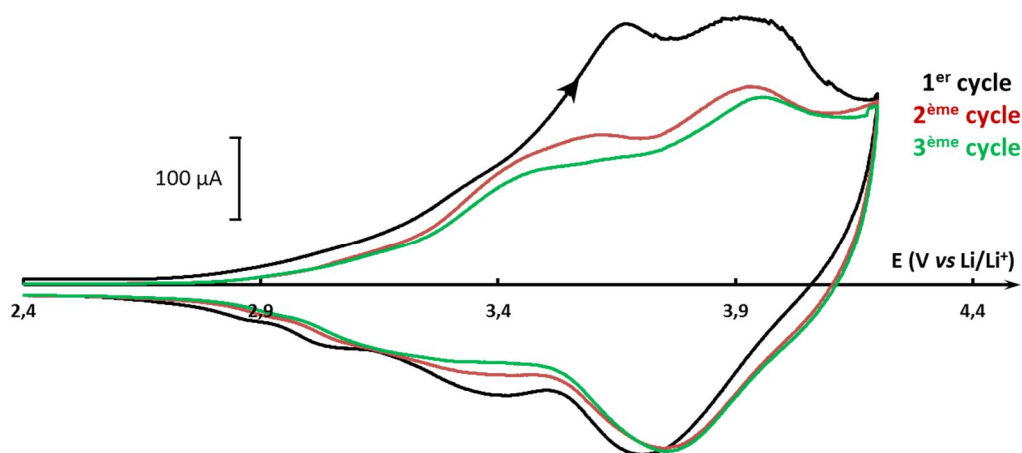


Figure 2 : VC de trois cycles successifs d'une cellule PI-MPT/Li à $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$

La stabilisation de la réponse électrochimique au cours du cyclage semble indiquer que seules les faibles masses molaires sont solubles, et se solubilisent très rapidement, majoritairement lors du premier cycle. Il faut souligner que dans le cas de tels composés, l'oxydation du polymère conduit à un changement drastique de la polarité du composé passant d'un état neutre à un état poly-cationique. Ce changement pourrait expliquer la dissolution partielle du matériau durant le cyclage.

1.2. Le polymère poly(amide) PAd-MPT

Le dérivé polyamide devrait permettre quant à lui d'exploiter, ou au minima d'observer, une partie du second système. Il faut préciser, que lors de l'étude sur la molécule modèle amide DMAMPT, nous avons pu observer les deux systèmes redox à respectivement 3,83 et 4,35 V (vs Li^+/Li) et qu'une unité fonctionnalisée par des groupements carbonyles présente un premier processus redox qui devrait être similaire à celui de la MPTDODME (molécule modèle mimant la fonction ester) avec des valeurs de E^0 égales à 5,12 V et 5,68 V vs Li^+/Li , donc non accessibles.

Dans un premier temps, seul le premier système a été exploité, en limitant la fenêtre de potentiel explorée. Ainsi, nous réalisons 3 cycles successifs entre 3 et 4 V vs Li^+/Li . Le système redox du poly(amide) est centré sur 3,49 V vs Li^+/Li et présente une signature moins large que celle du poly(imine) en accord avec la moindre conjugaison de la molécule (**Figure 3**). A l'issue de ce premier cycle, 61% de ce qui a été déposé est oxydé pour un rendement faradique de 88%. Ces valeurs sont calculées en considérant une oxydation à deux électrons pour un motif de répétition (2 unités MPT). Ce rendement faradique élevé semble indiquer

que le polymère étudié est peu soluble sous ses formes oxydé et initiale dans l'électrolyte. Cependant, légèrement avant 4 V vs Li^+/Li , le second système redox commence à être observé et fausse la quantification. Etonnement, lors du second et troisième cycle, une diminution du potentiel standard apparent est observée avec une valeur à 3,46 V vs Li^+/Li . De plus, une augmentation du rendement d'oxydation est mesurée avec 79% puis 80% de la matière initiale oxydée indiquant sans doute une réorganisation du dépôt permettant une meilleure mouillabilité de l'électrode par l'électrolyte et une meilleure diffusion des ions. Le rendement faradique augmente avec le nombre de cycle avec 92% au troisième cycle.

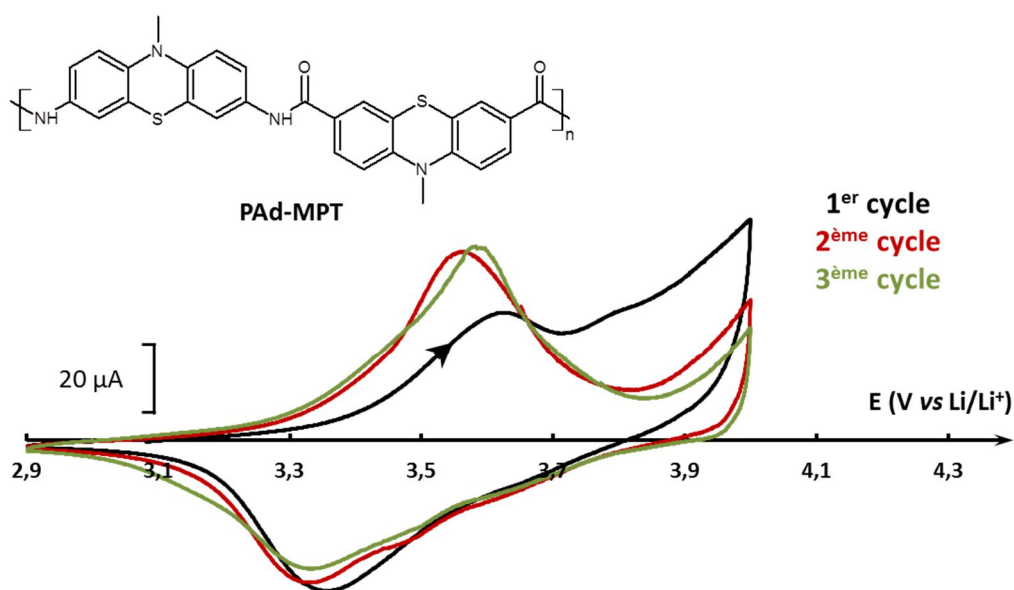


Figure 3 : VC de trois cycles successifs d'une cellule PAd-MPT/Li à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ entre 3 et 4 V vs Li^+/Li

Dans un second temps, une montée progressive en potentiel de 4 à 4,4 V vs Li^+/Li permet de visualiser la réponse du second système redox accessible du matériau. La **Figure 4** présente l'évolution du signal en voltammétrie cyclique du matériau en fonction de la fenêtre de potentiel. Lorsque l'oxydation est menée à plus haut potentiel, le signal montre 4 systèmes redox aisément identifiables. Le second système redox permettant d'obtenir le polymère dication est observé à 4,07 V vs Li^+/Li (au lieu de 4,35 V vs Li^+/Li pour la molécule modèle) confirmant la diminution des potentiels redox du dérivé MPT après polymérisation. Une telle diminution du potentiel redox a déjà été observée dans la littérature avec la polymérisation de l'anthraquinone en poly(sulfure d'anthraquinone)^[3] ou bien encore par le greffage de fonction radicalaire TEMPO sur des chaînes éther vinyliques.^[4] Cette différence significative peut être due à la combinaison de plusieurs paramètres comme l'effet du solvant, la concentration en sel ou encore la conductivité électronique, grandeur dépendant des taux de carbone et VGCF. La modification du potentiel redox par changement d'électrolyte a été

observée par K.A. Narayana^[5], la dissolution partielle du matériau organique peut également être une cause de cette diminution de potentiel. En effet, les chaînes solubilisées se réduisant à l'électrode négative de lithium augmentent le potentiel de celle-ci. Un potentiel mixte est obtenu et engendre une diminution de la valeur apparente du potentiel d'oxydation du système.^[2]

Si l'on considère les deux systèmes redox du matériau étudié et la quantité de matière déposée, la charge théorique est de 344 mC. L'intégration anodique et cathodique de la voltammétrie cyclique à 4,4 V vs Li⁺/Li permet de calculer que 66% de la quantité initiale est oxydée pour un rendement faradique de 83%.

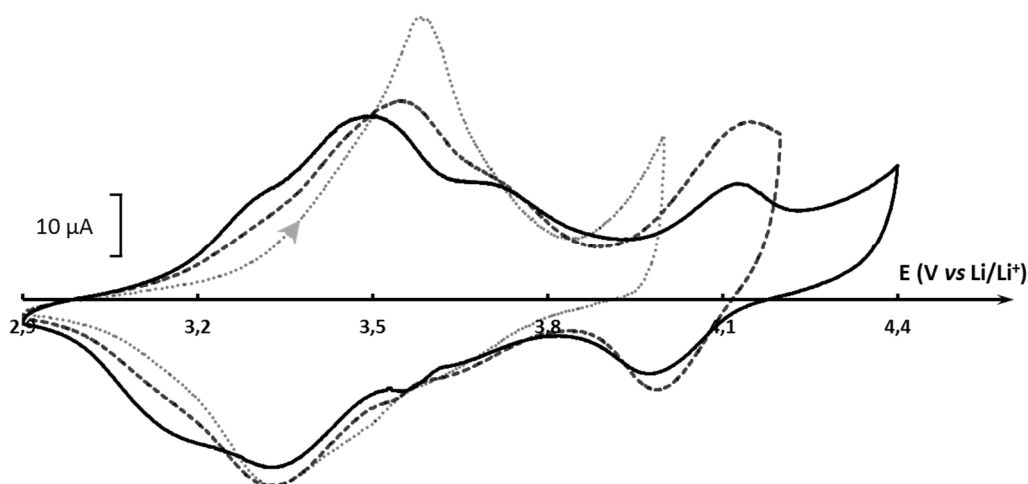


Figure 4 : VC de trois cycles successifs d'une cellule PAD-MPT/Li à 0,1 mV.s⁻¹ entre 3 et 4 V (pointillé noir), 4,2 V (tiret noir) et 4,4 V (trait plein noir) (vs Li⁺/Li).

Le second processus d'oxydation du dérivé poly(amide) de la MPT induit un changement notable de son comportement, avec une modification de la réponse électrochimique des deux systèmes. En effet, la forme di-cationique du polymère semble être partiellement soluble dans l'électrolyte diminuant ainsi, au fil des cycles, l'intensité de la réponse électrochimique.

Une hypothèse pouvant expliquer le faible rendement de 66% obtenu pour le dérivé poly(amide) est la présence de la fonction carbonyle de la liaison amide. En effet, nous avons pu montrer lors de l'étude sur les molécules modèles que la présence du carbonyle en position alpha des aromatiques entraînait une perte de réversibilité des systèmes redox ainsi qu'une augmentation importante de la valeur du potentiel standard. Il est donc envisageable que pour un noyau MPT, moins d'un électron par unité de répétition complète ne soit échangé. Une étude sur un dérivé modèle amide issue de la *N*-méthylphénothiazine-3,7-dioïque (MPTDO) pourrait certainement apporter des réponses.

1.3. Le polymère poly(amine) PAn-MPT

Le poly(amine) est sans aucun doute le matériau le plus prometteur si l'on considère les potentiels standards apparents du monomère *bis*-amino (DAMPT). Pour rappel, l'incorporation de fonctions amines sur l'unité MPT permet de moduler les dits potentiels pour finalement obtenir un $E^{\circ'}_1$ de 3,46 V et un $E^{\circ'}_2$ de 3,85 V vs Li^+/Li . La polymérisation de ces monomères avec le glyoxal n'a pas permis d'obtenir de fortes masses molaires comme espéré mais suffisantes pour tester le matériau en cellule lithium.

La réponse en voltammétrie cyclique est visible en **Figure 5** et a été effectuée entre 3 et 4 V vs Li^+/Li . Le potentiel standard apparent du système est à 3,71 V (vs Li^+/Li), avec une différence de potentiel entre oxydation et réduction de 150 mV pour le PAn-MPT soit aux incertitudes près le potentiel moyen des deux systèmes redox du monomère DAMPT (3,46 et 3,85 V vs Li^+/Li). Lors du premier cycle, 63% de la quantité de matière déposée est oxydée, en considérant cette fois deux électrons échangés par unité MPT. Valeur qui reste constante durant les trois premiers cycles (**Figure 5.a**). Le rendement faradique est quant à lui, égal à 90% durant les trois cycles, signe que la solubilisation du matériau est négligeable au cours du cyclage. Une augmentation progressive en potentiel jusqu'à 4,35 V vs Li^+/Li (**Figure 5.b**) permet de constater comme attendu qu'aucun autre système redox n'est observé, ne permettant pas d'augmenter la capacité en modulant le potentiel d'arrêt et montrant qu'un potentiel d'arrêt de 4 V vs Li^+/Li permet l'oxydation complète du matériau déposé. Pour expliquer la faible proportion de PAn-MPT actif, une solubilisation du matériau à l'état neutre dans l'électrolyte reste une possibilité envisageable. Il ne subsiste alors que les chaînes de plus hautes masses molaires. Un test de solubilité dans l'électrolyte a été effectué et a permis de constater la solubilisation importante du matériau expliquant le faible rendement obtenu.

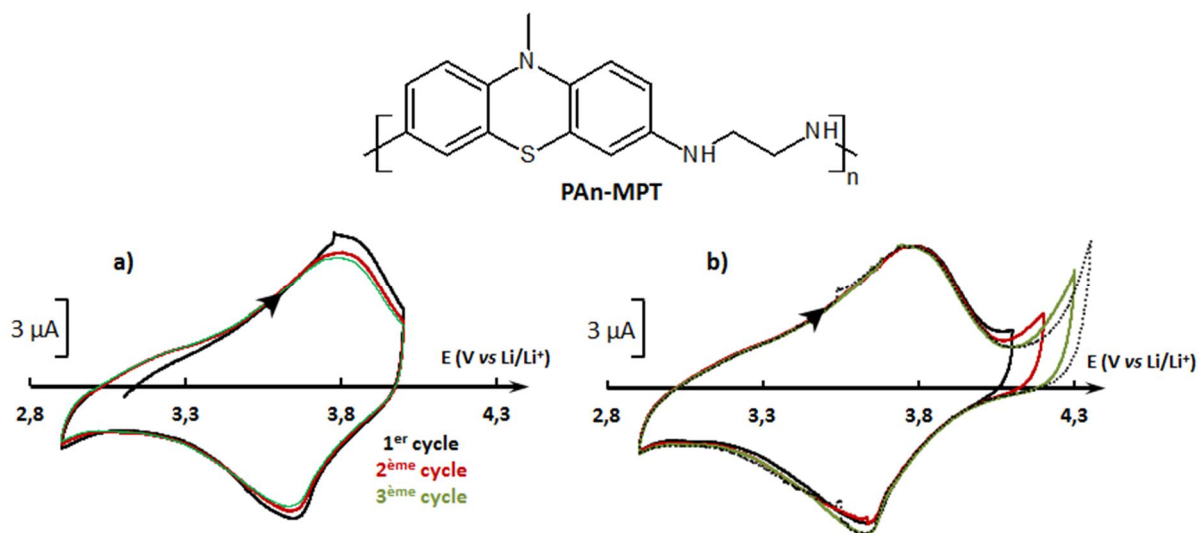


Figure 5 : **a)** VC de trois cycles successifs d'une cellule PAn-MPT/Li à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ entre 3 et 4 V vs Li^+/Li et **b)** VC de quatre cycles successifs à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ entre 3 et 4,1 (trait plein noir), 4,2 (trait rouge), 4,3 (trait vert) et 4,35 V (pointillé noir) vs Li^+/Li

I.4. Le polymère poly(éther) PEt-MPT

La fonction éther, étudiée également dans le chapitre précédent, laissait entrevoir la possibilité d'exploiter les deux systèmes redox à $E^{0'}_1$ (DMMPT) = 3,77 V et $E^{0'}_2$ (DMMPT) = 4,33 V vs Li^+/Li . Une première étude en VC sur une fenêtre de potentiel allant de 3 à 4 V vs Li^+/Li a permis de caractériser le premier système redox du PEt-MPT. Le potentiel standard apparent du polymère $E^{0'}_1$ est ainsi observé à 3,71 V vs Li^+/Li c'est-à-dire 60 mV plus bas que pour la molécule modèle DMMPT. Cinq cycles successifs à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ sont effectués sur un dépôt de PEt-MPT et sont présentés dans la **Figure 6**.

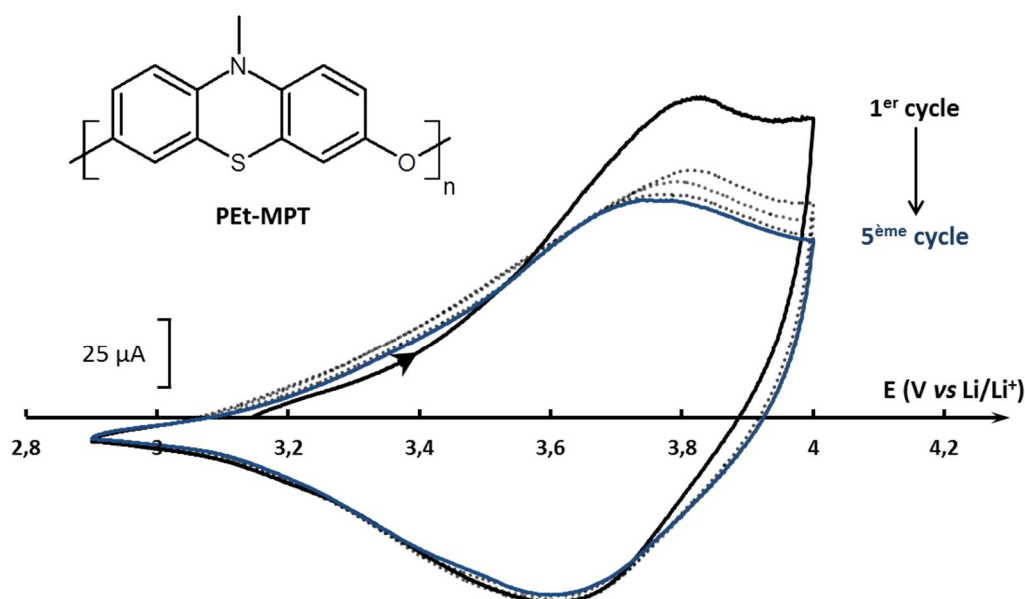


Figure 6 : VC de cinq cycles successifs d'une cellule PEt-MPT/Li à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ entre 3 et 4 V (vs Li^+/Li)

Au premier cycle, 60% de ce qui a été déposé (1020 mC) est oxydé ($Q_a = 606 \text{ mC}$). Le rendement faradique de ce premier cycle s'élève à 62%, mettant en évidence encore une fois une dissolution partielle de la forme oxydée du polymère. Au fur et à mesure des cycles, ce rendement faradique augmente avec 77% au 3^{ème} cycle et 81% au 5^{ème} cycle puis se stabilise vers 80%. Comme observé plusieurs fois jusqu'à présent, on peut suggérer que seuls les polymères de plus forte masse molaire restent au sein de l'électrode.

Afin de visualiser le second système redox, une étude en VC est menée jusqu'à 4,4 V vs Li^+/Li (**Figure 7**). Lors du premier cycle, on observe un second système centré sur 4,15 V (vs Li^+/Li) mais non réversible. La première hypothèse de cette irréversibilité pourrait être une solubilisation de la forme di-cationique du polymère mais une perte de capacité lors du cycle suivant devrait être observée or ce n'est pas le cas. La seconde hypothèse crédible est alors liée à une réaction chimique couplée à la formation du di-cation qui engendrerait une réorganisation du matériau et qui expliquerait le léger déplacement en potentiel.

L'intégration de la vague anodique permet d'estimer qu'une charge anodique de 165 mC est consommée sur une charge théorique de 266 mC correspondant à 62% de celle-ci. Ce résultat est cohérent avec l'étude menée sur le premier système. Cependant, au deuxième puis troisième cycle, ce second système disparaît pour ne laisser place qu'au premier système redox.

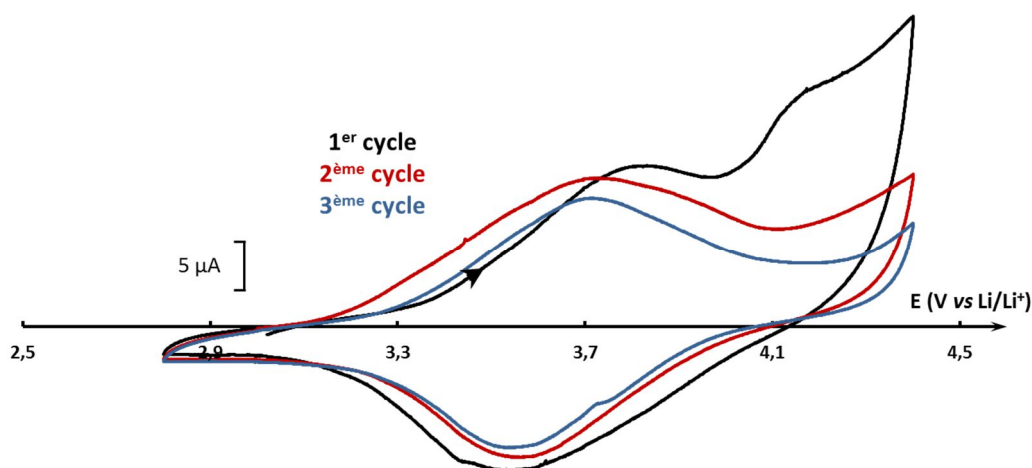


Figure 7 : VC de trois cycles successifs d'une cellule PEt-MPT/Li à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ entre 3 et 4,4 V (vs Li^+/Li)

Il est évident que des analyses plus poussées en électrode à cavité seraient à mener afin d'étudier plus en détail les caractéristiques de ces matériaux.

II. Tests en cyclage des cellules polymères/LP30/Li

Toutes les mesures en cyclage ont été menées successivement après les tests en voltammétrie cyclique précédents. Les résultats obtenus lors du premier cycle galvanostatique pour les différents polymères sont rassemblés dans le **Tableau 1**. Les tests électrochimiques de ces cellules ont été effectués entre 3 et 4,1 V vs Li^+/Li pour le PI-MPT, PAd-MPT et PEt-MPT. Le PAn-MPT a, quant à lui, été étudié entre 3 et 4,2 V vs Li^+/Li . Un potentiel d'arrêt de 4,1 V a été arbitrairement choisi, pour la majorité des polymères, afin de n'étudier que le premier système redox, et permettre une comparaison plus aisée des différents systèmes. Cependant, la complexité des réponses électrochimiques de ces matériaux ne permet pas d'oxyder uniquement le premier système redox, sans impliquer

dans certains cas, la deuxième étape d'oxydation. La valeur du potentiel d'arrêt de 4,2 V vs Li⁺/Li choisie pour le PAn-MPT correspond à la valeur où les deux systèmes électrochimiques sont oxydables. Ces limites en potentiel ont également été choisies pour limiter l'oxydation de l'électrolyte. Les matériaux seront représentés par la suite par un code couleur visible dans le **Tableau 1** où apparaissent également en gras et colorés les capacités correspondant à celles exploitées pour l'étude galvanostatique. Les cyclages galvanostatiques ont été menés à différents régimes entre C/20 et 2C afin d'analyser le comportement des matériaux.

Matière active (M.A.)	Masse de M.A. (mg)	Grammage M.A. (mg.cm ⁻²)	C _{th} M.A. (mA.h.g ⁻¹)		C _{th} (μA.h)	
			1e ⁻ échangé	2e ⁻ échangés	1e ⁻ échangé	2e ⁻ échangés
PI-MPT	0,82	1,64	112	/	92	/
PAd-MPT	0,90	1,80	105	210	94	189
PAn-MPT	0,24	0,48	99	199	24	48
PEt-MPT	0,32	0,64	126	252	40	81

Tableau 1 : Caractéristiques des différentes cellules P(I, Ad, An, Et)-MPT/Li

II.1. Cyclage galvanostatique

Les différentes cellules sont dans un premier temps testées à un régime de C/20 en effectuant quinze cycles de charge/décharge. Les capacités en fonction des cycles sont présentées dans la **Figure 8**. Le PI-MPT présente des capacités relativement proches de sa capacité théorique (70% de la capacité théorique) lors des premiers cycles à C/20 tandis que les autres matériaux montrent des valeurs de capacité bien en-deçà des capacités attendues avec des valeurs comprises entre 45% et 33% des capacités théoriques pour le PAd-MPT et le PAn-MPT respectivement. Les faibles capacités obtenues peuvent être associées à la solubilité des polymères sous leur forme neutre pour le Pan-MPT et oxydée pour le PAd-MPT, et sont cohérentes avec les capacités obtenues par voltammétrie cyclique sur les premiers cycles.

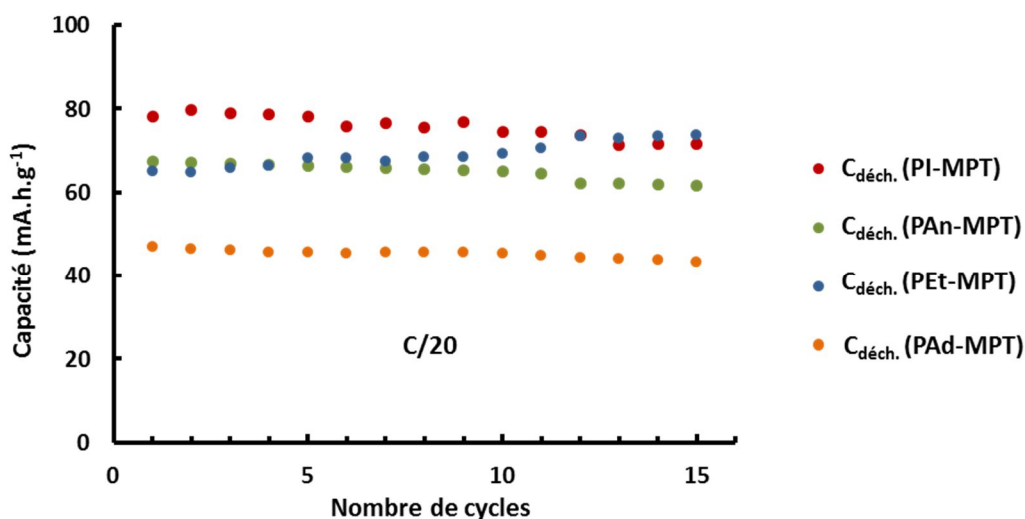


Figure 8 : Profil de cyclage sur 15 cycles à un régime de C/20 des polymères étudiés

Les PI-MPT, PAd-MPT et PAn-MPT présentent de bonnes stabilités en cyclage (**Tableau 2**) avec seulement 3% de perte de capacité sur les 15 premiers cycles. Le PEt-MPT a un comportement atypique et voit sa capacité augmenter au fil des cycles (gain de 13% de capacité après 15 cycles à C/20). L'augmentation des capacités, en charge et en décharge, à chaque cycle, pourrait être expliquée par une modification de la morphologie de l'électrode augmentant la quantité de matériau actif accessible à chaque cycle.

Matière active (M.A.)	$C_{\text{décharge}} 1^{\text{er}} \text{ cycle C/20}$ (mA.h.g ⁻¹)	Evolution de $C_{\text{décharge}}$ après 6 cycles à C/20 (%)
PI-MPT	78	- 2,8
PAd-MPT	47	- 3,2
PAn-MPT	67	- 2,0
PEt-MPT	65	+ 4,9

Tableau 2 : Caractéristiques galvanostatiques des différentes cellules P(I, Ad, An, Et)-MPT/Li suivant le régime imposé.

De plus, le PEt-MPT présente un rendement faradique supérieur à 100% signe qu'à chaque cycle, la quantité de matériau actif réduit lors de la décharge est supérieure à la quantité oxydée lors de la charge précédente. Ce comportement étonnant pourrait être lié à la présence d'impuretés oxydantes dans le polymère actif, impureté liée au mode de synthèse complexe.

II.2. Etude des 3^{ème} cycles à C/20

L'allure du 3^{ème} cycle à C/20 est détaillée dans la **Figure 9**. L'absence de plateaux de potentiel en charge et en décharge est fréquemment rencontrée lors d'étude de matériaux organiques en tant que matériau actif d'électrode^[6]. L'allure des courbes de charge des différents matériaux montre tout d'abord un changement de pente lorsque l'on s'approche du potentiel d'arrêt et confirme donc le début de l'oxydation du second système redox. Seule la courbe du PI-MPT ne montre aucun changement de pente (**Figure 9.a et 9.b**) ce qui est cohérent avec le fait que le second système n'est pas atteignable dans ce matériau, caractéristique vue lors de l'étude des molécules modèles. Ces différents changements de pente sont de nouveau visibles lors de la décharge. Pour le composé PAd-MPT (**Figure 9.g et 9.h**), plusieurs vagues en potentiel sont observables lors de la charge en accord avec l'allure des voltammogrammes.

Le changement de signe du courant entre la charge et la décharge provoque une chute de tension associée à la résistance interne R_i de la cellule^[7] (**Figure 9.a**). La résistance interne comprend les résistances ioniques, électriques et interfaciales de la cellule. Plus cette valeur de résistance est élevée et plus les performances à fort régime (forte valeur de courant) sont impactées, avec une diminution des performances. Nous mesurons ainsi des résistances internes allant de $2500 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le PAn-MPT à $32000 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le PI-MPT ce qui est largement supérieure à ce que l'on trouve dans la littérature ($400 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)^[8]. Ces valeurs élevées sont sans doute dues à des formulations d'électrodes non optimisées. Des études approfondies de la formulation de l'électrode seraient nécessaires pour comprendre ces limitations et les surmonter.

Une amélioration des rendements faradiques est obtenue à fort régime avec, par exemple, à C/10 un rendement faradique de 99,8% comparativement à 93,7% à C/20 au 3^{ème} cycle pour le PAn-MPT. Ce scénario se répète avec le PI-MPT. Seul le PAd-MPT présente des rendements faradiques très proche de l'unité quelque soit le régime imposé. Les résultats obtenus sont très encourageants, en effet une diminution drastique de la solubilité des chaînes polymères devrait permettre d'améliorer considérablement les capacités massiques obtenues. De plus, le potentiel d'arrêt choisi de 4,1 V vs Li/Li⁺ (ou 4,2 V vs Li/Li⁺ dans le cas du PAn-MPT) induit également une perte de capacité.

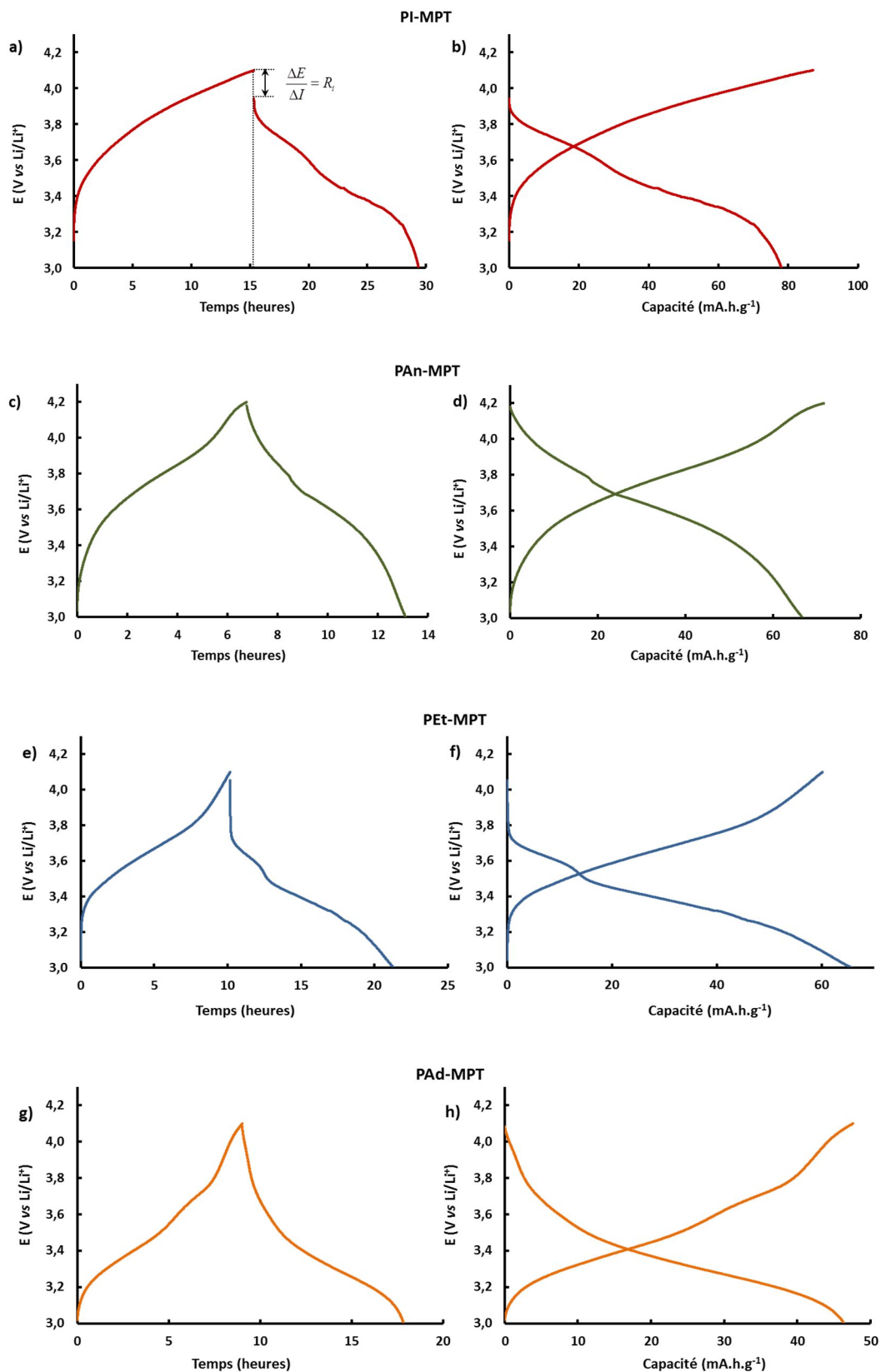


Figure 9 : a, c, e, g) Variation du potentiel en fonction du temps et, b, d, f, h) variation du potentiel en fonction de la capacité de charge et de décharge du 3^{ème} cycle d'un cyclage à C/20

II.3. Tests en puissance

Des tests aux différents régimes de C/20 à 2C ont été effectués sur les différents matériaux (**Figure 10**) et les résultats obtenus sont donnés dans le **Tableau 3**. Cinq cycles ont été programmés pour chacun des régimes puis un retour au régime initial de C/20 permet d'évaluer la stabilité des performances du composé à faible régime. Des matériaux comme le dérivé poly(amine) PAn-MPT ou le dérivé poly(amide) PAd-MPT répondent bien à un changement de régime avec plus de la moitié de la capacité initiale maintenue à un régime de 2C. De plus, le retour à des régimes plus lents permet de récupérer plus de 90% de la capacité initiale et montre que ces polymères supportent relativement bien des changements de régime, malgré une valeur de résistance interne trop élevée. Seul le PEt-MPT subit une perte importante de sa capacité à forts régimes mais les valeurs de capacité, après retour à des régimes à C/10 ou C/20, montrent que le matériau ne se détériore pas puisqu'il récupère 88% de sa capacité initiale à C/10 et 92% à C/20. L'analyse des rendements faradiques à C/20 avant et après changement de régime montre une tendance particulière de ce matériau à bas régime. En effet, des valeurs supérieures à 100% sont enregistrées dans les deux cas alors que pour les autres régimes, les rendements sont proches de l'unité. Une des hypothèses envisagée est la présence d'une impureté capable de se réduire lors d'une utilisation à faible régime (cinétique très lente, phénomène de diffusion) mais des analyses plus poussées sont indispensables pour comprendre ce mécanisme.

Le comportement du PAd-MPT, comme on peut l'observer sur la **Figure 10**, est impacté par des cyclages prolongés à forts régimes puisqu'après retour à un régime de C/20, seulement 77% de la capacité initiale est retrouvée. Il est ainsi possible qu'une partie du matériau se soit solubilisée au cours du cyclage prolongé expliquant cette perte de capacité.

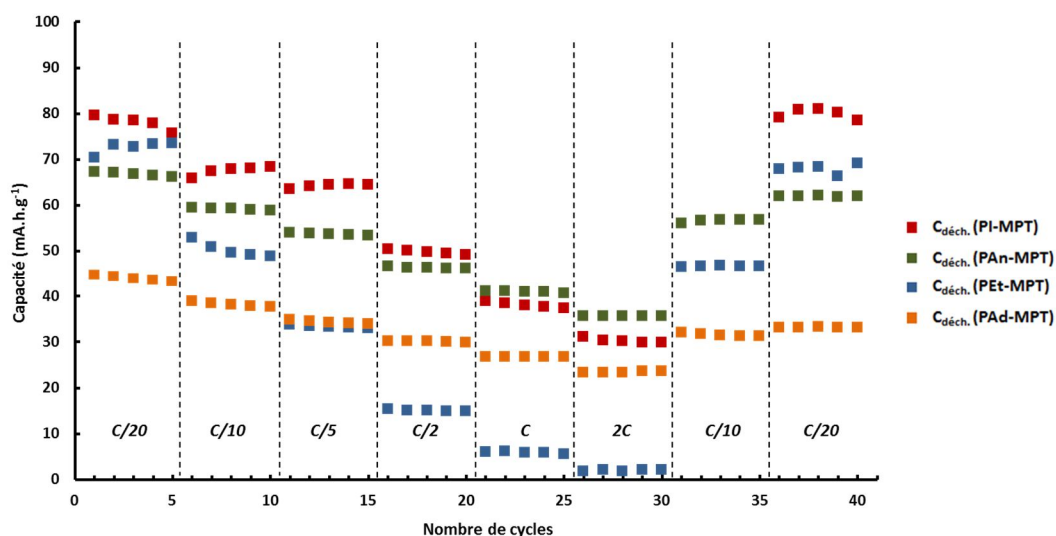


Figure 10 : Capacité de décharge des différents matériaux en fonction du nombre de cycle pour différents régimes de C/20 à 2C.

	PI-MPT	PEt-MPT	PAn-MPT	PAd-MPT
$C_{\text{initiale}} \text{ C/20 (mA.h.g}^{-1}\text{)}$	80	70	67	45
$C_{\text{rétention}} \text{ C/10 (\%)}$	83	75	89	87
$C_{\text{rétention}} \text{ C/5 (\%)}$	80	48	80	78
$C_{\text{rétention}} \text{ C/2 (\%)}$	64	22	70	68
$C_{\text{rétention}} \text{ C (\%)}$	49	9	61	60
$C_{\text{rétention}} \text{ 2C (\%)}$	39	3	53	52
$C_{\text{retrouvée}} \text{ C/20 (\%)}$	100	92	92	77

Tableau 3 : Caractéristiques galvanostatiques des différentes cellules suivant les régimes imposés.

II.4. Effet du potentiel d'arrêt sur la capacité – Exemple du PAn-MPT

Afin d'explorer l'effet du potentiel d'arrêt sur les performances en capacité des matériaux, une étude en potentiel de 3 V à 4,4 V vs Li^+/Li a été effectuée sur l'ensemble des matériaux présentant un intérêt par rapport à l'exploitation du second système redox. La **Figure 11** montre les deux premiers cycles à un régime de C/20 du PAn-MPT dans la fenêtre de potentiel choisie. Le premier cycle, en pointillé vert, montre clairement la présence de deux « plateaux » d'oxydation avec un changement de pente autour de 4,1 V vs Li^+/Li comme observé lors des cyclages de la **Figure 9**. Il est important de rappeler que l'étude en CV ne permettait pas d'observer un système redox au-delà de 4,2 V vs Li^+/Li et donc de prévoir la présence de cette seconde vague d'oxydation. La capacité de charge associée à ces deux vagues d'oxydation est de 89 mA.h.g^{-1} soit bien supérieure à la capacité de charge initiale de cette cellule de 71 mA.h.g^{-1} avec un potentiel d'arrêt de 4,1 V. La décharge qui suit permet de constater que d'une part aucun second « plateau » de décharge n'est visible et que d'autre part la capacité de décharge est légèrement supérieure à 70 mA.h.g^{-1} . Le rendement faradique de 79% (1^{er} cycle de charge/décharge) indique qu'une partie du produit s'est solubilisé au cours de l'oxydation. Il est donc indéniable que le potentiel d'arrêt choisi conditionne de manière importante la capacité de la cellule et la solubilité éventuelle des composés. Le second cycle représenté toujours sur la **Figure 11** en trait plein vert permet de retrouver un rendement faradique intéressant de 90% et un début de second plateau à plus haut potentiel. Cependant, la capacité de décharge reste tout de même supérieure aux capacités obtenues avec un potentiel arrêt de 4,1 V (69 mA.h.g^{-1} au second cycle et 67 mA.h.g^{-1} à l'issue du cinquième cycle à C/20 de 3 V à 4,4 V vs Li^+/Li).

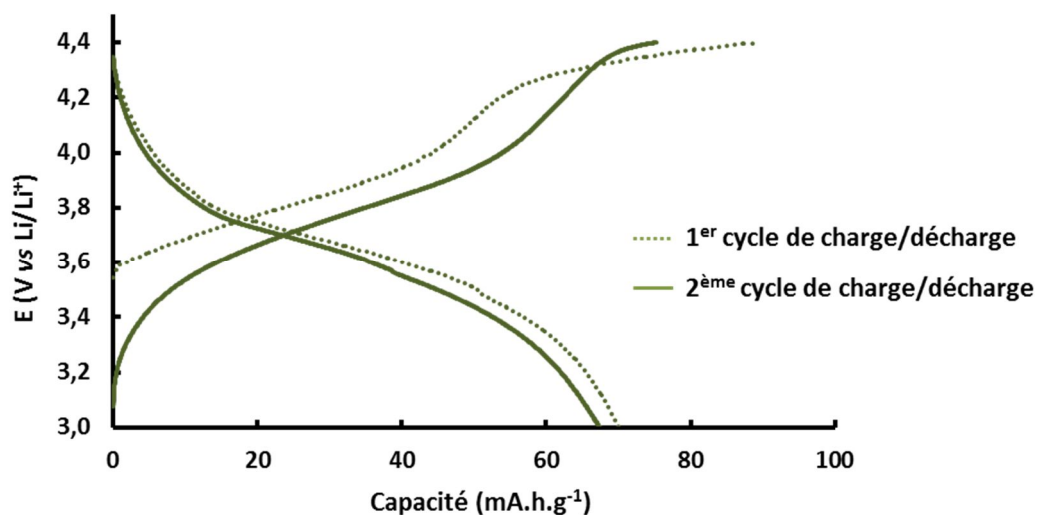


Figure 11 : Variation du potentiel en fonction de la capacité de charge et de décharge du 1^{er} cycle (trait pointillé) et du second cycle (trait plein) d'un cyclage à C/20 entre 3 V et 4,4 V vs Li/Li⁺ du PAN-MPT

Cette étude a permis de démontrer que la réponse en configuration batterie des matériaux est relativement proche de celle identifiée à partir des molécules modèles. En revanche, il apparaît clairement que les capacités attendues ne sont jamais atteintes, et que la dissolution du matériau constitue une des étapes limitantes aux performances de ces polymères.

Références bibliographiques

- [1] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 2602–2614.
- [2] T. Godet-Bar, J.-C. Leprêtre, O. Le Bacq, J.-Y. Sanchez, A. Deronzier, A. Pasturel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 25283–25296.
- [3] Z. Song, H. Zhan, Y. Zhou, *Chem. Commun. (Camb)*. **2009**, 448–50.
- [4] M. Suguro, S. Iwasa, Y. Kusachi, Y. Morioka, K. Nakahara, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1929–1933.
- [5] K. A. Narayana, M. D. Casselman, C. F. Elliott, S. Ergun, S. R. Parkin, C. Risko, S. a. Odom, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 1179–1189.
- [6] Z. Song, Y. Qian, T. Zhang, M. Otani, H. Zhou, *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1500124 (1–9).
- [7] H.-G. Schweiger, O. Obeidi, O. Komesker, A. Raschke, M. Schiemann, C. Zehner, M. Gehnen, M. Keller, P. Birke, *Sensors* **2010**, *10*, 5604–5625.
- [8] K. S. Ryu, Y. Lee, K. S. Han, M. G. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *84*, 380–384.

CHAPITRE V

PARTIE EXPERIMENTALE

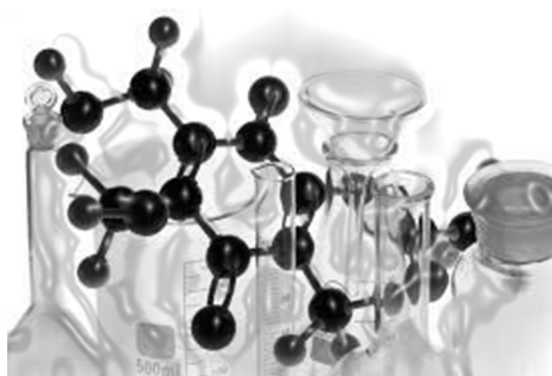


Table des matières

I. Protocoles et analyses expérimentaux.....	172
I.1. Dérivés de <i>N</i>-méthylphénothiazines	172
I.1.1. La <i>N</i> -méthylphénothiazine (MPT) commerciale	172
I.1.2. La 3,7-dibromo- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DBMPT) ^[1]	172
I.1.2. La 3,7-dicarbaldéhyde- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DCAMPT) ^[2]	173
I.1.3. La <i>N</i> -méthylphénothiazine-3,7-dioïque (MPTDO) ^[3]	174
I.1.4. La 3,7-dihydroxyméthyle- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DHMMPT).....	175
I.1.6. La 3,7-diphénol- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DPMPT) ^[4]	176
I.1.7. La 3,7-dipropényloxy- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DPOMPT) ^[5]	177
I.1.8. La 3,7-dinitro- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DNMPT).....	178
I.1.9. La 3,7-diamino- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DAMPT) ^[6]	179
I.1.10. La 3,7-dianisidine- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DCAIMPT) ^[7]	180
I.1.11. La 3,7-diimino-4-bromophényl-méthylène- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DibpmMPT) ^[8]	181
I.1.12. La 3,7-diméthylamide- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DMAMPT) ^[9]	182
I.1.13. La <i>N</i> -méthylphénothiazine-3,7-dioïque-, diméthyle ester (MPTDODME)	183
I.1.14. La 3,7-diacétyloxyméthyle- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DAMMPT).....	184
I.1.15. La 3,7-diméthoxy- <i>N</i> -méthylphénothiazine (DMMPT) ^[10]	185
I.2. Dérivés de poly(<i>N</i>-méthylphénothiazine)	186
I.2.1. Le poly(imine- <i>N</i> -méthylphénothiazine) (PI-MPT) ^[11]	186
I.2.2. Le poly(amide- <i>N</i> -méthylphénothiazine) (PAd-MPT) ^[12]	187
I.2.3. Le poly(amine- <i>N</i> -méthylphénothiazine) (PAn-MPT) ^[13]	188
I.2.4. Le poly(éther- <i>N</i> -méthylphénothiazine) (PEt-MPT) ^[14]	189
I.2.5. Le poly(ester- <i>N</i> -méthylphénothiazine) (PEs-MPT) ^[15]	190
II. Techniques expérimentales.....	191
II.1. Caractérisations physico-chimiques	191
II.1.1. Spectroscopie RMN	191
II.1.2. Spectroscopie RPE	191
II.1.3. Spectroscopie UV-visible	191

II.1.4.	MALDI-TOF	191
II.1.5.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	192
II.2.	Electrochimie.....	192
II.2.1.	Cellule électrochimique à trois électrodes	192
II.2.2.	Tests en cellule.....	193
 <i>Références bibliographiques</i>		<i>196</i>

I. Protocoles et analyses expérimentaux

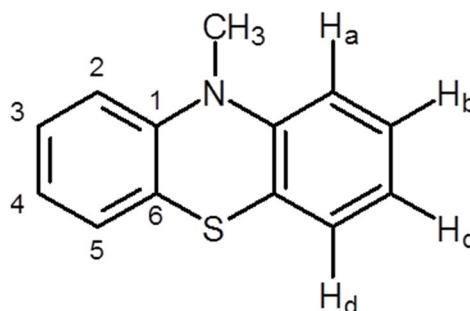
I.1. Dérivés de *N*-méthylphénothiazines

I.1.1. La *N*-méthylphénothiazine (MPT) commerciale

✚ **Formule brute** : $C_{13}H_{11}NS$

✚ **Masse moléculaire** : $213,30 \text{ g.mol}^{-1}$

✚ **RMN 1H (400,12 MHz) $(CD_3)_2SO$, δ en ppm** :
 3,30 (NCH_3 , s, 3H) ; 6,94 (H_a , dd, 2H, $^4J = 1,2 \text{ Hz}$, $^3J = 8,0 \text{ Hz}$) ; 6,98 (H_c , dt, 2H, $^4J = 1,2 \text{ Hz}$, $^3J = 8,0$ et $7,4 \text{ Hz}$) ; 7,15 (H_d , dd, 2H, $^4J = 1,5 \text{ Hz}$; $^3J = 8,0 \text{ Hz}$) ; 7,21 (H_b , dt, 2H, $^4J = 1,5 \text{ Hz}$; $^3J = 8,0$ et $7,4 \text{ Hz}$).

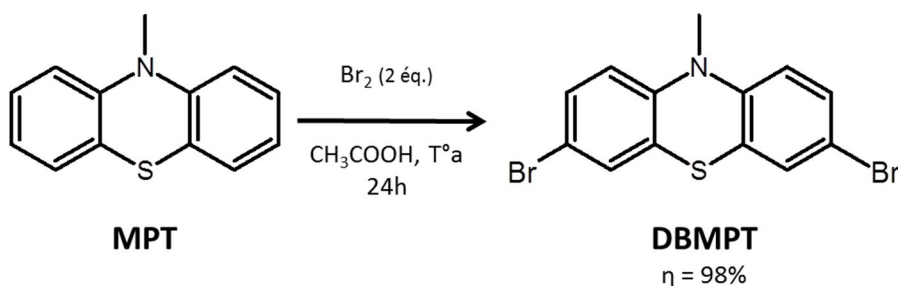


✚ **RMN ^{13}C (100,12 MHz) $(CD_3)_2SO$, δ en ppm** : 35,1 ($N-CH_3$) ; 114,6 (C_2 , CH) ; 122,1 (C_4 , CH) ; 122,4 (C_6 , C-S) ; 126,7 (C_3 , CH) ; 127,7 (C_5 , CH) ; 145,3 (C_1 , C-N).

✚ **Infrarouge** : Vibrations des liaisons aromatiques : 760, 1570, 1590 et 3050 cm^{-1} ; vibrations des liaisons C-N aromatiques : 1280 cm^{-1} ; Vibrations des liaisons alcanes : 1460 cm^{-1} .

✚ **Produit commercial** : CAS 1207-72-3 ; pur à 98% (Alfa Aesar®)

I.1.2. La 3,7-dibromo-*N*-méthylphénothiazine (DBMPT)^[1]



Une solution de 10H-méthylphénothiazine (MPT) (10 g ; 46,8 mmol) dans 75 mL d'acide acétique préalablement dégazée 30 minutes à l'argon est placée sous agitation et sous atmosphère inerte à température ambiante. Un premier équivalent molaire de dibrome (Br_2) (46,8 mmol ; 2,43 mL) est additionné goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition puis le mélange réactionnel est laissé sous agitation 1h. Un deuxième équivalent de Br_2 est alors additionné (46,8 mmol ; 2,43 mL) puis le mélange est laissé sous agitation, sous argon à $25^\circ C$ pendant 12h. Après ajout de 40 mL d'une solution aqueuse de bisulfite de sodium saturée et de 40 mL de dichlorométhane, le mélange est laissé sous agitation durant

1h. Les deux phases sont séparées et la phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (3x25 mL). Les différentes phases chlorées sont rassemblées, séchées sur sulfate de magnésium anhydre puis évaporées sous pression réduite. Après purification par colonne de chromatographie (AcOEt/hexane ; 40/60) et séchage sous vide à 80°C, la 3,7-dibromo-*N*-méthylphénothiazine est un solide de couleur verte (17,2 g ; 46,35 mmol ; η = 98%).

✚ **Formule brute** : $C_{13}H_9NSBr_2$

✚ **Masse moléculaire** : $371,09 \text{ g.mol}^{-1}$

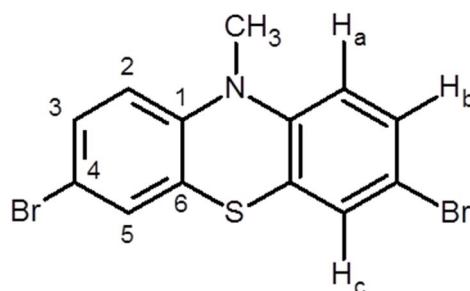
✚ **RMN 1H (400,12 MHz) $(CD_3)_2CO$, δ en ppm** :
 3,37 (NCH_3 , s, 3H) ; 6,90 (H_a , d, 2H, 3J = 8,6 Hz) ;
 7,30 (H_c , d, 2H, 4J = 2,3 Hz) ; 7,36 (H_b , dd, 2H, 4J =
 2,3 Hz ; 3J = 8,6 Hz).

✚ **RMN ^{13}C (100,12 MHz) $(CD_3)_2CO$, δ en ppm** :

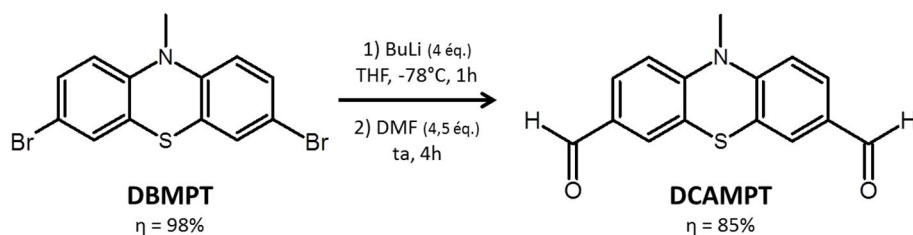
35,3 ($N-CH_3$) ; 114,1 (C_4 , C-Br) ; 116,4 (C_2 , CH) ;
 123,9 (C_6 , C-S) ; 128,7 (C_5 , CH) ; 130,4 (C_3 , CH) ; 144,3 (C_1 , C-N).

✚ **Infrarouge** : Vibrations des liaisons aromatiques : 865 cm^{-1} ; vibrations des liaisons C-N aromatiques : 1330 cm^{-1} ; Vibrations des liaisons alcanes : 1455 et 2882 cm^{-1} ; vibrations des liaisons C-Br : entre 540 et 750 cm^{-1} .

✚ **Analyse Élémentaire (%)** : expérimentale (C = 42,41 ; H = 2,19 ; N = 3,43) ; calculée (C = 42,08 ; H = 2,44 ; N = 3,77).



I.1.2. La 3,7-dicarbaldéhyde-*N*-méthylphénothiazine (DCAMPT)^[2]



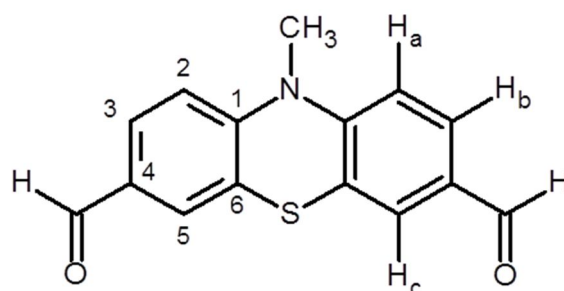
Une solution de 3,7-dibromo-10H-méthylphénothiazine (DBMPT) (2 g ; 5,39 mmol) dans 40 mL de tétrahydrofurane (THF) fraîchement distillé est placée sous agitation et sous atmosphère inerte à -78°C à l'aide d'un bain acétone/azote liquide. Quatre équivalents molaires de *n*-BuLi (2,5 M dans l'hexane) (21,56 mmol ; 8,6 mL) sont additionnés goutte à goutte puis le mélange réactionnel est laissé sous agitation 1h à -78°C. Le diméthylformamide sec (DMF) est alors additionné (4,5 éq., 24,25 mmol, 1,9 mL) au mélange réactionnel qui est placé sous agitation 1h à -78°C puis 3h à 0°C. Le mélange prend une coloration violette intense. Le mélange est versé petit à petit dans 350 mL d'une solution

aqueuse d'acide chlorhydrique (4,5% w/v) sous agitation pendant 30 min. La solution prend alors une coloration jaune intense puis le produit précipité est récupéré par filtration. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (3x100 mL). Les différentes phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de sodium anhydre puis évaporées sous pression réduite. La totalité du produit est rassemblée puis purifiée sous agitation dans un excès d'éthanol froid. Après filtration le produit est séché sous vide à 80°C. Le 3,7-dicarbaldéhyde-*N*-méthylphénothiazine est obtenu sous la forme d'un solide de couleur jaune (1,23 g ; 4,58 mmol ; η = 85%).

✚ **Formule brute** : $C_{15}H_{11}NSO_2$

✚ **Masse moléculaire** : 269,32 g.mol⁻¹

✚ **RMN ¹H (400,12 MHz) (CD₃)₂SO, δ en ppm** : 3,47 (NCH₃, s, 3H) ; 7,19 (*H_a*, d, 2H, ³J = 8,5 Hz) ; 7,65 (*H_c*, d, 2H, ⁴J = 2,0 Hz) ; 7,78 (*H_b*, dd, 2H, ⁴J = 2,0 Hz ; ³J = 8,5 Hz) ; 9,83 (CHO, s, 2H).

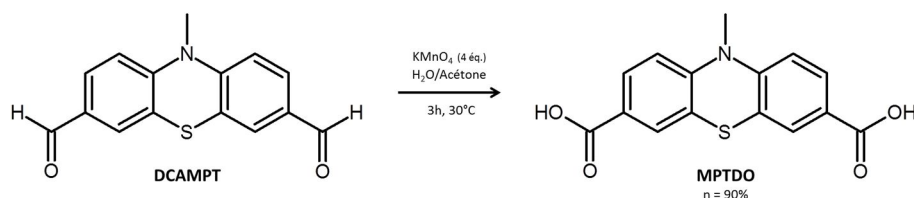


✚ **RMN ¹³C (100,12 MHz) (CD₃)₂SO, δ en ppm** : 36,2 (N-CH₃) ; 115,5 (C₆, C-S) ; 121,9 (C₂, CH) ; 127,5 (C₅, CH) ; 130,5 (C₃, CH) ; 131,3 (C₄, C-COH) ; 149,3 (C₁, C-N) ; 190,4 (CHO).

✚ **Infrarouge** : Vibrations des liaisons aromatiques : 865 cm⁻¹ ; vibrations des liaisons C-N aromatiques : 1340 cm⁻¹ ; Vibrations des liaisons alcanes : 1460 et 2850 cm⁻¹ ; vibrations des liaisons C-O aromatiques : plusieurs bandes entre 800-1400 cm⁻¹ et 1680 cm⁻¹.

✚ **Analyse Élémentaire (%)** : expérimentale (C = 66,68 ; H = 4,04 ; N = 5,37) ; calculée (C = 66,89 ; H = 4,12 ; N = 5,20).

I.1.3. La *N*-méthylphénothiazine-3,7-dioïque (MPTDO)^[3]



La 3,7-dicarbaldéhyde-*N*-méthylphénothiazine (DCAMPT) est pesée dans un ballon (100 mg ; 0,37 mmol) puis 3 mL d'acétone sont additionnés. Le mélange est placé sous agitation à température ambiante. Une solution de KMnO₄ (4 éq., 1,48 mmol, 233 mg) dans un mélange H₂O/acétone (0,5 mL/2,5 mL) est alors additionnée goutte à goutte au mélange réactionnel qui est placé sous agitation à 30°C durant 3 heures. La réaction est suivie par

CCM. Le mélange est refroidi jusqu'à température ambiante puis filtré afin d'éliminer le MnO_2 insoluble. Après distillation sous pression réduite afin d'éliminer l'acétone, le mélange est acidifié par une solution d'HCl concentré puis le produit précipité est récupéré par filtration. Après dissolution du produit brut dans l'acétone, puis élimination d'insoluble par filtration, le solvant du filtrat est éliminé par distillation permettant l'obtention du produit attendu de couleur beige (110 mg, 0,33 mmol, η = 90%).

✚ **Formule brute** : $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NSO}_4$

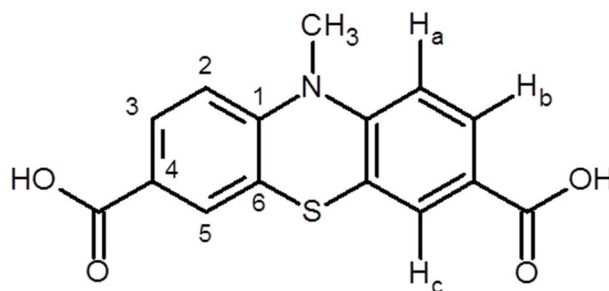
✚ **Masse moléculaire** : 301,32 g.mol⁻¹

✚ **RMN ¹H (400,12 MHz) (CD₃)₂SO, δ en ppm** : 3,86 (NCH₃, s, 3H) ; 7,80 (H_a , d, 2H, ³J = 8,0 Hz) ; 8,28 (H_b , dd, 2H, ⁴J = 4,0 Hz ; ³J = 8,0 Hz) ; 8,48 (H_c , d, 2H, ⁴J = 4,0 Hz) ; 13,35 (COOH, s, 2H).

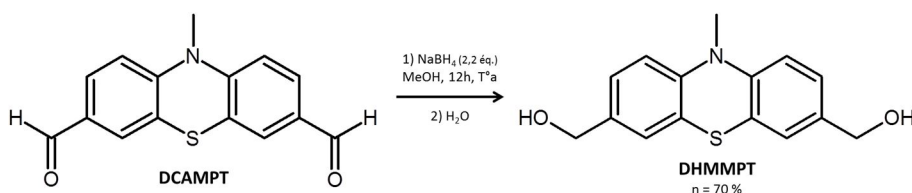
✚ **RMN ¹³C (100,12 MHz) (CD₃)₂SO, δ en ppm** : 36,5 (N-CH₃) ; 117,9 (C₂, CH) ; 123,2 (C₄, C-COOH) ; 123,9 (C₆, C-S) ; 124,8 (C₃, CH) ; 134,2 (C₅, CH) ; 143,8 (C₁, C-N) ; 165,6 (COOH).

✚ **Infrarouge** : Vibrations des liaisons C-N aromatiques : 1140 cm⁻¹ ; Vibrations des liaisons OH acides : 2950 et 1405 cm⁻¹ ; vibrations des liaisons C=O : 1690 cm⁻¹ ; vibrations des liaisons C-O : 1300 cm⁻¹.

✚ **Analyse Élémentaire (%)** : expérimentale (C = 53,11 ; H = 3,23 ; N = 4,32) ; calculée (C = 59,79 ; H = 3,68 ; N = 4,65) (une à deux molécules d'eau).



I.1.4. La 3,7-dihydroxyméthyle-N-méthylphénothiazine (DHMMPT)



La 3,7-dicarbaldéhyde-N-méthylphénothiazine (DCAMPT) en suspension (695 mg ; 2,58 mmol) dans 60 mL de méthanol est placée sous agitation à température ambiante. 2,5 équivalents molaires de NaBH_4 (6,45 mmol ; 277 mg) sont additionnés puis le mélange réactionnel est laissé sous agitation 12h. Au cours du temps, le produit se solubilise. Le mélange est hydrolysé avec un excès d'eau distillée puis filtré. Après élimination du méthanol du filtrat, le produit est extrait à l'éther (3x50 mL). Les différentes phases éthérées

sont rassemblées, séchées sur sulfate de magnésium anhydre puis évaporées sous pression réduite. Après purification par lavage au dichlorométhane, la phase chlorée est évaporée. Le 3,7-dihydroxyméthyl-10H-méthylphénothiazine est obtenu sous la forme d'un solide de couleur jaune pâle (495 mg ; 1,81 mmol ; η = 70%).

✚ **Formule brute** : $C_{15}H_{15}NSO_2$

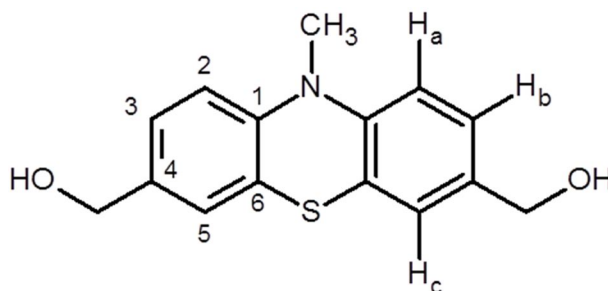
✚ **Masse moléculaire** : 273,35 g.mol⁻¹

✚ **RMN ¹H (400,12 MHz) (CD₃)₂SO, δ en ppm** : 3,28 (NCH₃, s, 3H) ; 4,39 (CH₂, d, 4H, ³J = 5,5 Hz) ; 5,09 (OH, t, 2H, ³J = 5,5 Hz) ; 6,89 (H_a, d, 2H, ³J = 8,0 Hz) ; 7,09 (H_c, d, 2H, ⁴J = 2,0 Hz) ; 7,13 (H_b, dd, 2H, ⁴J = 2,0 Hz ; ³J = 8,0 Hz).

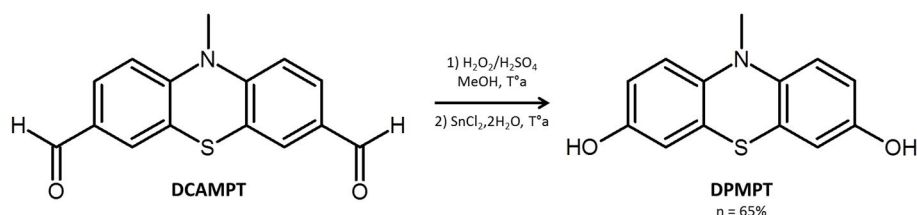
✚ **RMN ¹³C (100,12 MHz) (CD₃)₂SO, δ en ppm** : 35,4 (N-CH₃) ; 64,7 (CH₂OH) ; 114,0 (C₂, CH) ; 123,5 (C₆, C-S) ; 126,1 (C₃, CH) ; 126,4 (C₅, CH) ; 135,2 (C₄, C-CH₂OH) ; 145,2 (C₁, C-N).

✚ **Infrarouge** : Vibrations des liaisons aromatiques : 820, 1460 et 1475 cm⁻¹ ; vibrations des liaisons C-N aromatiques : 1330 cm⁻¹ ; Vibrations des liaisons OH : 3280 cm⁻¹ ; vibrations des liaisons OH primaires : 1260 cm⁻¹ ; vibrations des liaisons C-OH : 1030 cm⁻¹.

✚ **Analyse Élémentaire (%)** : expérimentale (C = 65,73 ; H = 5,48 ; N = 5,16) ; calculée (C = 65,90 ; H = 5,53 ; N = 5,12).



I.1.6. La 3,7-diphénol-N-méthylphénothiazine (DPMPT)^[4]



A une solution de 3,7-dicarbaldéhyde-N-méthylphénothiazine (1 g, 3,77 mmol) dans 30 mL de méthanol distillé placée sous argon sont additionnés 1,39 mL d'eau oxygéné à 35% (4 éq.) et 0,46 mL d'acide sulfurique concentré. Le mélange est placé sous agitation, à 25°C pour 8h. On additionne ensuite une solution de chlorure d'étain dihydraté (4,2 g, 5 éq) dans 40 mL de méthanol. Le mélange est laissé sous argon, sous agitation pour 12h à 25°C. Le mélange est alors plongé dans un large excès d'eau distillée (300 mL) placé à 0°C puis le pH

de la solution est ramené à 7 par une solution de bicarbonate de sodium saturée. Le mélange est alors extrait à l'acétate d'éthyle (3x150 mL) puis les phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de sodium anhydre puis filtrées. Après distillation sous pression réduite, le produit est purifié par colonne de chromatographie flash (AcOEt/hexane 50:50 -> 100/0) (601 mg, 2,45 mmol, η = 65%).

✚ **Formule brute** : $C_{13}H_{11}NSO_2$

✚ **Masse moléculaire** : 245,30 g.mol⁻¹

✚ **RMN ¹H (400,12 MHz) (CD₃)₂SO, δ en ppm :**

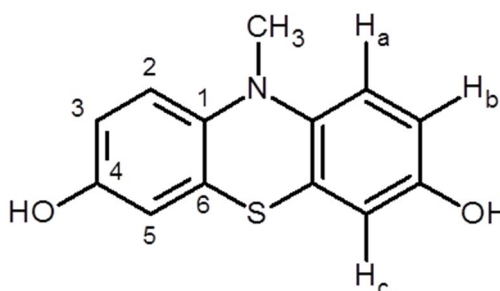
3,16 (NCH₃, s, 3H) ; 6,59 (*H_b*, dd, 2H, ⁴J = 2,0 Hz ; ³J = 8,0 Hz) ; 6,61 (*H_c*, d, 2H, ⁴J = 2,0 Hz) ; 6,72 (*H_a*, d, 2H, ³J = 8,0 Hz) ; 9,10 (OH, s, 2H).

✚ **RMN ¹³C (100,12 MHz) (CD₃)₂SO, δ en ppm :**

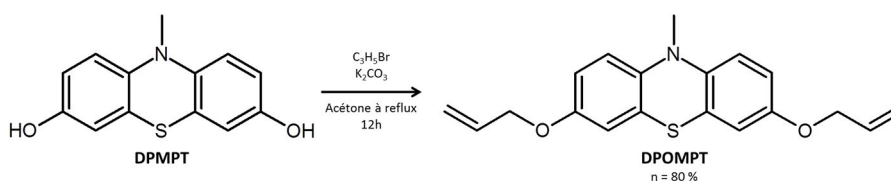
35,0 (N-CH₃) ; 113,5 (C₂, CH) ; 113,8 (C₅, CH) ; 114,6 (C₃, CH) ; 123,0 (C₆, C-S) ; 138,3 (C₁, C-N) ; 152,4 (C₄, C-OH).

✚ **Infrarouge** : Vibrations des liaisons aromatiques : 810, 1470 et 1590 cm⁻¹ ; vibrations des liaisons C-N aromatiques : 1215 cm⁻¹ ; Vibrations des liaisons OH aromatiques : 3300 cm⁻¹.

✚ **Analyse Élémentaire (%)** : expérimentale (C = 63,38 ; H = 4,36 ; N = 5,60) ; calculée (C = 63,66 ; H = 4,52 ; N = 5,71).



I.1.7. La 3,7-dipropényloxy-N-méthylphénothiazine (DPOMPT)^[5]



A une solution de 3,7-diphénol-N-méthylphénothiazine (DPMPT) (100 mg, 0,41 mmol) dans 4 mL d'acétone est ajouté du carbonate de potassium (K₂CO₃) (250 mg, 1,80 mmol). Le mélange réactionnel est placé sous agitation à reflux de l'acétone. Quatre équivalents molaires de bromure d'allyle BrC₃H₅ (1,63 mmol, 0,28 mL) sont alors additionnés. Le suivi de la réaction est assuré par chromatographie sur couche mince. Le mélange est ensuite filtré sur célite elle-même rincée à l'acétate d'éthyle. Le filtrat est distillé sous pression réduite puis le produit est purifié par recristallisation dans l'hexane. Le DPOMPT se présente sous la forme d'un solide blanc (0,33 mmol, 107 mg, η = 80%).

✚ **Formule brute** : $C_{19}H_{19}NSO_2$

✚ **Masse moléculaire** : 325,43 $g \cdot mol^{-1}$

✚ **RMN 1H (400,12 MHz)**

$(CD_3)_2SO$, δ en ppm : 3,21

(NCH_3 , s, 3H) ; 4,50 ($O-CH_2$ -, d,

4H, $^3J = 5,2$ Hz) ; 5,23 ($CH=CH_2$,

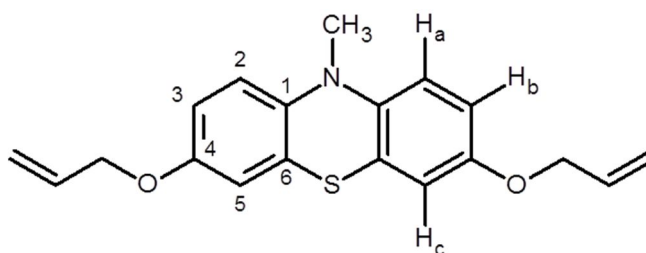
dd, 2H, $^4J = 1,5$ Hz ; $^3J = 10,6$

Hz) ; 5,36 ($CH=CH_2$, dd, 2H, $^4J = 1,5$ Hz ; $^3J = 10,6$ Hz) ; 6,0 ($CH=CH_2$, m, 2H) ; 6,81 (*H*

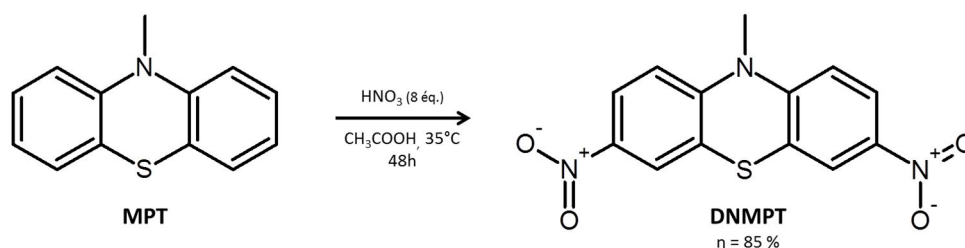
aromatiques, m, 6H).

✚ **RMN ^{13}C (100,12 MHz) $(CD_3)_2SO$, δ en ppm** : 35,1 ($N-CH_3$) ; 68,6 ($Ar-O-CH_2$) ; 113,3 (C_2 , CH) ; 113,7 (C_5 , C-H) ; 114,7 (C_3 , CH) ; 117,3 ($C=CH_2$) ; 123,1 (C_6 , C-S) ; 133,8 ($C=CH_2$) ; 139,5 (C_1 , C-N) ; 153,6 (C_4 , C-O).

✚ **Analyse Élémentaire (%)** : expérimentale (C = 69,49 ; H = 5,87 ; N = 4,30); calculée (C = 70,12 ; H = 5,88 ; N = 4,30).



I.1.8. La 3,7-dinitro-*N*-méthylphénothiazine (DNMPT)



Une solution de *N*-méthylphénothiazine (MPT) (5 g ; 23,44 mmol) dans 25 mL d'acide acétique glacial préalablement dégazé 30 minutes à l'argon est placée sous agitation et sous atmosphère inerte. Une solution d'acide nitrique à 69% (8 éq. ; 187,5 mmol ; 12 mL) dans 30 mL d'acide acétique glacial également préalablement dégazé est alors additionnée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est placé à 35°C sous agitation pour 48h. Le mélange est ensuite plongé dans 500 mL d'eau distillée à 0°C puis le produit précipité est récupéré par filtration, neutralisé par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium saturée puis lavé à l'eau. Le produit est lavé à l'éthanol puis séché sous vide. Le 3,7-dinitro-*N*-méthylphénothiazine est un solide de couleur jaune (6,65 g ; 19,86 mmol ; $\eta = 85\%$).

✚ **Formule brute** : $C_{15}H_9N_3SO_6$

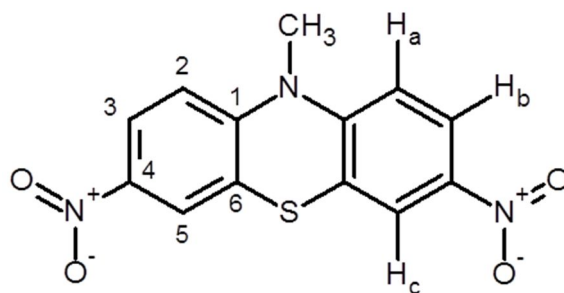
✚ **Masse moléculaire** : $335,29 \text{ g.mol}^{-1}$

✚ **RMN ^1H (400,12 MHz) ($\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ en ppm** : 3,99 (NCH_3 , s, 3H) ; 7,95 (H_a , d, 2H, $^3J = 9,6 \text{ Hz}$) ; 8,56 (H_b , dd, 2H, $^4J = 2,7 \text{ Hz}$; $^3J = 9,6 \text{ Hz}$) ; 8,98 (H_c , d, 2H, $^4J = 2,7 \text{ Hz}$).

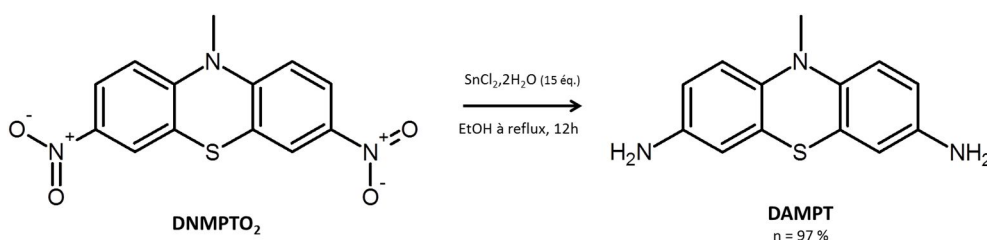
✚ **RMN ^{13}C (100,12 MHz) ($\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ en ppm** : 36,9 (N-CH₃) ; 118,4 (C_5 , CH) ; 124,5 (C_6 , C-S) ; 126,7 (C_2 , CH) ; 127,9 (C_3 , CH) ; 141,9 (C_1 , C-N) ; 142,5 (C_4 , C-NO₂).

✚ **Infrarouge** : Vibrations des liaisons aromatiques : 820 et 1590 cm^{-1} ; Vibrations des liaisons NO₂ : 1310 et 1510 cm^{-1} .

✚ **Analyse Élémentaire (%)** : expérimentale (C = 49,39 ; H = 2,72 ; N = 13,38) ; calculée (C = 46,57 ; H = 2,70 ; N = 12,53) (présence de sulfoxyde et sulfone).

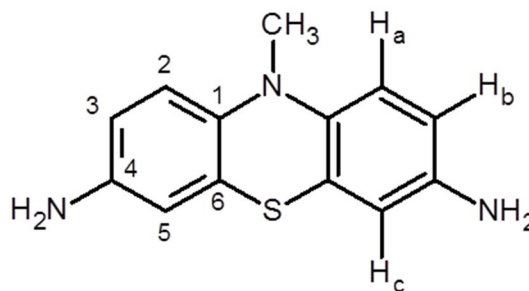


I.1.9. La 3,7-diamino-*N*-méthylphénothiazine (DAMPT)^[6]

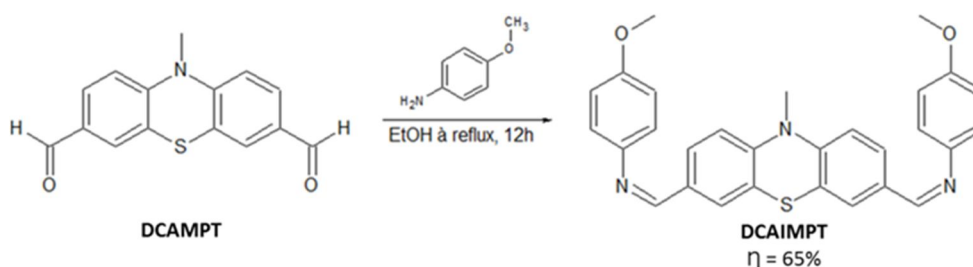


Une solution de 3,7-dinitro-*N*-méthylphénothiazine (DNMPT) (0,5 g ; 1,5 mmol) et de chlorure d'étain di-hydraté (Sn(II)Cl_2) (22,5 mmol ; 5 g) dans 30 mL d'éthanol absolu préalablement dégazé 30 minutes à l'argon est placée sous agitation et sous atmosphère inerte à reflux pour 12h. Puis le mélange est plongé dans 300 mL d'eau distillée à 0°C et le pH de la solution est ramené à 7 par une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium. Le mélange est ensuite extrait par de l'acétate d'éthyle (4x75 mL). Les phases organiques sont lavées par une solution de saumure puis séchées sur sulfate de magnésium anhydre. Après concentration dans un minimum d'acétate d'éthyle, le produit est précipité dans un large excès d'hexane, filtré et séché sous vide à 80°C, le 3,7-diamino-*N*-méthylphénothiazine est un solide de couleur blanc légèrement bleuté (0,387 g ; 1,45 mmol ; $\eta = 97\%$).

- ✚ **Formule brute** : $C_{13}H_{13}N_3S$
- ✚ **Masse moléculaire** : $243,33 \text{ g.mol}^{-1}$
- ✚ **RMN ^1H (400,12 MHz) CDCl_3 , δ en ppm** :
 3,26 (NCH_3 , s, 3H) ; 3,41 (NH_2 , s large, 4H) ;
 6,52 (H_b , dd, 2H, $^4J = 4,0 \text{ Hz}$; $^3J = 8,0 \text{ Hz}$) ;
 6,57 (H_c , d, 2H, $^4J = 4,0 \text{ Hz}$) ; 6,61 (H_a , d, 2H,
 $^3J = 8,0 \text{ Hz}$).
- ✚ **RMN ^{13}C (100,12 MHz) CDCl_3 , δ en ppm** : 35,3 (N-CH_3) ; 114,3 (C_5 , CH) ; 114,4 (C_2 , CH) ; 114,6 (C_3 , CH) ; 124,5 (C_6 , C-S) ; 139,1 (C_1 , C-N) ; 141,3 (C_4 , C- NH_2).
- ✚ **Infrarouge** : Vibrations des liaisons aromatiques : 860 et 1500 cm^{-1} ; Vibrations des liaisons C-N aromatiques : 1325 cm^{-1} ; Vibrations des liaisons alcanes C-H : 1470 et 2970 cm^{-1} ; Vibrations des liaisons amines : 1595 , 1730 , 3320 et 3410 cm^{-1} .
- ✚ **Analyse Élémentaire (%)** : expérimentale (C = 64,42 ; H = 5,07 ; N = 17,05) ; calculée (C = 64,17 ; H = 5,38 ; N = 17,27).



I.1.10. La 3,7-dianisidimine-*N*-méthylphénothiazine (DCAIMPT)^[7]



Dans un ballon est pesé 100 mg de 3,7-dicarbaldéhyde-10H-méthylphénothiazine (0,37 mmol) ainsi que 2 équivalents molaires d'anisidine (0,74 mmol ; 91 mg). 10 mL d'éthanol sont additionnés puis le mélange est placé sous agitation à reflux de l'éthanol pour 12h. Le mélange est ramené à température ambiante puis filtré. On récupère un solide de couleur jaune qui est lavé plusieurs fois au toluène. Le produit est récupéré puis purifié par recristallisation dans le toluène. La DCAIMPT est récupérée sous la forme d'un solide jaune (115 mg ; 0,24 mmol ; $\eta = 65\%$).

✚ **Formule brute** : $C_{29}H_{25}N_3SO_2$

✚ **Masse moléculaire** : 479,59 g.mol⁻¹

✚ **RMN ¹H (400,12 MHz) CDCl₃,**

δ en ppm : 3,46 (NCH₃, s, 3H)

; 3,83 (OCH₃, s, 6H) ; 6,86 (*H_a*,

d, 2H, ³J = 8,0 Hz) ; 6,92 (*H_e*,

d, 4H, ³J = 8,0 Hz) ; 7,21 (*H_d*,

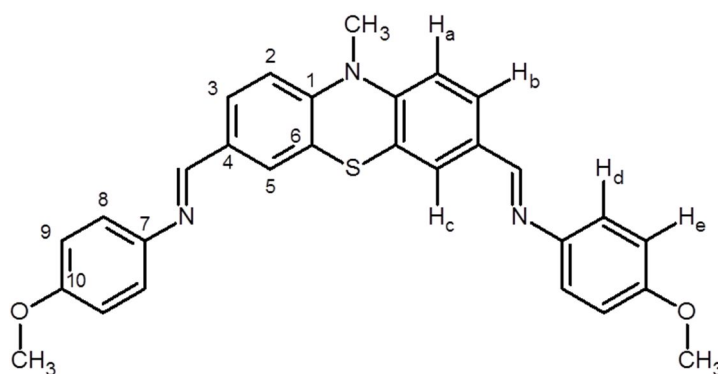
d, 4H, ³J = 8,0 Hz) ; 7,64 (*H_b*,

dd, 2H, ⁴J = 4,0 Hz ; ³J = 8,0

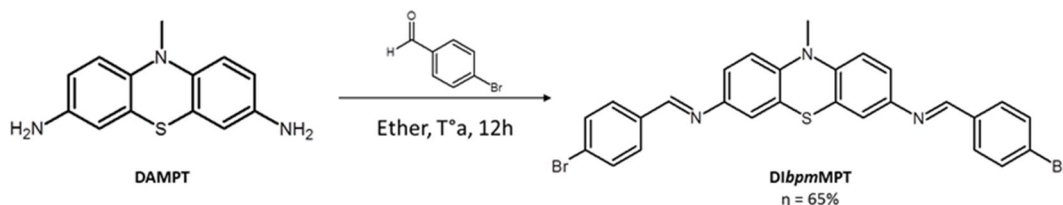
Hz) ; 7,70 (*H_c*, d, 2H, ⁴J = 4,0 Hz) ; 8,35 (CH=N, s, 2H).

✚ **RMN ¹³C (100,12 MHz) CDCl₃, δ en ppm** : 35,9 (N-CH₃) ; 55,5 (O-CH₃) ; 114,2 (C₆, C-S) ; 114,4 (C₈, CH) ; 122,2 (C₉, CH) ; 123,5 (C₂, CH) ; 126,8 (C₅, CH) ; 128,7 (C₃, CH) ; 131,6 (C₄, C) ; 144,9 (C₁, C-N) ; 147,1 (C₇, C) ; 156,7 (C₁₀, C-OCH₃) ; 158,2 (CH=N).

✚ **Analyse Élémentaire (%)** : expérimentale (C = 73,11 ; H = 5,27 ; N = 8,93); calculée (C = 72,63 ; H = 5,25 ; N = 8,76).



I.1.11. La 3,7-diimino-4-bromophényl-méthylène-N-méthylphénothiazine (DlbpMPT)^[8]



A une solution de 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine (DAMPT) (100 mg, 0,41 mmol) dans 5 mL d'éther diéthylique sec sont additionnés 2 équivalents molaires de 4-bromobenzaldéhyde (0,82 mmol, 152 mg). Le mélange réactionnel est placé sous agitation à température ambiante sur tamis moléculaire. Après 12h, le précipité jaune obtenu est filtré puis nettoyé à l'éthanol. Le produit est ensuite recristallisé dans le toluène. Le produit se présente sous la forme d'un solide jaune (154 mg, 0,27 mmol, η = 65%).

Formule brute : $C_{27}H_{19}N_3SBr_2$

Masse moléculaire : 577,33 $g \cdot mol^{-1}$

RMN 1H (400,12 MHz) $CDCl_3$,

δ en ppm : 3,42 (NCH_3 , s, 3H)

; 6,83 (H_a , d, 2H, $^3J = 8,0$ Hz) ;

7,11 (H_b , dd, 2H, $^4J = 2,4$ Hz ;

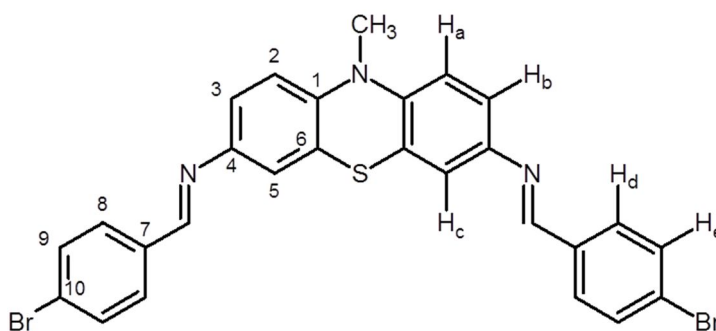
$^3J = 8,0$ Hz) ; 7,14 (H_c , d, 2H,

$^4J = 2,4$ Hz) ; 7,60 (H_d , d, 4H,

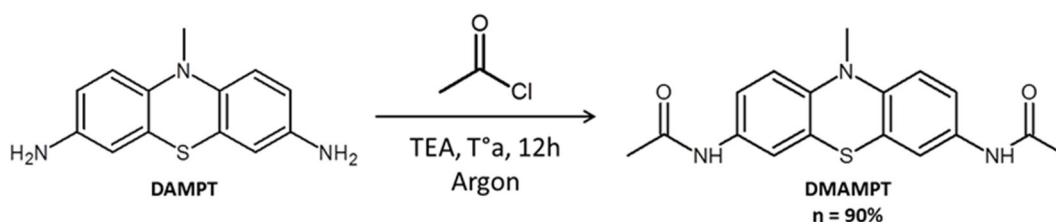
$^3J = 8,5$ Hz) ; 7,75 (H_e , d, 4H, $^3J = 8,5$ Hz) ; 8,42 ($CH=N$, s, 2H).

RMN ^{13}C (100,12 MHz) $CDCl_3$, δ en ppm : 35,8 ($N-CH_3$) ; 114,5 (C_6 , C-S) ; 121,2 (C_3 , CH) ; 123,9 (C_2 , CH) ; 130,2 (C_{10} , C-Br) ; 131,1 (C_8 , CH) ; 132,2 (C_9 , CH) ; 132,6 (C_7 , C) ; 135,3 (C_5 , CH) ; 144,3 (C_4 , C) ; 146,3 (C_1 , C-N) ; 157,2 ($CH=N$).

Analyse Élémentaire (%) : expérimentale (C = 56,48 ; H = 3,12 ; N = 7,82) ; calculée (C = 56,17 ; H = 3,32 ; N = 7,28).



I.1.12. La 3,7-diméthylamide-*N*-méthylphénothiazine (DMAMPT)^[9]

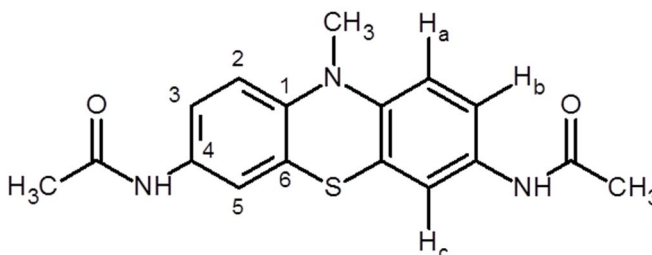


Une solution de 3,7-diamino-*N*-méthylphénothiazine (DAMPT) (50 mg, 0,20 mmol) dans 4 mL de triéthylamine (TEA) distillée est placée sous agitation à température ambiante et sous atmosphère inerte. Trois équivalents molaires de chlorure d'acétyle fraîchement distillé (0,62 mmol, 44 μ L) sont alors additionnés au mélange réactionnel. La réaction est suivie par CCM puis le mélange est ramené à sec avant d'ajouter 10 mL d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium ainsi que 10 mL de dichlorométhane. La phase aqueuse est extraite (3x10 mL) au dichlorométhane puis les différentes phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de sodium anhydre et filtrées. Le filtrat est ensuite distillé sous pression réduite afin de récupérer le produit souhaité qui est par la suite purifié par colonne de chromatographie flash (AcOEt/Hexane ; 50:50 à 100:0). Le DMAMPT se présente sous la forme d'un solide beige (59 mg, 0,18 mmol, $\eta = 90\%$).

✚ **Formule brute** : $C_{17}H_{17}N_3SO_2$

✚ **Masse moléculaire** : $327,40 \text{ g.mol}^{-1}$

✚ **RMN ^1H (400,12 MHz) $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ en ppm** : 2,00 (CO-CH_3 , s, 6H) ; 3,24 (NCH_3 , s, 3H) ; 6,86 (H_a , d, 2H, $^3J = 8,0 \text{ Hz}$) ; 7,32 (H_b , dd, 2H, $^4J = 1,4 \text{ Hz}$; $^3J = 8,0 \text{ Hz}$) ; 7,47 (H_c , d, 2H, $^4J = 1,4 \text{ Hz}$) ; 9,84 (NH, s, 2H).

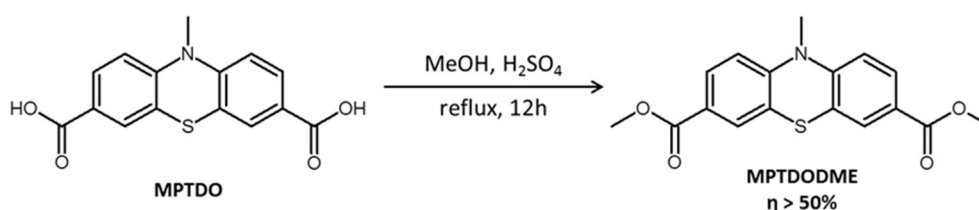


✚ **RMN ^{13}C (100,12 MHz), δ en ppm** : non déterminé

✚ **Analyse Élémentaire (%)** : expérimentale (C = 62,93 ; H = 5,15 ; N = 12,38) ; calculée (C = 62,36 ; H = 5,23 ; N = 12,83).

I.1.13. La *N*-méthylphénothiazine-3,7-dioïque-, diméthyle ester

(MPTDODME)

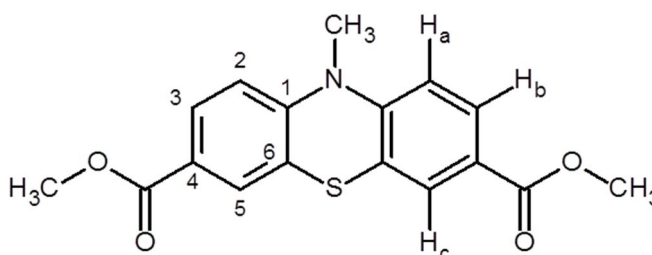


A une solution de *N*-méthylphénothiazine-3,7-dioïque (MPTDO) (100 mg, 0,33 mmol) dans 4 mL de méthanol est ajouté en quantité catalytique de l'acide sulfurique concentré. Le mélange réactionnel est placé sous agitation à reflux du méthanol durant 8h. La solution est ensuite plongée dans un excès d'eau distillée puis filtrée. Le produit récupéré est purifié par colonne de chromatographie flash (AcOEt/Hexane ; 80:20 %) puis séché sous vide. Le MPTDODME est récupéré sous la forme d'un solide blanc (54 mg, 0,16 mmol, $\eta = 50\%$)

✚ **Formule brute** : $C_{17}H_{15}NSO_4$

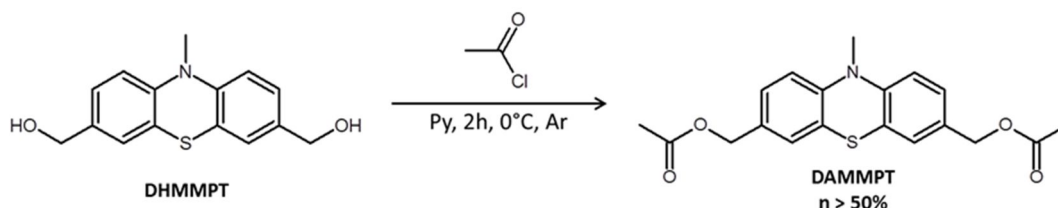
✚ **Masse moléculaire** : $329,37 \text{ g.mol}^{-1}$

✚ **RMN ^1H (400,12 MHz) CDCl_3 , δ en ppm** : 3,82 (NCH_3 , s, 3H) ; 3,97 (O-CH_3 , s, 6H) ; 7,40 (H_a , d, 2H, $^3J = 8,9 \text{ Hz}$) ; 8,32 (H_b , dd, 2H, $^4J = 2,0 \text{ Hz}$; $^3J = 8,9 \text{ Hz}$) ; 8,81 (H_c , d, 2H, $^4J = 2,0 \text{ Hz}$).



- RMN ^{13}C (100,12 MHz), δ en ppm : 36,7 (N-CH₃) ; 52,6 (O-CH₃) ; 116,2 (C₂, CH) ; 124,8 (C₆, C-S) ; 126,1 (C₃, CH) ; 134,5 (C₅, CH) ; 144,5 (C₁, C-N) ; 165,3 (C=O).
- Analyse Élémentaire (%) : expérimentale (C = 56,17 ; H = 4,38 ; N = 3,55); calculée (C = 61,99 ; H = 4,59 ; N = 4,25). Probabilité d'avoir le soufre oxydé en sulfone.

I.1.14. La 3,7-diacétyloxyméthyle-*N*-méthylphénothiazine (DAMMPT)



Une solution de 3,7-dihydroxyméthyl-*N*-méthylphénothiazine (DHMMPT) (66 mg, 0,24 mmol) dans 4 mL de pyridine distillée est placée sous agitation et sous atmosphère inerte à 0°C. Du chlorure d'acétyl (0,53 mmol, 38 μL) est ensuite additionné au mélange réactionnel. La température est ensuite remontée à température ambiante, le mélange est laissé sous agitation durant 2h. S'en suit une addition d'une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (10 mL) puis une extraction au dichlorométhane (3x10 mL). Les différentes phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de magnésium anhydre et filtrées. Après évaporation sous pression réduite, le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie flash (AcOEt/Hexane ; 50:50 à 100:0 %). La DAMMPT est obtenue sous la forme d'une huile jaune (43 mg, 0,12 mmol, $\eta = 50\%$)

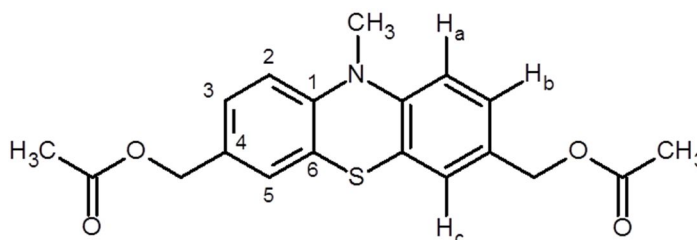
- Formule brute : C₁₉H₁₉NSO₄
- Masse moléculaire : 357,42 g.mol⁻¹

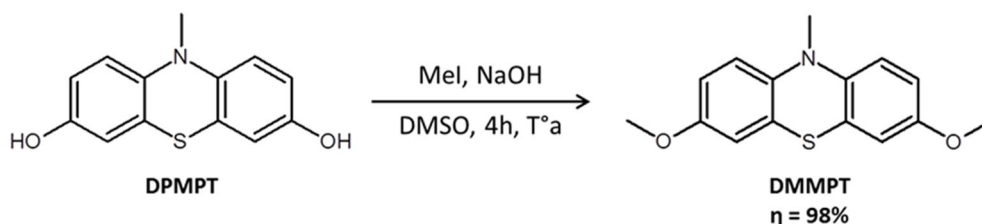
- RMN ^1H (400,12 MHz) CDCl₃, δ en ppm : 2,07 (CO-CH₃, s, 6H) ; 3,37 (NCH₃, s, 3H) ; 4,99 (CH₂-O, s, 4H) ; 6,78 (*H_a*, d, 2H, $^3J = 7,0$ Hz) ; 7,15 (*H_b* et *c*, m, 4H).

- RMN ^{13}C (100,12 MHz) CDCl₃,

δ en ppm : 21,0 (CO-CH₃) ; 35,4 (N-CH₃) ; 65,6 (CH₂-O) ; 93,2 (C₆, C-S) ; 113,9 (C₂, CH) ; 127,4 (C₃, CH) ; 128,0 (C₅, CH) ; 150,8 (C₄, C-CH₂) ; 152,4 (C₁, C-N) ; 171,3 (C=O).

- Analyse Élémentaire (%) : expérimentale (C = 65,85 ; H = 6,35 ; N = 3,92); calculée (C = 63,85 ; H = 5,36 ; N = 3,92).



I.1.15. La 3,7-diméthoxy-*N*-méthylphénothiazine (DMMPT)^[10]

Une solution de 3,7-diphényl-*N*-méthylphénothiazine (DPMPT) (100 mg, 0,41 mmol) et d'hydroxyde de sodium (NaOH, 131 mg, 3,3 mmol) dans 3 mL de diméthylsulfoxyde (DMSO) est placée sous agitation à température ambiante. De l'iodure de méthyle (MeI) (3,3 mmol, 200 μL) est additionné au mélange. Après 8h, le mélange est hydrolysé par 2 mL d'eau distillée entraînant la précipitation du produit. Le mélange est filtré permettant d'obtenir la DMMPT sous la forme d'un solide beige (110 mg, 0,40 mmol, $\eta = 98\%$).

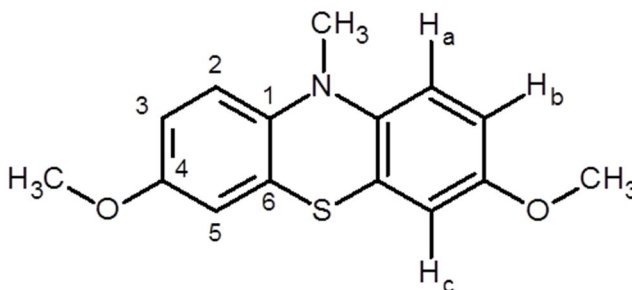
✚ **Formule brute** : $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NSO}_2$

✚ **Masse moléculaire** : $273,35 \text{ g.mol}^{-1}$

✚ **RMN ^1H (400,12 MHz) ($\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ en ppm** : 3,22 (NCH_3 , s, 3H) ; 3,70 (O-CH_3 , s, 6H) ; 6,80 ($H_{a,b \text{ et } c}$, m, 6H)

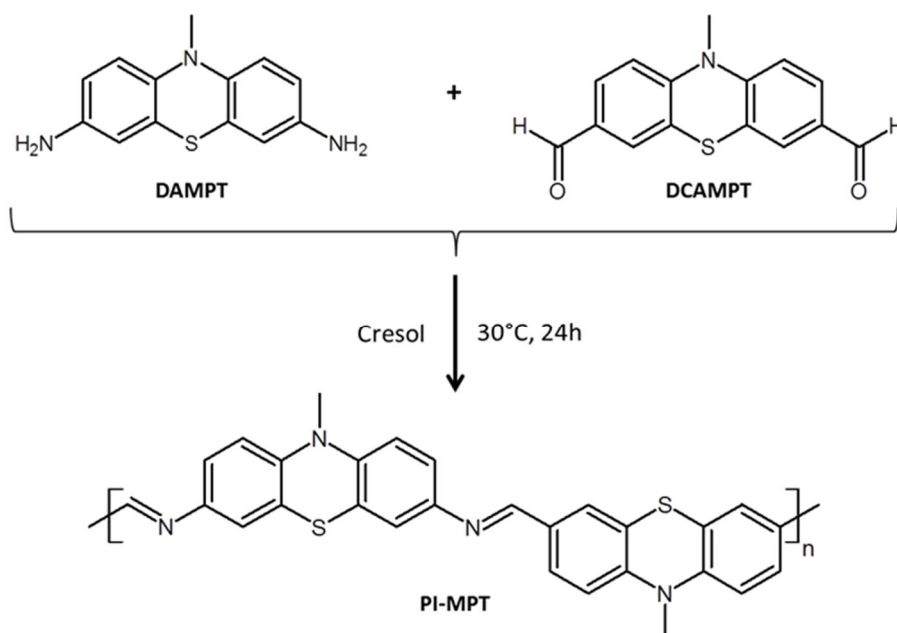
✚ **RMN ^{13}C (100,12 MHz) ($\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ en ppm** : 35,1 (N-CH_3) ; 55,4 (O-CH_3) ; 112,4 (C_5 , CH) ; 112,8 (C_2 , CH) ; 114,7 (C_3 , CH) ; 123,1 (C_6 , C-S) ; 139,4 (C_1 , C-N) ; 154,7 (C_4 , C-O).

✚ **Analyse Élémentaire (%)** : expérimentale (C = 65,88 ; H = 5,31 ; N = 4,69); calculée (C = 65,91; H = 5,53 ; N = 5,12).



I.2. Dérivés de poly(*N*-méthylphénothiazine)

I.2.1. Le poly(imine-*N*-méthylphénothiazine) (PI-MPT)^[11]



A 2 mL de crésol fraîchement distillé est ajouté la 3,7-diamino-*N*-méthylphénothiazine (DAMPT) (100 mg, 0,41 mmol) et 1 équivalent molaire de la 3,7-dicarbaldehyde-*N*-méthylphénothiazine (DCAMPT) (111 mg, 0,41 mmol). Le mélange est placé à 30°C sous agitation magnétique durant 24h. Après précipitation dans un large excès de méthanol, le précipité est récupéré par filtration puis lavé au méthanol par Soxhlet. Après séchage du matériau sous vide à 120°C durant 48h, le poly(imine-*N*-méthylphénothiazine) est obtenu sous la forme d'un solide de couleur jaune-orangé (157 mg, 0,33 mmol, η = 80%).

✚ **Formule brute** : $[C_{28}H_{20}N_4S_2]_n$

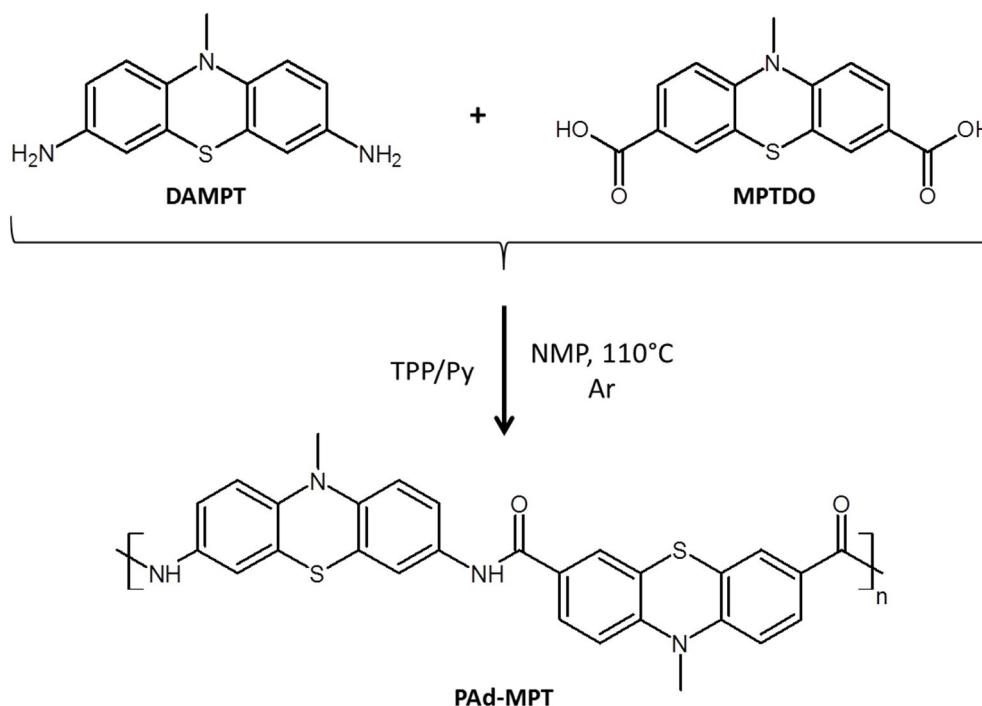
✚ **Masse moléculaire de l'unité de répétition** : 476,62 g.mol⁻¹

✚ **MALDI-TOF** : M_w = 750 à 3800 g.mol⁻¹

✚ **CP-MAS, (12 kHz), δ en ppm** : 35,5 (N-CH₃) ; 114 – 146 (C aromatiques) ; 158,1 (CH=N)

✚ **DSC** : T_g non observé.

✚ **Analyse Élémentaire** : Non effectuée par manque de produit.

I.2.2. Le poly(amide-N-méthylphénothiazine) (PAd-MPT)^[12]

Dans un ballon tricol, la 3,7-diamino-N-méthylphénothiazine (DAMPT) (172 mg, 0,71 mmol) et 1 équivalent molaire de la N-méthylphénothiazine-3,7-dioïque (MPTDO) (0,71 mmol, 213 mg) sont solubilisées dans 5 mL de pyridine distillée. Le mélange est placé sous agitation magnétique et sous atmosphère inerte. Un excès de triphénylphosphite (TPP à 97%) (2,8 mmol, 0,75 mL) est alors additionné avant que le mélange réactionnel ne soit porté à 110°C durant 24h. Après retour à température ambiante, le polymère est précipité dans un large excès d'eau distillée, filtré, lavé au méthanol par Soxhlet puis séché sous vide à 100°C pour 24h. Le PAd-MPT est obtenu sous la forme d'un solide de couleur vert (284 mg, 0,56 mmol, $\eta = 80\%$).

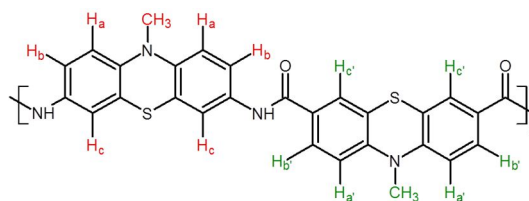
🌈 **Formule brute** : $[\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_2]_n$

🌈 **Masse moléculaire de l'unité de répétition** : $508,62 \text{ g.mol}^{-1}$

🌈 **MALDI-TOF** : $M_w = 500 \text{ à } 2700 \text{ g.mol}^{-1}$

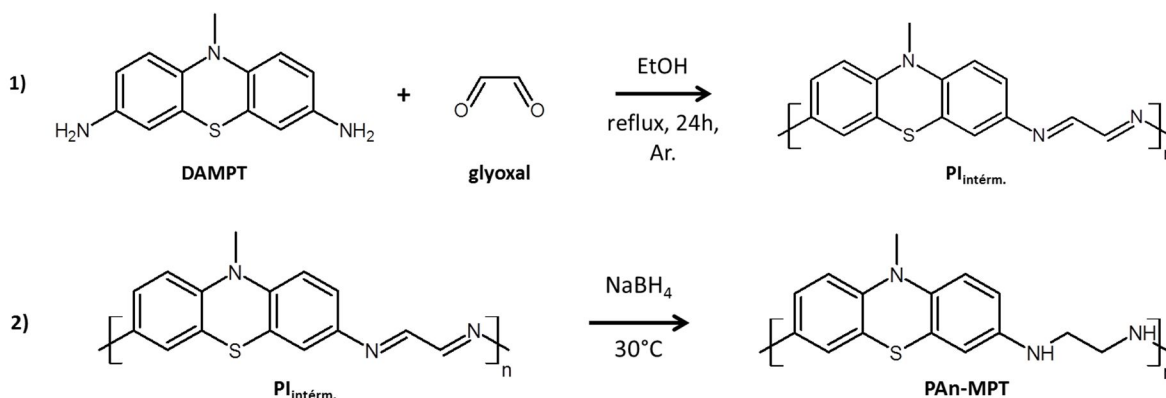
🌈 **RMN ^1H (400,12 MHz) ($\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ en ppm :**

3,37 (NCH₃, s, 3H) ; 3,88 (NCH₃, s, 3H) ; 6,97 (H_a, d large, 2H) ; 7,64 (H_b, dd large, 2Hz) ; 7,70 (H_c, d large, 2H) ; 7,82 (H_a, d large, 2H) ; 8,37 (H_b, dd large, 2Hz) ; 8,73 (H_c, d large, 2H) ; 10,47 (NH-CO, s, 2H).



- ✚ **Infrarouge** : Vibrations des liaisons C-N : 1130 cm^{-1} ; NH amide : 1650 et $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$; C=O : 1590 cm^{-1}
- ✚ **DSC** : $T_g = 251^\circ\text{C}$
- ✚ **Analyse Élémentaire** : expérimentale (C = 56,76 ; H = 3,81 ; N = 9,14) ; calculée (C = 66,12 ; H = 3,96 ; N = 11,02).

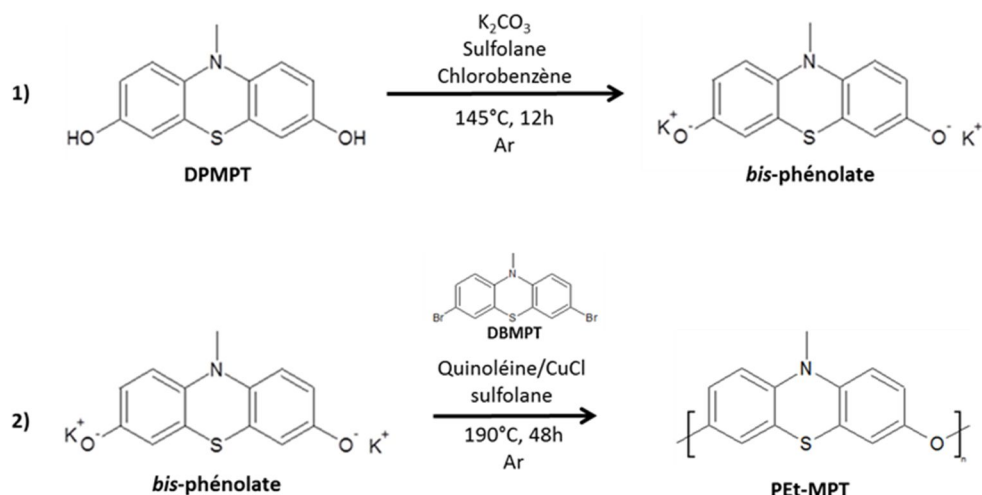
I.2.3. Le poly(amine-*N*-méthylphénothiazine) (PAn-MPT)^[13]



A 5 mL d'éthanol est ajouté la 3,7-diamino-*N*-méthylphénothiazine (DAMPT) (200 mg, 0,82 mmol) ainsi qu'un équivalent molaire de glyoxal (solution à 40% dans H₂O) (0,82 mmol, 93 μL). Le mélange est placé sous agitation magnétique et sous atmosphère inerte à reflux de l'éthanol. Après 24h, la solution est ramenée à température ambiante et 10 équivalents molaire de borohydrure de sodium NaBH₄ sont additionnés (8,2 mmol, 310 mg). Le mélange est placé à 30°C pour 12h supplémentaires. Le polymère est précipité dans un excès d'eau distillée, filtré puis lavé au méthanol par Soxhlet. Après séchage du matériau sous vide à 80°C durant 24h, le poly(amine-*N*-méthylphénothiazine) PAn-MPT est obtenu sous la forme d'un solide de couleur violacé (154 mg, 0,57 mmol, $\eta = 70\%$).

- ✚ **Formule brute** : $[\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}]_n$
- ✚ **Masse moléculaire de l'unité de répétition** : $269,37\text{ g.mol}^{-1}$
- ✚ **MALDI-TOF** : $M_w = 350$ à 1700 g.mol^{-1}
- ✚ **Infrarouge** : Vibrations des liaisons aromatiques : $2700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$; N-H secondaires : 3250 et 1600 cm^{-1} ; C-N : $1030\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$
- ✚ **DSC** : $T_g = 116^\circ\text{C}$
- ✚ **Analyse Élémentaire** : expérimentale (C = 62,17 ; H = 5,16 ; N = 13,96) ; calculée (C = 66,88 ; H = 5,61 ; N = 15,60).

1.2.4. Le poly(éther-*N*-méthylphénothiazine) (PEt-MPT)^[14]



La synthèse nécessite dans un premier temps la préparation du catalyseur quinoléine/chlorure de cuivre (CuCl). Pour ce faire, la quinoléine est distillée sous pression réduite ($T^{\circ}_{\text{éb.}} = 238^{\circ}\text{C}$) puis 375 mg de CuCl sec sont mélangés à 3,3 mL de quinoléine fraîchement distillée. Le mélange est placé sous agitation, sous atmosphère inerte à 25°C pour 48h.

Dans un tricol équipé d'un Dean-Stark, la 3,7-diphénol-*N*-méthylphénothiazine (DPMP) (100 mg, 0,41 mmol) et le carbonate de potassium K_2CO_3 (0,57 mmol, 79 mg) sont ajoutés dans un mélange de sulfolane (1 mL) et de chlorobenzène (2 mL). Le mélange est chauffé à 145°C sous atmosphère inerte et maintenu à cette température pendant 12h. Celui-ci est ensuite porté à 190°C afin d'éliminer le chlorobenzène puis après être redescendu à 80°C , une solution de 3,7-dibromo-*N*-méthylphénothiazine (DBMP) (0,41 mmol, 151 mg) dans 1 mL de sulfolane est additionnée. 0,05 mL de catalyseur préparé précédemment est alors ajouté au mélange réactionnel puis la solution est portée à 190°C durant 24h sous agitation.

Le mélange est ramené à température ambiante puis 5 mL de DMSO sont ajoutés avant de précipiter le polymère dans un mélange d'eau distillée et de méthanol en présence d'acide chlorhydrique. Le produit est filtré puis lavé à l'eau et l'acétone. Après lavage au Soxhlet par le méthanol, le polymère est séché sous vide à 100°C durant 24h. Le PEt-MPT est obtenu sous la forme d'un solide noir (47 mg, 0,20 mmol, $\eta = 50\%$).

🌈 **Formule brute** : $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NSO}]_n$

🌈 **Masse moléculaire de l'unité de répétition** : $227,28 \text{ g.mol}^{-1}$

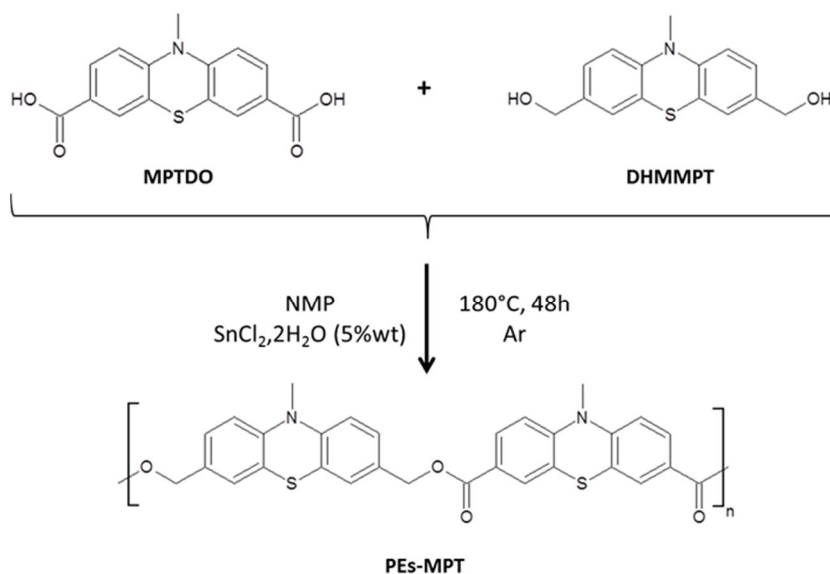
🌈 **MALDI-TOF** : $M_w = 500 \text{ à } 750 \text{ g.mol}^{-1}$

🌈 **Infrarouge** : Vibrations des liaisons C=C aromatiques : $1400\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$; C-O aromatiques : $1150\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$; C-H aromatiques : $800\text{-}860 \text{ cm}^{-1}$

✚ **DSC** : $T_g = 222^\circ\text{C}$

✚ **Analyse Élémentaire** : expérimentale (C = 54,92 ; H = 3,34 ; N = 5,52) ; calculée (C = 68,70 ; H = 3,99 ; N = 6,16).

1.2.5. Le poly(ester-*N*-méthylphénothiazine) (PEs-MPT)^[15]



Dans un ballon tricol équipé d'un Dean-Stark, la 3,7-dihydroxyméthyle-*N*-méthylphénothiazine (DHMMPT) (181 mg, 0,66 mmol), la *N*-méthylphénothiazine-3,7-dioïque (MPTDO) (200 mg, 0,66 mmol) et 1 mg de chlorure d'étain dihydraté (0,5% massique) sont solubilisées dans 2 mL de NMP. Le mélange est placé sous agitation magnétique et sous atmosphère inerte à 180°C pour 48h. Le mélange est ensuite ramené à température ambiante puis le polymère est précipité dans un large excès de méthanol puis filtré. Une purification au méthanol par Soxhlet est effectuée avant que le produit ne soit séché sous vide à 100°C pour 24h. Le PEs-MPT est obtenu sous la forme d'un solide marron (47 mg, 0,20 mmol, $\eta = 50\%$).

✚ **Formule brute** : $[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_4]_n$

✚ **Masse moléculaire de l'unité de répétition** : 538,64 g.mol⁻¹

✚ **MALDI-TOF** : non déterminé

✚ **Infrarouge** : Vibrations des liaisons C=C aromatiques : 1350-1650 cm⁻¹ ; C-O : 1300 cm⁻¹ ; C=O : 1700 cm⁻¹

✚ **DSC** : $T_g =$ non observé

✚ **Analyse Élémentaire** : expérimentale (C = 68,43 ; H = 4,70 ; N = 6,67) ; calculée (C = 66,89 ; H = 4,12 ; N = 5,20).

II. Techniques expérimentales

II.1. Caractérisations physico-chimiques

II.1.1. Spectroscopie RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) désigne une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire et placés dans un champ magnétique. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Brücker Ascend 400 à une fréquence de 400,12 MHz pour le proton et à 100,12 MHz pour le carbone. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS), référence en spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C .

II.1.2. Spectroscopie RPE

La résonance paramagnétique électronique (RPE) désigne la propriété de certains électrons à absorber, puis réémettre l'énergie d'un rayonnement électromagnétique lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Seuls les électrons non-appariés présents dans des espèces chimiques radicalaires ainsi que dans les sels et complexes des métaux de transition, présentent cette propriété. Les spectres RPE ont été enregistrés sur la plate-forme dédiée à cette étude au sein du Département de Chimie Moléculaire (DCM) de Grenoble sur un spectromètre Bruker EMX équipé d'une cavité Bruker ER4102ST standard à température ambiante. La puissance micro-onde était de 7 mW, la modulation d'amplitude de 1 G et la modulation de fréquence de 100 kHz. Les mesures ont été effectuées dans des solutions d'ACN/TBAP (tétrabutylammonium perchlorate) 10^{-1} M en pipette Pasteur.

II.1.3. Spectroscopie UV-visible

Les données UV-visibles ont été obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-2501PC en utilisant des cuves en quartz. La solution de référence utilisée est une solution d'ACN/TBAP 10^{-1} M. Les spectres sont analysés avec le logiciel UV-Probe 2.21.

II.1.4. MALDI-TOF

Les spectres de masse MALDI ont été obtenus avec un spectromètre Autoflex Speed TOF/TOF (Bruker Daltonics) équipé avec un laser 355 nm Smartbeam II. Les spectres sont acquis en mode linéaire positive avec une tension d'accélération de 19,5 kV. La calibration est effectuée en utilisant une solution de peptide standard (Bruker Daltonics) mixé avec une matrice DHB. Les échantillons sont déposés sur une plaque cible d'acier MTP 384. Les spectres sont analysés avec le logiciel Flex Analysis (Bruker Daltonics).

II.1.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique et permet entre autre de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des polymères. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte pour éviter toute réaction du matériau avec l'atmosphère du four. L'appareil utilisé est une DSC 1 Star^e System (Metler Toledo). L'échantillon, entre 5 et 10 mg, est placé dans une capsule en aluminium sertie. Les échantillons ont été étudiés avec une vitesse de chauffe variant de 20 à 30°C.min⁻¹ avec un cycle thermique précis. Une première phase d'équilibration (2 min) de l'échantillon à 25°C puis une première montée en température de 20°C.min⁻¹ jusqu'à 350°C. Cette première montée en température permet d'avoir un contact optimal entre le fond de la capsule et le polymère. Une deuxième phase isotherme de 2 min à 350°C (température inférieure à la température de dégradation) suivi d'une descente à 30°C.min⁻¹ pour revenir à température ambiante. Après 3 min à cette température, la dernière phase est une montée à 30°C.min⁻¹ jusqu'à 350°C. La valeur de T_g a été prise lors de ce deuxième passage.

II.2. Electrochimie

II.2.1. Cellule analytique à trois électrodes

La totalité des mesures électrochimiques en cellules trois électrodes est effectuée en boîte-à-gants (BAG) sous atmosphère contrôlée d'argon à température ambiante. Le solvant utilisé est l'acétonitrile (ACN) Rathburn de haute qualité HPLC (grade S, [H₂O] ≤ 100 ppm) sans purification préalable. Quelques mesures sont également menées dans un mélange ACN/diméthylformamide (DMF) où le DMF est préalablement distillé puis stocké sur tamis moléculaire sous atmosphère inerte. L'électrolyte, le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) à 10⁻¹ M dans l'ACN est stocké sous atmosphère inerte en BAG (O₂ < 5 ppm, H₂O > 10 ppm).

Les mesures sont enregistrées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VSP Biologic science instruments. Le logiciel de traitement est EC-Lab. Le système conventionnel à trois électrodes est utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltampérométrie cyclique et pour les électrolyses à potentiel contrôlé. L'électrode de référence est le système Ag⁺/Ag constitué d'un fil d'argent plongé dans une solution d'AgNO₃ à 10⁻² M dans un mélange ACN/TBAP à 10⁻¹ M. L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine (Pt) plongée dans la solution ACN/TBAP à 10⁻¹ M. Pour finir, l'électrode de travail utilisée est un disque de 2 mm de diamètre de platine ou de 3 mm de carbone vitreux. Ces électrodes sont polies avec de la pâte diamantée de 2 µm (Escil). Des cellules électrochimiques Metrohm EA de 10 mL complètent le montage. Le montage global est représenté sur le **Schéma 1**.

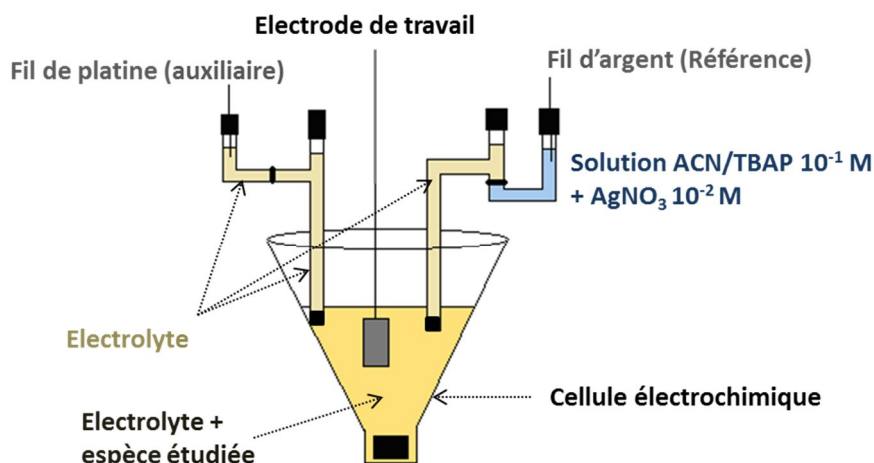


Schéma 1 : Représentation de la cellule électrochimique à trois électrodes

II.2.2. Tests électrochimiques en cyclage en cellule de type Swagelok®

Electrolyte

L'électrolyte choisi est un mélange d'éthylène carbonate (EC) et de diméthylcarbonate (DMC) en proportion massique équivalente auquel s'ajoute un sel de lithium, l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , à une concentration d'une mole par litre. Cet électrolyte, connu sous le nom LP30®, est stocké sous atmosphère inerte. Il est utilisé dans l'état.

Electrode négative

L'électrode négative est un disque de lithium de 9 mm de diamètre déposé contre le collecteur de courant. Ces disques sont découpés à l'emporte-pièce entre deux feuilles de papier anti-adhésif. La surface du lithium est proprement nettoyée et polie avant utilisation sur une règle métallique recouverte de papier anti-adhésif.

Electrode positive

La conductivité électronique intrinsèque des matériaux étudiés dans ce travail étant insuffisante, voire inexistante, il est indispensable d'assurer une percolation électronique optimale avec le collecteur de courant. Pour ce faire, le polymère étudié est mélangé avec un additif conducteur électronique de type noir de carbone. La liste des composants constituant l'électrode positive est résumée ci-dessous :

- ✚ La matière active (MA), à savoir les polymères dérivés de MPT synthétisés.
- ✚ L'additif conducteur électronique : noir de carbone de grade Super P® (C-65) d'une surface spécifique de $62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ avec des particules de 50 nm de diamètre. Des fibres de carbones de type VGCF® de diamètre et de longueur de 150 nm et 10-20 μm respectivement, sont également ajoutées. Leurs surfaces spécifiques sont de l'ordre de $13 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.
- ✚ Un liant polymère de type PVdF (Solef® 6020) en solution dans la NMP distillée. En effet, ce liant est très souvent utilisé dans les formulations d'électrodes pour accumulateurs Li-ion en raison de sa stabilité chimique et électrochimique.

Préparation type d'une encre

Un broyage à sec de la matière active (20 mg, 50% en masse) est effectué dans un mortier en agate. Le noir de carbone Super P® (10 mg, 25% en masse) ainsi que le VGCF® (4 mg, 10% en masse) sont ensuite ajoutés avant de placer le mélange dans 3 mL d'hexane distillé et de placer le tout aux ultrasons durant 20 min afin d'obtenir une bonne dispersion de la suspension. La solution est ramenée à sec dans une étuve ventilée à 30°C. Après évaporation du solvant, 400 μL de NMP contenant le liant (6 mg, 15% en masse) sont ajoutés au mélange, permettant d'atteindre une viscosité suffisante de l'encre. Finalement le ratio MA/C/PVdF (C étant la somme totale de carbone ajouté) est fixé à 50/35/15 en pourcentages massiques.

Après homogénéisation par agitation rotative pendant 1h minimum, 10 μL sont déposés sur une pastille d'Inox® de 8 mm de diamètre. Des grammages de 0,5 à 2 mg.cm^{-2} ont ainsi été obtenus pour les compositions d'électrodes décrites précédemment.

Une fois enduites, les électrodes sont séchées en étuve ventilée à 30°C sous air durant 48h afin d'éliminer la NMP de la formulation. Pour finir, elles subissent un dernier séchage sous vide à 40°C avant d'être pesées et mesurées puis introduites en BAG.

Séparateur

Deux disques de séparateurs sont utilisés à savoir un disque de Viledon® de 8 mm de diamètre préalablement découpé à l'emporte-pièce et séché sous vide à 30°C ainsi qu'un disque de Celgard® de dimension identique et séché pareillement.

Montage en cellule Swagelok®

Les matériaux actifs sont testés électrochimiquement en cellules Swagelok®. Le mode d'assemblage est visible sur le **Schéma 2**. Le montage est réalisé en BAG sous atmosphère inerte d'argon pour éviter toutes réactions du lithium métal et de l'électrolyte avec l'azote et l'eau de l'air ambiant.

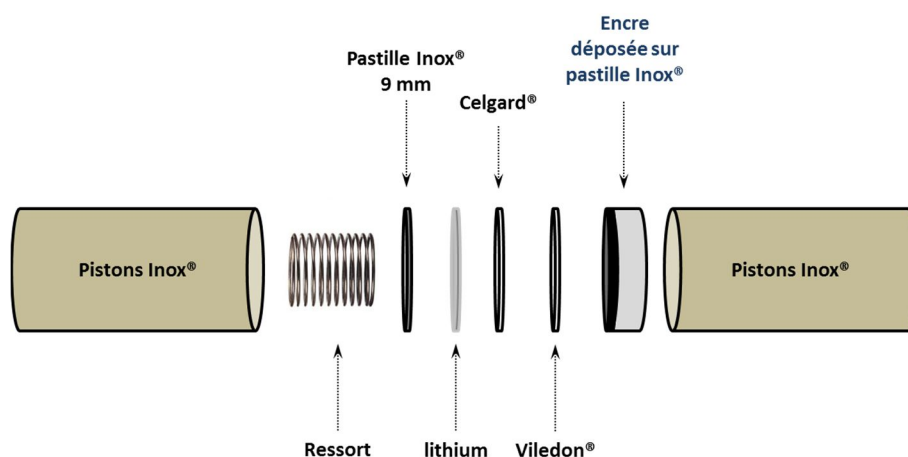


Schéma 2 : Représentation schématique de l'assemblage d'une cellule Swagelok® en cellule Li-ion

L'électrode positive et le Viledon® (FS 2126, Freudenberg) sont disposés sur un piston. 50 μL d'électrolyte sont alors ajoutés puis le disque de Celgard® (2400) est ajouté. L'électrode négative de 8 mm de diamètre de lithium est déposée par-dessus puis une pastille Inox® est calée sur l'ensemble. 200 μL d'électrolyte sont ajoutés en réserve puis un ressort et un deuxième piston Inox® est assemblé avant serrage complet de la cellule le tout en maintenant l'empilement pour qu'il ne se déforme pas. L'ensemble est ensuite protégé par un film de paraffine pour ralentir voire annihiler l'éventuelle diffusion de l'humidité à travers les joints de la cellule. Les piles ainsi montées sont testées électrochimiquement sur des bancs de cyclage de type Solartron 1470. Tous les tests sont effectués en étuve thermostatée à 25°C.

Références bibliographiques

- [1] M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 2602–2614.
- [2] S. Ebdrup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, *1*, 1147–1150.
- [3] E. Weber, I. Csoregh, B. Stensland, M. Czugler, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**.
- [4] I. K. Moon, J.-W. Oh, N. Kim, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2008**, *194*, 327–332.
- [5] W. Chen, X.-D. Yang, Y. Li, L.-J. Yang, X.-Q. Wang, G.-L. Zhang, H.-B. Zhang, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4250–5.
- [6] C. M. Wischik, J. E. Rickard, C. R. Harrington, D. Horsley, J. M. D. Storey, *3,7-Diamino-10H-Phenothiazine Salts and Their Use*, **2007**, WO 2007/110627.
- [7] R. M. and N. D. J. Christine A. Caputo, Jacquelyn T. Price, Michael C. Jennings, *Dalton Trans.* **2008**, 3461–3469.
- [8] E. Gal, Synthesis and Characterization of Some New Heterocyclic Aromatic Derivatives, Precursors for Materials with Nonlinear Optical Properties, University Cluj-Napoca, **2010**.
- [9] L. Hao, Y. Li, W. He, H. Wang, G. Shan, J. Jiang, Y. Li, Z. Li, *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 117–24.
- [10] N. J. Hales, H. Heaney, J. H. Hollinshead, S. V. Ley, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7741–7754.
- [11] K. Suematsu, K. Nakamura, J. Takeda, *Polym. J.* **1983**, *15*, 71–79.
- [12] N. Yamazaki, F. Higashi, J. Kawabata, *J. Polym. Sci.* **1974**, *12*, 2149–2154.
- [13] M. B. Abrams, B. L. Scott, R. T. Baker, *Organometallics* **2000**, *19*, 4944–4956.
- [14] J. Wang, Y. Gao, A. R. Hlil, A. S. Hay, *Macromolecules* **2008**, *41*, 298–300.
- [15] J.-B. Zeng, Y.-D. Li, Q.-Y. Zhu, K.-K. Yang, X.-L. Wang, Y.-Z. Wang, *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50*, 1178–1186.

CONCLUSION GENERALE



Ce travail s'est inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux d'électrode positive et pour ce faire, l'utilisation de composés organiques a été privilégiée. En effet, en plus d'apporter une alternative crédible aux matériaux inorganiques en présentant des capacités toutes aussi élevées, leur adaptabilité à différents cations est un avantage certain. Le sodium, élément abondant et donc de moindre coût, est un exemple de ces cations utilisables avec des positives organiques. L'organique se pose alors comme une des pistes sérieuses pour une application en technologie lithium-ion.

La première phase de ce travail s'est articulée autour de la synthèse de monomères dérivés de l'unité *N*-méthylphénothiazine (MPT) en favorisant l'intégration de fonctions possédant un caractère donneur d'électron ce qui permet de moduler les potentiels d'oxydation de l'unité MPT. L'étude électrochimique menée sur ces composés a permis d'observer certes les effets attendus comme une modulation des potentiels mais également d'autres effets moins prévisibles comme la perte totale de réversibilité lors de l'ajout de fonctions carbonyles en position 3 et 7 des cycles aromatiques de la MPT. Une caractérisation spectrale UV-visible et RPE des différents dérivés a été faite afin de vérifier la stabilité par rapport au temps des composés oxydés (i.e. radicaux cations) et de les caractériser. Ceci nous a permis de sélectionner les cibles les plus intéressantes tout en gardant en tête que la réversibilité des processus d'oxydation ainsi que la moindre oxydation parasite de l'électrolyte étaient primordiales.

Dans un second temps, les polymérisations des unités *N*-méthylphénothiazines modifiées ont été principalement menées à travers des polycondensations et ont permis d'obtenir plusieurs polymères comportant les fonctions étudiées précédemment. Certains d'entre eux, comme le dérivé polyamide (PAd-MPT) ou polyamine (PAN-MPT), possèdent des sites fonctionnalisables pouvant accueillir dans le cadre de futurs travaux, des fonctions post-réticulables et/ou des fonctions ioniques. L'étude du comportement électrochimique de ces matériaux, effectuée essentiellement en cellule lithium/matériaux organiques, a montré que leur oxydation obéit à un processus réversible et permettait pour le dérivé poly(imine) (PI-MPT), et dans une moindre mesure le dérivé poly(éther) (PEt-MPT), d'obtenir des capacités massiques intéressantes, de bonnes stabilité en cyclage. Cependant, la dissolution partielle de certains des matériaux, probablement à l'état oxydé, constitue un frein majeur à leur utilisation comme électrode positive. Cette dissolution est sans aucun doute la conséquence des faibles masses molaires obtenues par polycondensation. Outre l'aspect solubilisation, un travail d'optimisation des encres et dépôts employés reste à être mené, travail qui devrait permettre d'améliorer sensiblement les résultats obtenus.

D'autres polymères n'ont pas pu être synthétisés par manque de temps, notamment la polymérisation radicalaire du dérivé bis-allyle (DPOMPT) qui permettrait de conserver les potentiels d'oxydation de la fonction éther tout en permettant probablement d'obtenir des masses molaires plus importantes évitant leur solubilisation à l'état oxydé.

L'ensemble de cette étude ouvre de belles perspectives pour l'utilisation de dérivés de MPT comprenant des fonctions amine ou éther car elles permettraient d'exploiter les deux systèmes redox de cette molécule et ainsi atteindre des capacités intéressantes. Il apparaît alors impératif d'annihiler, ou dans un premier temps de limiter, la solubilité des matériaux durant les cycles de charge et décharge. L'utilisation d'autres méthodes de synthèse est une des pistes envisagées pour augmenter la masse molaire des polymères obtenus, notamment l'utilisation de synthèse assistée par micro-onde. En effet, les unités *N*-méthylphénothiazines présentent une structure très rigide et il est aisément imaginable qu'un apport énergétique supérieur permettrait d'engendrer de plus longues chaînes. L'incorporation de co-monomère léger et flexible est également une autre possibilité. En parallèle, une réticulation des matériaux est de toute manière souhaitable pour exploiter au mieux les caractéristiques des dérivés étudiés dans ce manuscrit.

Une dernière piste intéressante à exploiter à l'issue de ce travail, est le greffage des molécules synthétisées sur des squelettes polymères adaptés, n'augmentant pas trop la masse de l'unité de répétition. Il est ainsi tout à fait envisageable de greffer la 3,7-diamino-*N*-méthylphénothiazine (DAMPT) sur un squelette poly(épichlorohydrine) par exemple.

De nombreuses portes restent ainsi à ouvrir et à explorer pour exploiter au mieux les caractéristiques de ces dérivés qui sont à l'heure actuelle encore qu'une promesse, promesse que l'organique sera capable de répondre aux besoins futurs des technologies de batteries et à fortiori celle du lithium-ion.

VERS DES BATTERIES LITHIUM ORGANIQUES INNOVANTES METTANT EN JEU DES POLYMERES A BASE DE N-METHYLPHENOTHIAZINES MODIFIEES

Résumé

La *N*-méthylphénothiazine (MPT) est une cible de choix pour développer des matériaux organiques redox performants pour électrodes positives de batterie lithium-ion. Ces matériaux dits organiques sont aujourd'hui une alternative crédible aux matériaux inorganiques, actuellement utilisés dans les accumulateurs, de par leurs coûts et toxicité moindres.

C'est dans cette optique que des polymères redox contenant l'unité *N*-méthylphénothiazine ont été synthétisés et caractérisés. Leurs propriétés électrochimiques ont été étudiées en solution via l'utilisation de molécules modèles puis en cellule électrochimique à négative de lithium.

Mais pourquoi la *N*-méthylphénothiazine ? Cette cible redox présente deux systèmes réversibles mais en l'état, seul le premier est exploitable. L'objectif de cette thèse a donc été de modifier chimiquement la molécule afin de moduler les valeurs de potentiels de ses deux systèmes et ainsi les rendre électrochimiquement actifs dans la fenêtre de stabilité des électrolytes de la technologie lithium, permettant de presque doubler la capacité théorique.

Ces dérivés ont ensuite pu être polymérisés et testés électrochimiquement, des performances intéressantes ont été obtenues pour certains d'entre eux. Mais malgré l'utilisation de matériaux insolubles à l'état neutre, les cyclages galvanostatiques ont mis en évidence une dissolution des matériaux à l'état oxydé, du moins pour les polymères de plus faibles masses, induisant une diminution de la capacité.

Mots clés : électrochimie, *N*-méthylphénothiazine, batterie lithium-ion, polymère organique redox

TOWARDS INNOVATIVE ORGANIC LITHIUM BATTERIES INVOLVING MODIFIED N-METHYLPHENOTHIAZINE-BASED POLYMERS

Abstract

The *N*-methylphenothiazine (MPT) is a prime target with the aim of developing innovative redox organic materials useful as positive electrode of lithium-ion battery. These organic materials are today a credible alternative to inorganic materials by their lower cost and toxicity.

It is in this context that MPT-based redox polymers have been synthesized and characterized. Their electrochemical properties have been investigated in lithium cells to estimate their potential.

But why the *N*-methylphenothiazine ? This redox target has two reversible systems but only the first is exploited. The project was therefore the chemical modification of the MPT molecule to modulate potential values of two systems. These chemical developments thus allow improving notably the MPT derivative theoretical capacities accessible in the electrochemical stability range of lithium-ion technology electrolyte.

These derivatives were synthesized and tested in lithium cell. Some of them present interesting performances. But despite the use of insoluble materials at the neutral state, cell tests showed material dissolution in the oxidized state, which decreases significantly the obtained capacities.

Keywords : electrochemistry, *N*-methylphenothiazine, lithium-ion batteries, redox organic polymer