

UNIVERSITE DE NICE SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences
Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales et Appliquées

T H E S E

pour l'obtention du grade de
Docteur en Sciences
De l'Université de Nice Sophia Antipolis

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue par
Vincent MORIZUR

**FONCTIONNALISATION DE POLYMERES ET
APPLICATIONS DANS LES DOMAINES DE L'ENERGIE, DE
LA CATALYSE, DE LA COSMETIQUE ET DE LA SANTE**

Thèse dirigée par le Dr. Elisabet Duñach
Soutenue le 3 décembre 2014

Devant le jury composé de :

Philippe GROS : Directeur de Recherches CNRS, Laboratoire de Structure et Réactivité des
Systèmes Moléculaires Complexes, Faculté des Sciences et
Techniques, Nancy Université – Rapporteur

Daniel TATON : Professeur des Universités, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques,
Institut Polytechnique de Bordeaux – Rapporteur

Philippe KNAUTH : Professeur des Universités, Laboratoire Madirel, Aix-Marseille Université –
Examineur

Jean-Roger DESMURS : Président, CDP Innovation, Lyon – Examineur

Elisabet DUÑACH : Directrice de Recherche CNRS, Institut de Chimie de Nice, Université de Nice
Sophia Antipolis – Directrice de thèse

Sandra OLIVERO : Maitre de conférences, Institut de Chimie de Nice, Université de Nice Sophia
Antipolis – Co-directrice de thèse

CONFIDENTIEL

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés au sein de l'Institut de Chimie de Nice sous la direction d'Elisabet Duñach. Je tiens à lui adresser mes premiers remerciements pour m'avoir fait confiance et de m'avoir permis d'évoluer et de progresser pendant ces trois années et surtout pour sa patience et ses conseils lorsque les résultats n'étaient pas au rendez-vous.

Ce travail a été financé par une bourse du conseil régional PACA en collaboration avec l'entreprise CDP-Innovation dirigé par Jean Roger Desmurs. Je remercie vivement Mr Desmurs d'avoir toujours été disponible, pour son investissement dans ce projet et surtout pour ses nouvelles idées « hebdomadaires » d'applications des polymères. Cela m'a permis de m'épanouir totalement dans cette thèse.

J'aimerais remercier spécifiquement le Dr. Philippe Gros et le Pr. Daniel Taton pour m'avoir consacré une partie de leurs temps afin de juger ce travail en tant que rapporteurs et membres du jury.

Je remercie aussi le professeur Philippe Knauth de m'avoir accueilli au sein du laboratoire Madirel à Marseille, pour ces explications et sa disponibilité. Je n'oublie pas non plus Marine et Luca pour leur aide au laboratoire Madirel lors de mes voyages à Marseille.

Sandra, je te remercie pour ta gentillesse, ton humanité, tes conseils, ta confiance en moi et aussi pour nos longues discussions sur la chimie ou autres dans ton bureau ou à la pause-café. Merci également pour tes encouragements, lorsque au laboratoire les résultats tardaient à arriver.

Je tiens aussi à remercier Gilles et Sophie pour leur sympathie. Et particulièrement Gilles pour ces nombreux conseils et sa bonne humeur.

Je remercie également tous les permanents de l'ICN, sans les nommer afin d'être sûr de n'oublier personne.

Je remercie aussi Ester et Lorena pour m'avoir fait sortir un peu du laboratoire et de m'avoir fait rencontrer nos amis Erasmus.

J'exprime ma reconnaissance à Jessica et Margaux pour l'aide qu'elles m'ont apportée sur la partie catalyse. Ainsi que Guillaume, pas seulement pour son travail sur les colorants, mais aussi pour sa sympathie et les apéros après les longues journées de travail. Ça a été un plaisir de travailler avec toi pendant six mois.

Je souhaite ensuite remercier Ilhem et surtout la féliciter de m'avoir supporté pendant ces trois ans.

Je remercie tout particulièrement tous les doctorants qui m'ont permis de me changer les idées. Tout d'abord les anciens Julien, Bastien, Emilie D, Nathalie pour m'avoir intégré au laboratoire. Ensuite les

actuels, Daniel, Marie-Aude, Mélody, Claire, Julien, Emilie B, Luisa, Irène, Johana, Antoine, Anthony, Julie pour les apéros du vendredi, l'organisation de repas de groupe et de congrès, on aura vraiment bien rigolé ensemble « et ce n'est pas fini ». Je veux remercier particulièrement Pierrick pour nos délires au laboratoire ou au bureau. Je te remercie aussi de m'avoir remonté le moral quand tout n'allait pas et bien sûr pour m'avoir motivé à faire le marathon.

Enfin, je remercie mes parents, mes sœurs, mes grands-parents et toute ma famille pour leurs soutiens dans les moments difficiles. Je pense également à tous mes amis bretons pour avoir essayé de s'intéresser un peu à ce que je faisais, même si après cinq minutes d'explication je sentais bien qu'il fallait arrêter.

CONFIDENTIEL

Abréviations

AEMFC : Alcaline Exchange Membrane Fuel Cell

AFC : Alcaline Fuel Cell

MsOH : Acide méthanesulfonique ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)

PAE : Poly(aryle éther)

PEEK : Poly(éther éther ketone)

PEES : Poly(éther éther sulfone)

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell

PES : Poly(éther sulfone)

PFC : Proton Fuel Cell

PS : Polystyrène

SPAÉ : Poly(aryle éther) sulfoné

SPEEK : Poly(éther éther ketone) sulfoné

SPEES : Poly(éther éther sulfone) sulfoné

SPES : Poly(éther sulfone) sulfoné

SPS : Polystyrène sulfoné

Tf₂NH : Acide triflimidique, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$

TFA : Acide trifluoroacétique, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$

TfOH : Acide triflique, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

TFSI : Bis(trifluorométhane(sulfonyl))imidure, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$

TsOH : Acide *p*-toluènesulfonique, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$

CONFIDENTIEL

Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères pour des applications en cosmétique	127
I. Introduction	127
II. Bibliographie	128
II.1. Les polymères en cosmétique : propriétés et utilisations	128
II.2. Colorants utilisés en cosmétique	129
III. Résultats et discussions	130
III.1. Etude préliminaire de fonctionnalisation par des colorants	130
III.2. Fonctionnalisation du SPEEK-OH par des colorants utilisés dans le domaine des cosmétiques	133
IV. Conclusions et perspectives	144
Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux pour des applications comme bactéricides	147
I. Introduction	145
II. Bibliographie	146
III. Résultats et discussions	150
III.1. Synthèse de polymères en vue de leurs propriétés antibactériennes	150
III.2. Mesures de l'activité antibactérienne	156
IV. Conclusions et perspectives	170
Conclusion générale	171
Partie expérimentale	177
Bibliographie	206

Introduction générale

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

Les polymères sont à l'heure actuelle étudiés dans de nombreux domaines comme la chimie, la biochimie, les nanotechnologies, l'électronique, la médecine, les sciences de la vie ou encore les sciences des matériaux, cela pour leurs nombreuses applications. Les polymères sont utilisés entre autres dans l'industrie automobile, l'industrie agroalimentaire, la chimie fine, dans le domaine de la santé et même dans la cosmétique.

Un polymère est constitué d'un ou plusieurs motifs « monomères » qui sont répétés pour former une macromolécule. Ces composés présentent des propriétés très différentes par rapport aux monomères dont ils sont issus. Chaque polymère a donc des propriétés intrinsèques particulières et les matériaux obtenus à partir de ces macromolécules peuvent avoir des caractéristiques diverses et variées. Ils peuvent être, par exemple, transparents ou opaques, durs ou mous, conducteurs ou isolants, brillants ou mates ou encore rigides ou élastiques.

L'objectif de cette thèse est de réaliser la fonctionnalisation de polymères particuliers contenant des groupements aromatiques qui peuvent subir des réactions chimiques telle qu'une substitution nucléophile ou électrophile, par exemple. La fonctionnalisation de ces macromolécules a permis de modifier les propriétés de ces matériaux et d'envisager des nouvelles applications dans les domaines de l'énergie, de la chimie fine, des cosmétiques et enfin de la santé.

Notre laboratoire a une bonne expérience en synthèse organique, en particulier sur le développement de catalyseurs de type acide de Lewis avec des motifs triflate (CF_3SO_3^-) et triflimidure ($[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$ ou TFSI) métalliques. Ces groupements sulfonate et bis(sulfonyl)imidure confèrent des caractéristiques particulières aux catalyseurs. Le projet initial qui m'a été confié était d'utiliser l'expérience du laboratoire dans la préparation et l'utilisation des acides de Lewis, pour préparer de nouveaux matériaux de type acides de Lewis polymériques, contenant des motifs de type sulfonate et bis(sulfonyl)imidure métallique. Deux axes de recherche m'ont été proposés, à savoir, la préparation de nouveaux électrolytes polymériques pour des applications dans le domaine des batteries au lithium et la synthèse et l'évaluation de nouveaux catalyseurs supportés. Au cours de ce travail, en plus de ces deux applications, les matériaux synthétisés ont montré d'autres caractéristiques intéressantes et ont permis d'ouvrir le champ à d'autres applications dans des domaines tels la santé ou encore la cosmétique.

Nous nous sommes essentiellement intéressés à un polymère de la famille des poly(aryle éther cétone) (PAEK) et plus particulièrement au poly(éther éther cétone), mieux connu sous l'acronyme PEEK (Figure 1). Ce polymère est connu depuis plus de quarante ans pour ses propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou encore pour sa résistance aux produits chimiques et plus particulièrement aux solvants.

Nous avons aussi étudié deux autres polymères contenant des groupements aromatiques, afin de comparer les performances de ces différentes macromolécules par rapport au PEEK. Notre choix s'est

porté sur deux polymères proches du PEEK en termes de structure et de réactivité, le poly(éther éther sulfone) (PEES) et le poly(éther sulfone) (PES) (Figure 1).

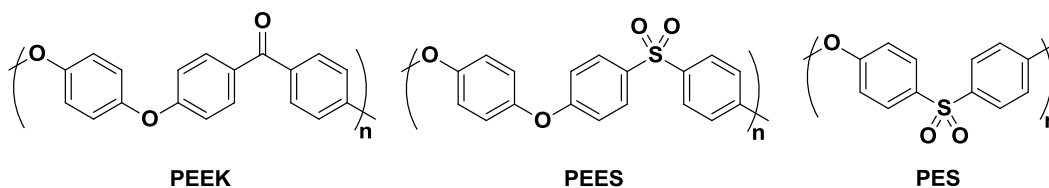


Figure 1 Structures des différents polymères étudiés

Ces trois polymères peuvent être classés dans une famille, les PAE (poly(aryle éthers)). Ces polymères sont stables, disponibles, peu étudiés en ce qui concerne leur fonctionnalisation et sont donc de bons candidats pour une éventuelle application industrielle.

Dans le premier chapitre, nous discuterons de la fonctionnalisation des différents polymères de départ par des fonctions chlorures de sulfonyle, acides sulfoniques et sulfonamides. Les composés formés seront utilisés pour mener à bien les différents projets décrits dans ce manuscrit. La Figure 2 montre les différents domaines d'applications potentielles envisagés et certaines de ces éventuelles applications seront discutées dans les chapitres suivants.

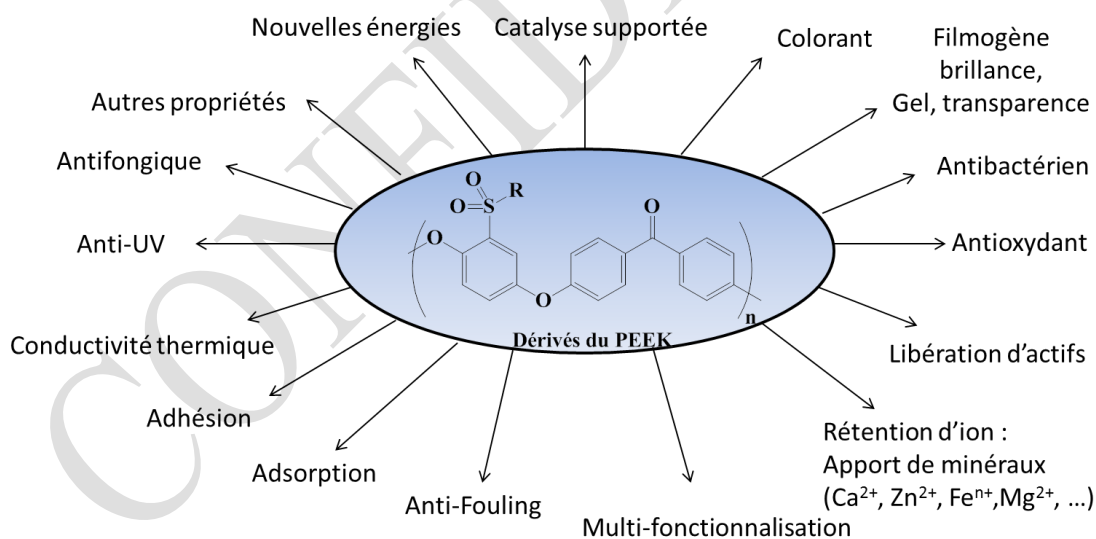


Figure 2 Applications envisagées à partir du PEEK fonctionnalisé

Le second chapitre sera consacré à la synthèse et à l'étude électrochimique de nouveaux électrolytes polymériques et de nouvelles membranes pour d'éventuelles applications dans le domaine des batteries au lithium et au sodium, ainsi que dans le domaine des piles à combustible.

Dans un troisième chapitre, nous discuterons de la préparation de nouveaux catalyseurs de type sels métalliques dérivés de l'acide *p*-toluènesulfonique et de l'acide méthanesulfonique, ainsi que d'acides sulfoniques polymériques. Une étude de l'activité catalytique de ces différents catalyseurs a été réalisée sur la réaction d'acylation de Friedel-Crafts.

Le quatrième chapitre sera consacré à la préparation de nouveaux matériaux ayant des propriétés optiques intéressantes. Ces nouveaux polymères pourraient présenter des applications dans des domaines de la cosmétique ou des peintures.

Enfin dans le dernier chapitre, nous discuterons de la préparation et de l'étude de nouveaux matériaux ayant des propriétés antibactériennes.

Le manuscrit s'achèvera par les conclusions et par la partie expérimentale.

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

**Chapitre 1 : Fonctionnalisation de polymères
dérivés de poly(aryle éthers)**

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

I. Introduction

La préparation de structures polymériques peut être envisagée de deux manières différentes. Tout d'abord, elle peut être effectuée par polymérisation d'un monomère fonctionnalisé au préalable par la fonction chimique souhaitée. La seconde approche, qui concerne ces travaux de thèse, consiste à fonctionnaliser directement une macromolécule qui a été obtenue au préalable par polymérisation d'un monomère ne contenant pas la fonction chimique souhaitée.

Nous nous sommes essentiellement concentrés sur la fonctionnalisation de macromolécules contenant des groupements aromatiques. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés au poly(éther éther cétone) ou PEEK, qui fait partie de la famille des poly(aryle éther cétones) (PAEK). Les dérivés de PAEK sont des thermoplastiques ayant des propriétés intéressantes [1]. Cette famille est composée de nombreux polymères dont quelques exemples sont montrés dans la Figure 3.

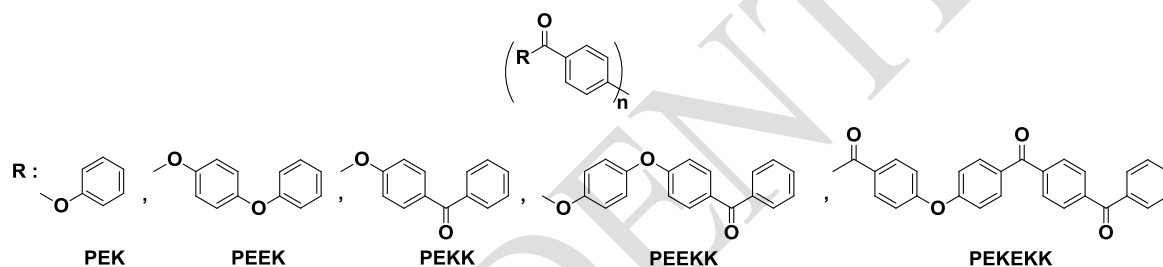


Figure 3 Structures de quelques polymères de la famille des PAEK

Le premier à être décrit ainsi que le plus étudié parmi les polymères de la famille PAEK est le PEEK. Un brevet a été déposé, dans lequel sa préparation est décrite par un procédé de polymérisation de l'hydroquinone et de la difluorobenzophénone en présence de diphénylsulfone et de K_2CO_3 [2]. L'entreprise Victrex, grâce à la commercialisation de ce polymère, s'est imposée comme le leader mondial parmi les fournisseurs de PAEK. Les PAEK étant des polymères utilisés dans de nombreuses applications, ces macromolécules sont exportées dans de nombreuses régions du monde. La Figure 4 montre les secteurs principaux où les PAEK sont utilisés [1,3].

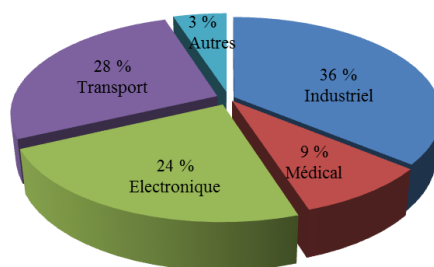


Figure 4 Utilisation des dérivés de PAEK par secteurs d'activités

Ces composés sont employés dans l'industrie du gaz, de l'agroalimentaire et de l'énergie pour leurs excellentes résistances aux hautes températures [4]. Le second domaine d'application est le transport. Ces polymères sont utilisés dans l'industrie automobile et aérospatiale pour leurs propriétés mécaniques. Un autre grand domaine d'application des PAEK est l'électronique. En effet, les propriétés électriques en font un très bon isolant lorsqu'il n'est pas modifié chimiquement. Enfin, l'emploi de dérivés de PAEK est en pleine expansion dans le domaine médical, ici encore pour leurs propriétés mécaniques ainsi que pour leurs biocompatibilités [5].

* * *

Ce type de polymères est connu pour ses propriétés thermiques, mécaniques, électriques, sa résistance aux produits chimiques et aussi pour sa biocompatibilité [6]. De plus, les dérivés de PAEK ont généralement la particularité d'être filmogènes, ce qui peut être une caractéristique importante pour certaines applications, comme par exemple, lorsque ces films sont utilisés en tant que membranes dans les piles à combustible [7].

Une partie de notre travail a consisté à fonctionnaliser le PEEK par un groupement chlorure de sulfonyle. Cette fonction chimique a été retenue car elle permet d'ouvrir le champ à de nombreuses réactions telles que l'hydrolyse, la bis(sulfonyl)imidation ou encore l'amination (Figure 5).

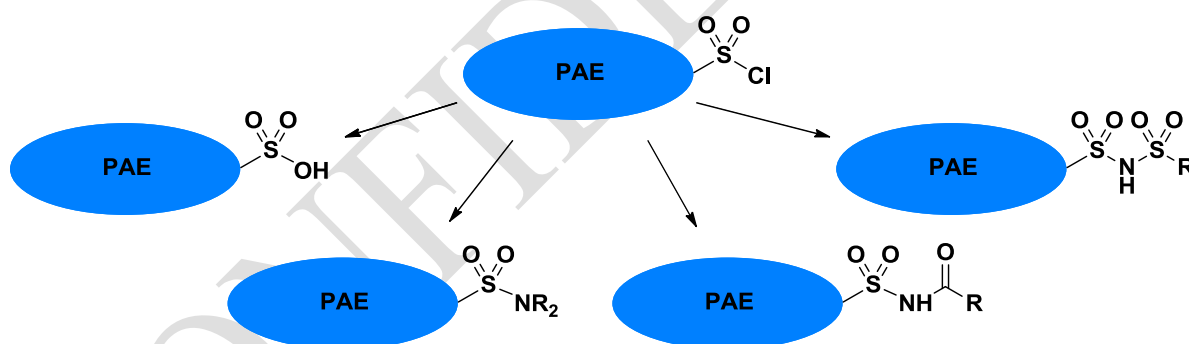


Figure 5 Réactions à partir d'un polymère fonctionnalisé par une fonction chlorure de sulfonyle

Nous nous sommes également intéressés à la chlorosulfonation de deux autres polymères, le poly(éther éther sulfone) (PEES) et le poly(éther sulfone) (PES). Dans ce chapitre nous présenterons en détail les réactions d'hydrolyse et l'amination des dérivés chlorosulfonés du PEEK, du PEES et du PES. Les polymères formés après ces deux étapes seront des intermédiaires en vue d'autres fonctionnalisations.

II. Bibliographie

Dans cette partie bibliographique, nous avons choisi de nous intéresser essentiellement à la famille des PAEK et plus particulièrement au PEEK. Nous allons résumer les différents procédés de préparation, les propriétés, ainsi que les différentes méthodes de fonctionnalisation de ce polymère. Nous avons également étudié en détail une réaction clé, la chlorosulfonation, pour d'autres polymères tels que le PEES et PES.

II.1. Préparation du PEEK

Le PEEK ou poly(éther éther cétone) comme le montre la Figure 6 est une macromolécule contenant deux fonctions éther et une fonction cétone, séparées par des groupements aromatiques. Le nom de ce polymère en nomenclature IUPAC est le poly(oxy-1,4-phénylèneoxy-1,4-phénylène-carbonyl-1,4-phénylène). Pour des raisons de simplification, ce polymère sera par la suite nommé PEEK.

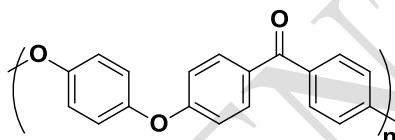


Figure 6 Structure du PEEK

La méthode de préparation du PEEK a été décrite pour la première fois dans les années 60 par W. H. Bonner [8]. De nombreux procédés de synthèse de ce polymère ont été développés par la suite. Il existe deux méthodes principales de préparation du PEEK par polymérisation, la première par substitution nucléophile et la seconde par substitution électrophile.

La réaction entre l'hydroquinone et la difluorobenzophénone en présence de base est la méthode de préparation de PEEK la plus répandue. Cette méthode de synthèse de polymérisation par substitution nucléophile a été décrite en 1975 par J. B. Rose (Figure 7) [9] et suivi d'un brevet en 1979 [2].

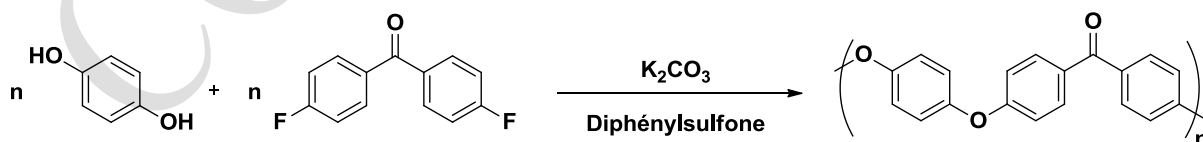


Figure 7 Préparation de PEEK à partir de hydroquinone et de 4,4'-difluorobenzophénone

En 1988, l'équipe de H. M. Colquhoun propose une autre méthode de synthèse du PEEK par polymérisation par substitution électrophile [10]. Ce procédé consiste en la polycondensation de l'acide 4-(4-phénoxyphénoxy)benzoïque dans l'acide trifluorométhanesulfonique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ou acide triflique) en tant que solvant. L'utilisation d'un superacide comme le $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ permet de favoriser la

réaction de polymérisation à température ambiante de composés portant des groupements acides carboxyliques, pour donner des polycétones linéaires de poids moléculaires élevés (Figure 8). L'ajout au milieu réactionnel de 1,4-diphénoxybenzène et du 4,4'-diphénoxybiphényle permet d'effectuer la réaction de terminaison. Une étude plus récente menée par D. J. Kemmish et B. Wilson [11] a montré que l'utilisation d'acide méthanesulfonique ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) permet, tout comme le $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, de réaliser la polymérisation de dérivés d'acide benzoïque en utilisant comme agent de terminaison le 1,4-diphénoxybenzène. L'emploi de $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ présente deux avantages principaux, son coût et sa facilité d'utilisation.

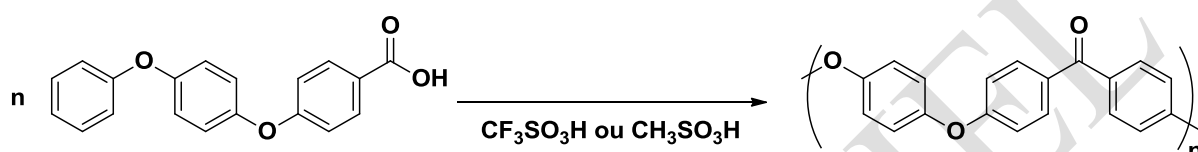


Figure 8 Préparation de PEEK à partir de 4-(4-phénoxyphénoxy)benzoïque

La méthode de préparation la plus développée à l'heure actuelle reste la polymérisation par substitution nucléophile, car le contrôle du degré de polymérisation est meilleur, ainsi que la disponibilité et le coût des composés de départ.

II.2. Propriétés du PEEK

La cristallinité particulière du PEEK est la clé des propriétés mécaniques, thermiques et de la bonne résistance chimique de ce polymère. En effet, la microstructure de ce polymère est mixte, elle contient une partie cristalline et une partie amorphe comme le montre la Figure 9 [12]. La partie cristalline apporte au PEEK une bonne résistance, ainsi que des propriétés thermiques intéressantes. La seconde partie, amorphe, rend ce matériau moins rigide, ce qui lui confère de bonnes propriétés mécaniques [5d,13]. La bonne résistance à l'usure est due à la structure cristalline de cette macromolécule [14].

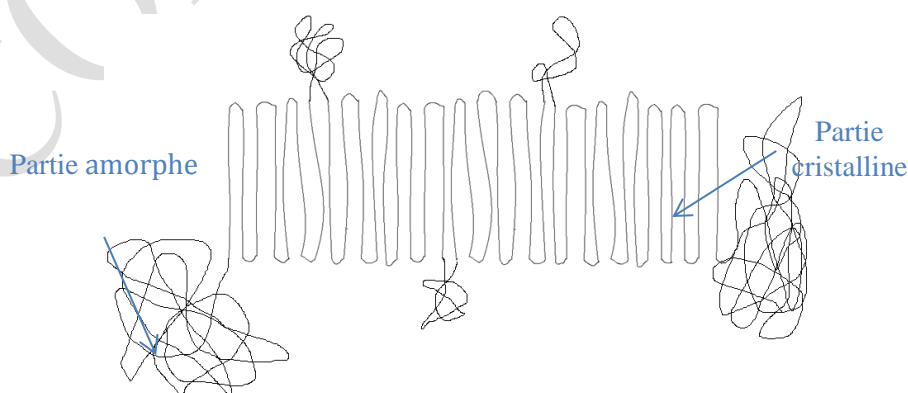


Figure 9 Représentation schématique de la microstructure du PEEK

Les matériaux à base de PAEK ont des températures de fusion généralement supérieures à 300 °C [15], ce qui présente un avantage certain. La microstructure du PEEK permet également une bonne résistance chimique et permet de résister au gonflement ainsi qu'à l'infiltration des composés chimiques comme par exemple en présence de solvant [14]. Ces matériaux sont, entre autres, résistants à l'hydrolyse et stables à une grande majorité de produits chimiques, contrairement aux polymères à base de groupements esters, amides ou imides [14]. Quelques composés, tels que les dérivés halogénés ou les acides très forts comme l'acide sulfurique, sont susceptibles de substituer les noyaux aromatiques. Néanmoins, cette substitution ne peut se faire que dans des conditions particulières et en présence de concentrations élevées de composés électrophiles.

II.3. Fonctionnalisation du PEEK

Le PEEK a une très bonne résistance aux solvants qui est due à la nature semi-cristalline du matériau. Il est par conséquent insoluble dans les solvants organiques classiques à température ambiante et ne peut être dissout même à des températures supérieures à 300 °C [14]. Cela rend sa fonctionnalisation difficile car les réactions doivent être réalisées en milieu hétérogène. La modification du PEEK peut être réalisée par deux méthodes, soit par fonctionnalisation de la fonction cétone, soit par une substitution électrophile aromatique.

II.3.1. Modification de la fonction cétone du PEEK

Deux publications rapportent la modification de la fonction cétone : l'équipe de H. M. Colquhoun propose en 2007 [16] la transformation par en groupement thioacétal, puis en 2011 [17] par une fonction imine (Figure 10). Les modifications de structure changent les propriétés de solubilité par rapport au PEEK.

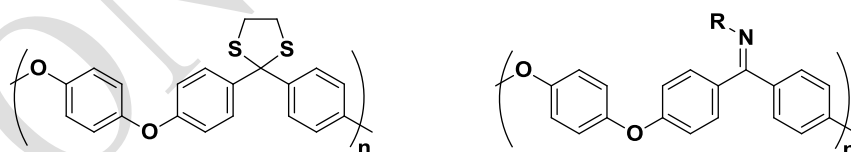


Figure 10 Structure du PEEK après modification de la fonction cétone par une fonction thioacétale ou imine

II.3.2. Chlorométhylation du PEEK

Une plus large diversité de structures peut être obtenue par substitution électrophile aromatique. En effet, des fonctions de type chlorométhyle, acide sulfonique ou encore chlorure de sulfonyle (Figure 11) peuvent être introduites en une seule étape et offrent de nombreuses possibilités de réaction par la suite.

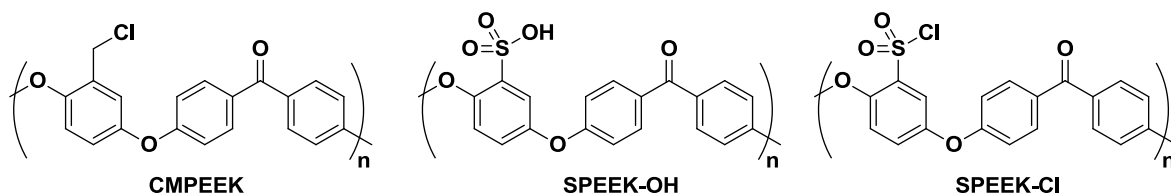


Figure 11 Structure du CMPEEK, du SPEEK-OH et du SPEEK-Cl

En 2013, J. Benziger et son équipe ont développé une méthode de synthèse du PEEK chlorométhylé comme le montre la Figure 12, pour des applications comme membranes anioniques [18]. Le polymère formé porte l'acronyme CMPEEK. La chlorométhylation du PEEK a été réalisée dans l'acide sulfurique concentré en présence de chlorométhyl-octyl-éther. Un taux de fonctionnalisation de 56 % a été obtenu.

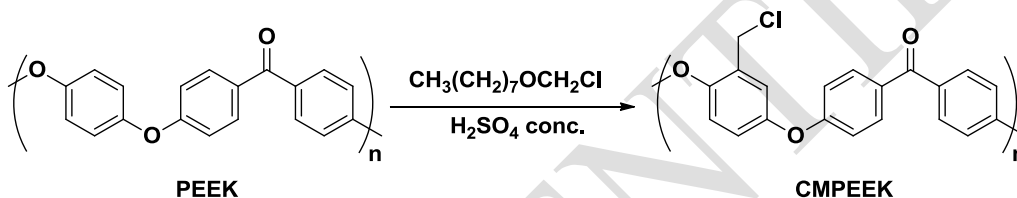


Figure 12 Chlorométhylation du PEEK

Ce composé chlorométhylé permet de préparer des sels d'ammonium quaternaire polymériques par réaction avec une amine tertiaire [18].

II.3.3. Préparation de SPEEK-OH

La préparation de PEEK fonctionnalisé par une fonction sulfonique, appelé SPEEK-OH, est réalisée dans l'acide sulfurique concentré comme le montre la Figure 13 [19]. La sulfonation du PEEK est une réaction de substitution électrophile sur le noyau hydroquinone activé par les deux fonctions éthers. Une seule substitution du groupement aromatique est observée car la fonction acide sulfonique greffée a un effet désactivant et ne permet pas une seconde réaction de substitution. Une étude par RMN du proton du SPEEK-OH a été réalisée par S. Kaliaguine confirmant la monosubstitution du PEEK [20]. L'acide sulfurique concentré est utilisé comme solvant (30 à 55 équivalents par rapport au motif monomère du PEEK) et cette réaction peut être réalisée sur une centaine de grammes avec un taux de fonctionnalisation de 100 % quantifiée par RMN du proton [21].

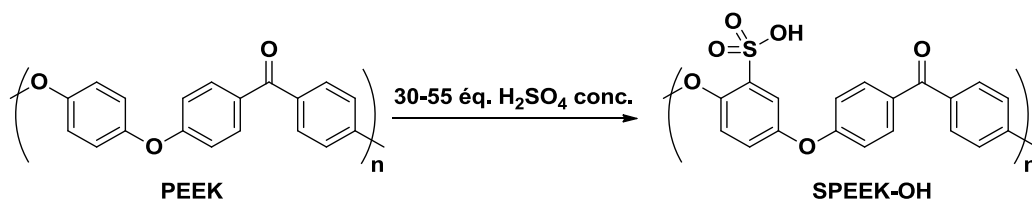


Figure 13 Sulfonation du PEEK par de l'acide sulfurique concentré

L'inconvénient majeur de cette méthode est le large excès d'acide sulfurique qu'il faut neutraliser en fin de réaction.

II.3.4. Préparation de SPEEK-Cl

En 2006, P. Knauth et son équipe ont développé la réaction de chlorosulfonation du PEEK en SPEEK-Cl (Figure 14) [7a]. L'acide chlorosulfonique est utilisé comme agent de chlorosulfonation avec un excès de 17 équivalents par rapport au PEEK. Cette synthèse est effectuée à 50 °C et de bons rendements sont obtenus avec des taux de fonctionnalisation de 100 %.



Figure 14 Chlorosulfonation du PEEK par de l'acide chlorosulfonique

Toutefois, une réticulation du polymère est observée à hauteur de 20 % selon l'analyse par RMN du proton, avec l'apparition d'un signal caractéristique à 8,20 ppm. En effet, des fonctions chlorosulfoniques peuvent réagir avec une seconde unité aromatique du polymère, ce qui entraîne la réticulation (Figure 15).

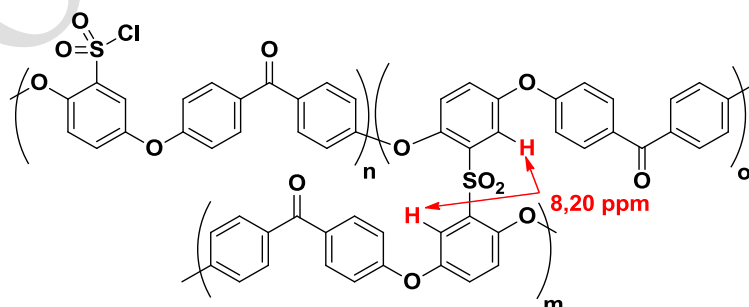


Figure 15 Réticulation du SPEEK-Cl

La préparation de SPEEK-Cl à partir de SPEEK-OH a été décrite par J. Kerres en 2006 [21] puis reprise en 2013 par l'équipe de K. Tao [19] mettant en jeu du SPEEK-OH en présence de trente équivalents de chlorure de thionyle et deux équivalents de *N,N*-diméthylformamide. Cette réaction est réalisée à 60 °C pendant 3 h (Figure 16). Cette méthode permet d'obtenir du SPEEK-Cl non réticulé avec des taux de fonctionnalisation quantitatifs.

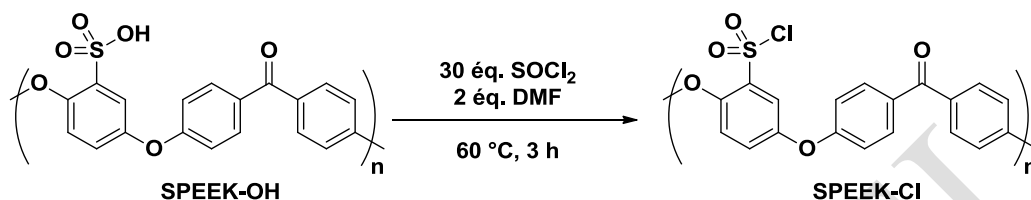


Figure 16 Formation d'une fonction chlorure de sulfonyle à partir SPEEK-OH

L'équipe de P. Knauth décrit également la préparation de SPEEK-OH par hydrolyse du SPEEK-Cl (Figure 17), par traitement avec une solution saturée de NaHCO_3 à reflux pendant 5 h [7a]. Cette réaction en deux étapes permet de diminuer l'excès d'acide sulfurique utilisé dans la fonctionnalisation directe (Figure 13).

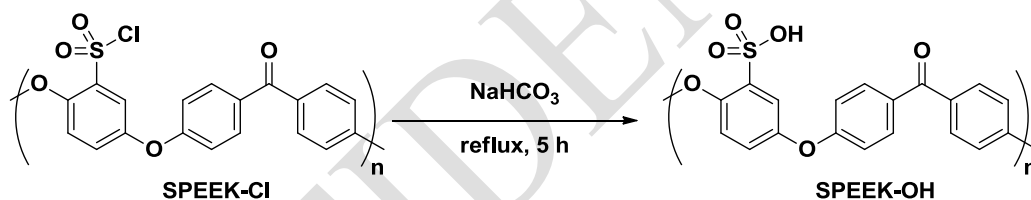


Figure 17 Hydrolyse du SPEEK-Cl pour obtenir du SPEEK-OH

II.3.5. Fonctionnalisation du SPEEK-Cl

La bibliographie montre un seul exemple de fonctionnalisation à partir du SPEEK-Cl. Un dérivé de bis(sulfonyl)imide polymérique a été décrit par l'équipe de K. Tao en 2013 comme le montre la Figure 18 [19]. Le SPEEK-Cl en présence de *p*-toluènesulfonamide et de diéthylamine pendant 48 h à 60 °C conduit après hydrolyse à une bis(sulfonyl)imide polymérique.

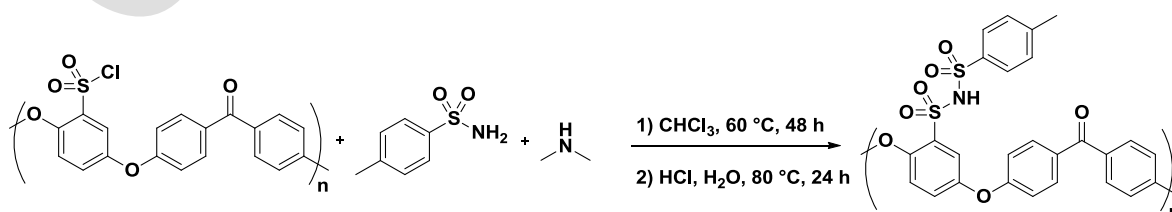


Figure 18 Bis(sulfonyl)imidation du SPEEK-Cl

II.3.6. Autres polymères fonctionnalisés

Des polymères aromatiques autres que le PEEK comme le poly(éther éther sulfone) (PEES) et le poly(éther sulfone) (PES) ont également été étudiés (Figure 19).

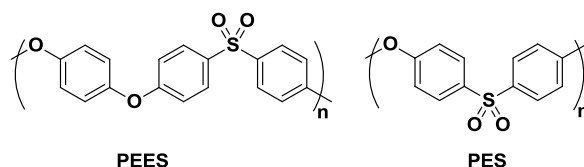


Figure 19 Structures du PEES et du PES

La réaction de sulfonation directe du PEES [22] et de PES [23] par du H₂SO₄ concentré a été décrite. Les procédés de chlorosulfonation de ces deux polymères sont mentionnés dans un brevet au début des années 1990 [24]. La préparation du PES chlorosulfoné a été reprise plus récemment, par l'équipe de Z. Jiang [25]. La réaction est réalisée à 0 °C en utilisant comme agent de chlorosulfonation, l'acide chlorosulfonique (Figure 20).

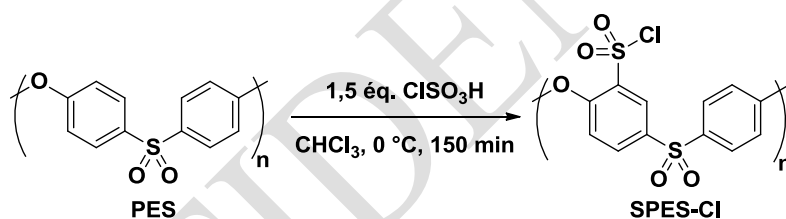


Figure 20 Réaction de chlorosulfonation du PES

* * *

Même si la chlorosulfonation des polymères contenant des groupements aromatiques a été décrite, les protocoles sont souvent difficiles à mettre en œuvre. Nous avons tenté d'améliorer la chlorosulfonation du PEEK, du PEES et du PES et de préparer des dérivés de type acides sulfoniques et sulfonamides polymériques.

III. Résultats et discussions

III.1. Caractéristiques des polymères fonctionnalisés

Au cours de ces travaux trois polymères commercialisés par Sigma-Aldrich ont été fonctionnalisés :

- Le PEEK est un polymère commercialement accessible avec un nombre de motifs d'environ 70. Il se présente sous la forme de poudre blanche insoluble dans tous les solvants organiques usuels. Il est formé de deux fonctions éthers et d'une fonction cétone, séparées par des noyaux aromatiques (Figure 6).
- Le PEES est un polymère commercial qui se présente sous la forme de granules marron foncé translucides, insolubles dans tous les solvants organiques testés. Il est formé de deux fonctions éthers et d'une fonction sulfone séparées par des noyaux aromatiques (Figure 19).
- Le PES est un polymère également qui se présente sous la forme de granules marron clair translucide, soluble dans le tétrahydrofurane et de dichlorométhane. Il est formé d'une fonction éther et d'une fonction sulfone séparées par des noyaux aromatiques (Figure 19).

Une réaction de chlorosulfonation de ces trois polymères, le PEEK, le PEES et le PES a été réalisée. L'hydrolyse de ces polymères a été étudiée, afin de former des acides sulfoniques polymériques. Par la suite, les dérivés chlorosulfonés ont été transformés en sulfonamides polymériques. Ces réactions, ainsi que la caractérisation des produits formés, sont discutés ci-après.

III.2. Chlorosulfonation du PEEK

Le PEEK est un polymère insoluble dans les solvants organiques. Il est donc difficile de le fonctionnaliser. Des travaux précédents sur la fonctionnalisation du PEEK ont été réalisés en se servant de larges excès d'acides forts comme l'acide sulfurique concentré [19, 21] ou l'acide chlorosulfonique [7a]. Ces procédés font intervenir de l'eau au cours de la réaction, eau qui est difficile à éliminer par la suite. L'un de nos objectifs est de préparer des polymères anhydres en vue de leur utilisation comme électrolytes pour les batteries au lithium.

Nous avons choisi de réaliser la chlorosulfonation directe du PEEK. Une optimisation des conditions a été réalisée en vue de diminuer le nombre d'équivalents de réactifs, le temps de réaction, la température et le volume de solvant. Les conditions optimales sont rapportées dans la Figure 21 et ont permis d'atteindre des rendements massiques quasi quantitatifs, des taux de fonctionnalisation atteignant les 100 % et des taux de réticulation nuls. De plus, l'utilisation de l'eau dans ce procédé a été évitée.

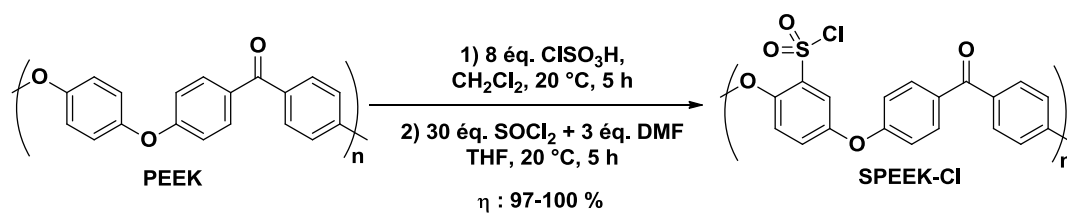


Figure 21 Réaction de chlorosulfonation direct du PEEK

Huit équivalents d'acide chlorosulfonique sont nécessaires pour la réaction de chlorosulfonation. En effet, l'utilisation de 2 équivalents d'acide ne permet pas d'obtenir une fonctionnalisation totale. La chlorosulfonation en utilisant 17 équivalents d'acide comme décrit dans la bibliographie a été réalisée [7a]. Une fonctionnalisation totale est bien obtenue mais cette méthode présente deux inconvénients. Le lavage du large excès d'acide est fastidieux et difficile et une réticulation du SPEEK-Cl a été observée.

Le temps nécessaire pour cette réaction est de 5 h pour la fonctionnalisation de 1 g de PEEK. En dessous de ce temps, la fonctionnalisation est partielle. En revanche, au-delà de ce temps on ne remarque pas de différence, ni de dégradation.

La température joue un rôle très important. En effet, lorsque la réaction a été réalisée à reflux du dichlorométhane, une réticulation d'environ 20 %, a été obtenue. Par contre à température ambiante, aucune réticulation n'est observée. Cette réticulation peut être facilement quantifiable par RMN du proton.

Enfin, le volume de solvant est aussi un paramètre important : en effet, lorsque la concentration en PEEK est trop importante ou trop faible la réaction est incomplète. Une concentration de $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ permet d'obtenir une fonctionnalisation totale.

La seconde étape de cette réaction est inspirée d'un procédé publié par l'équipe de J. Kerres [21]. Elle consiste à éliminer le surnageant puis à ajouter du chlorure de thionyle et de *N,N*-diméthylformamide, ce qui permet de solubiliser le polymère. Ensuite, du tétrahydrofurane est ajouté, l'ajout de ce solvant est indispensable pour faciliter la précipitation dans l'isopropanol. En effet, le THF permet de diluer la solution formée par le polymère et les deux réactifs ajoutés. Si ce solvant n'est pas ajouté, le polymère précipite en bloc et est difficile à laver. Le précipité obtenu est lavé avec de l'acétonitrile, afin d'éliminer l'excès d'acide.

La réaction a été réalisée plusieurs fois sur un gramme de PEEK avec un rendement quantitatif et un taux de fonctionnalisation de 100 %.

Ce taux de fonctionnalisation peut être facilement déterminé par RMN du proton. La Figure 22 représente la RMN du proton du SPEEK-Cl obtenu avec un taux de fonctionnalisation de 100 % et un

taux de réticulation nul. La RMN du produit de départ, le PEEK, n'a pas pu être réalisée à cause de son insolubilité dans les solvants organiques.

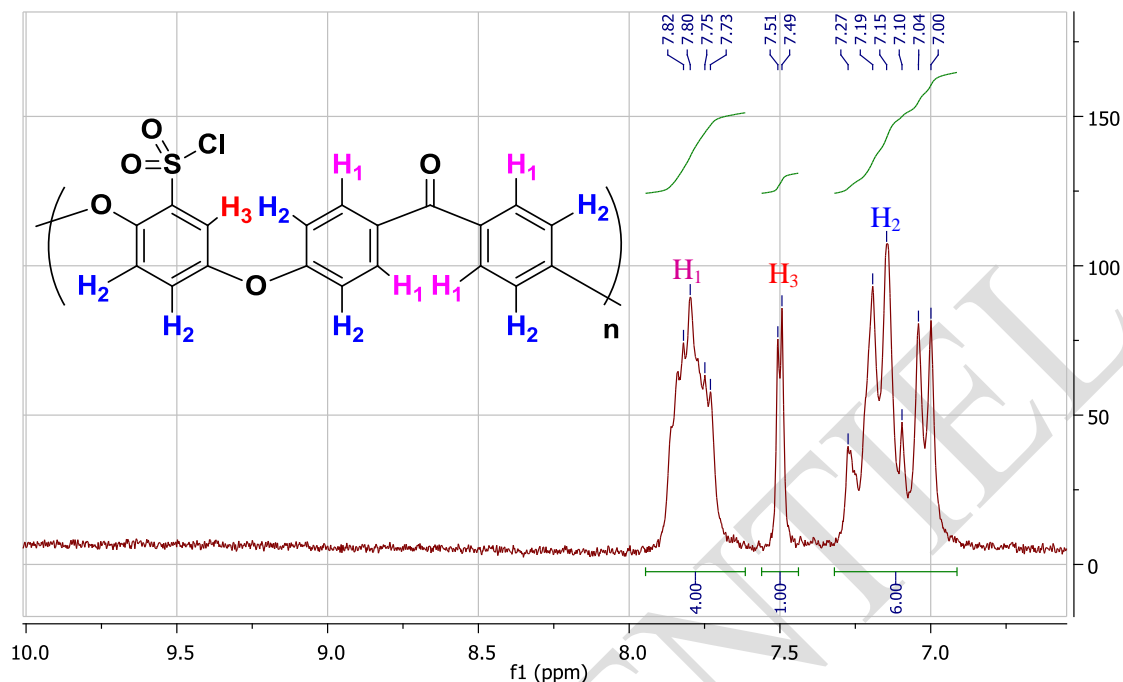


Figure 22 Spectre de la RMN du proton et structure du SPEEK-Cl

Le spectre de la RMN du proton, nous montre trois massifs compris entre 6,8 et 7,9 ppm. Le groupe de pics le plus déblindé (vers 7,80 ppm) correspond aux quatre protons (H_1) en *ortho* de la fonction cétone. Le massif le plus blindé (7,00-7,27 ppm) correspond aux six protons (H_2) en *ortho* des groupements éther. Enfin, le doublet à 7,50 ppm correspond au proton (H_3) en *ortho* de la fonction chlorosulfonyle. Ce signal permet de déterminer le taux de fonctionnalisation du SPEEK-Cl ; en effet, l'intégration de ce signal donne le pourcentage de proton en *ortho* du groupement chlorosulfonyle. La Figure 22 représente la RMN du proton du SPEEK-Cl non réticulé. Lorsque ce polymère est réticulé, on observe un signal additionnel aux environs de 8,20 ppm et l'intégration de ce nouveau pic permet de déterminer le pourcentage de réticulation, qui est égal à la moitié de la valeur de cette intégration relative.

Le spectre infrarouge (IR) permet de justifier la présence d'une fonction chlorure de sulfonyle greffée sur le PEEK et de la distinguer d'une fonction acide sulfonique. Le spectre IR (ATR) du SPEEK-Cl est représenté dans la Figure 23.

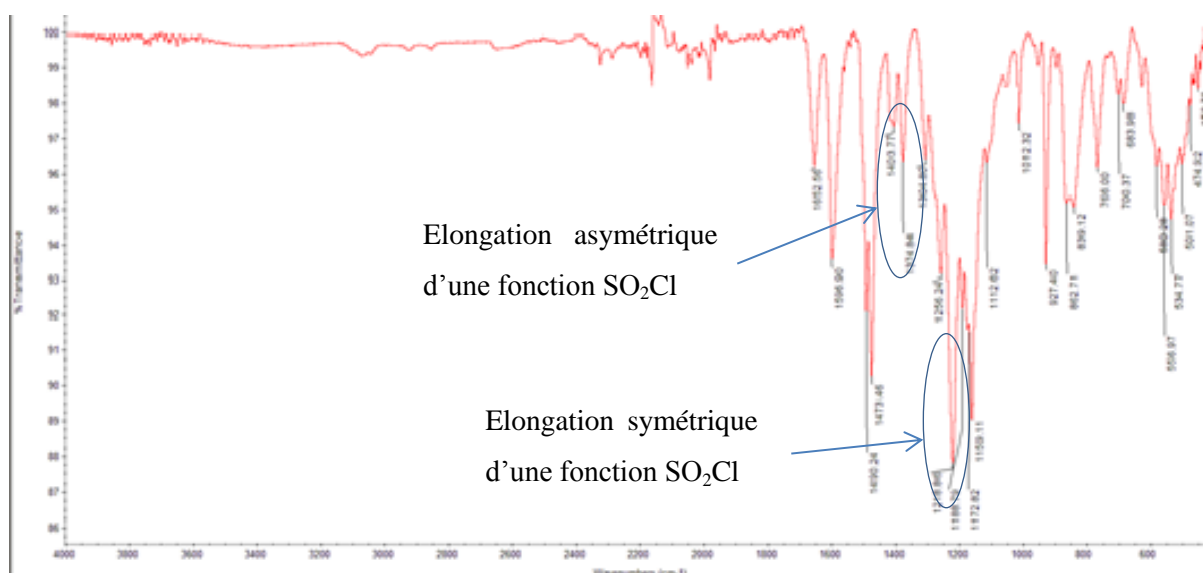


Figure 23 Spectre infrarouge par ATR du SPEEK-Cl

On n'observe pas de bande de vibration à des longueurs d'ondes supérieures à 3000 cm⁻¹, ce qui montre l'absence de fonction OH. De plus, la présence de bandes à 1374 cm⁻¹ et 1218 cm⁻¹ correspond respectivement à l'élongation asymétrique et symétrique d'une SO₂Cl.

Nous nous sommes intéressés à la mise au point des conditions expérimentales de la préparation de SPEEK-Cl pour des quantités plus importantes.

La montée en échelle a été réalisée jusqu'à dix grammes. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 1. La réaction a été réalisée en maintenant la température, la concentration en PEEK et le nombre d'équivalents en acide chlorosulfonique par rapport aux conditions décrites précédemment.

Tableau 1 Montée en échelle de la réaction de chlorosulfonation du PEEK

Entrée	m _{PEEK} (g)	t (h)	Taux de fonctionnalisation (%)	η _{massique} (%)
1	1	3	72	91
2	2	4	81	93
3	2	5	93	97
4	5	15	96	96
5	10	15	99	96

Les résultats montrent que lorsque le temps de réaction est de 3 h, le taux de fonctionnalisation est de 72 % (entrée 1). Les entrées 2 et 3 indiquent que sur deux grammes de PEEK, lorsque la réaction est réalisée en une heure de plus, le taux de fonctionnalisation augmente d'environ 10 %. En 15 h de réaction, de bons taux de fonctionnalisation ainsi que de bons rendements massiques ont été obtenus sur cinq grammes (entrée 4) et dix grammes (entrée 5).

* * *

La chlorosulfonation du PEEK a été optimisée sur dix grammes en 15 h à température ambiante avec un très bon rendement de 96 % et un taux de fonctionnalisation de 99 %. La quantité d'acide chlorosulfonique a été fortement diminuée par rapport aux synthèses décrites. De plus, la réaction est réalisée à température ambiante ce qui permet de ne pas réticuler le polymère. L'absence d'eau dans ce procédé peut également être soulignée.

III.3. Chlorosulfonation du PEES

La réaction de chlorosulfonation du PEES a ensuite été réalisée (Figure 24) suivant les conditions de réaction mises au point avec le PEEK.

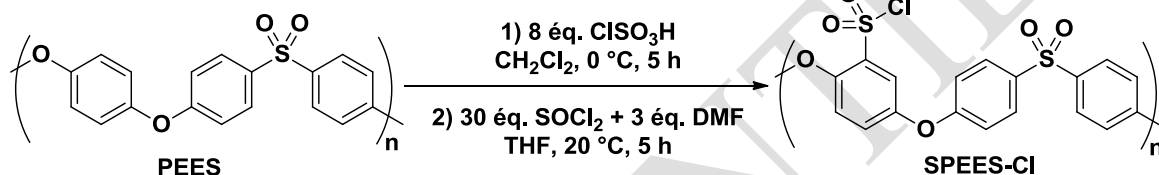


Figure 24 Réaction de chlorosulfonation du PEES

Dans un premier temps, cette réaction a été réalisée à température ambiante en présence de 8 équivalents d'acide chlorosulfonique, suivie de l'ajout de chlorure de thionyle et de *N,N*-diméthylformamide. L'analyse par RMN du proton du composé formé a montré que le taux de la réticulation était d'environ 20 %. La température de réaction a alors été diminuée jusqu'à 0 °C. Le composé formé à cette température ne présente pas de réticulation. La seconde étape a été légèrement optimisée. En effet, après la solubilisation du polymère dans le chlorure de thionyle et le *N,N*-diméthylformamide, l'ajout de THF entraîne une précipitation du polymère. L'utilisation de dichlorométhane permet de maintenir la solution homogène pour être ensuite précipitée dans l'isopropanol. Le précipité est ensuite filtré puis lavé avec de l'acétonitrile, afin d'éliminer l'excès d'acide et les autres réactifs.

Le taux de fonctionnalisation du SPEES-Cl peut être déterminé par RMN du proton. La Figure 25 représente le spectre de la RMN du proton du SPEES-Cl avec un taux de fonctionnalisation de 100 % et un taux de réticulation nul.

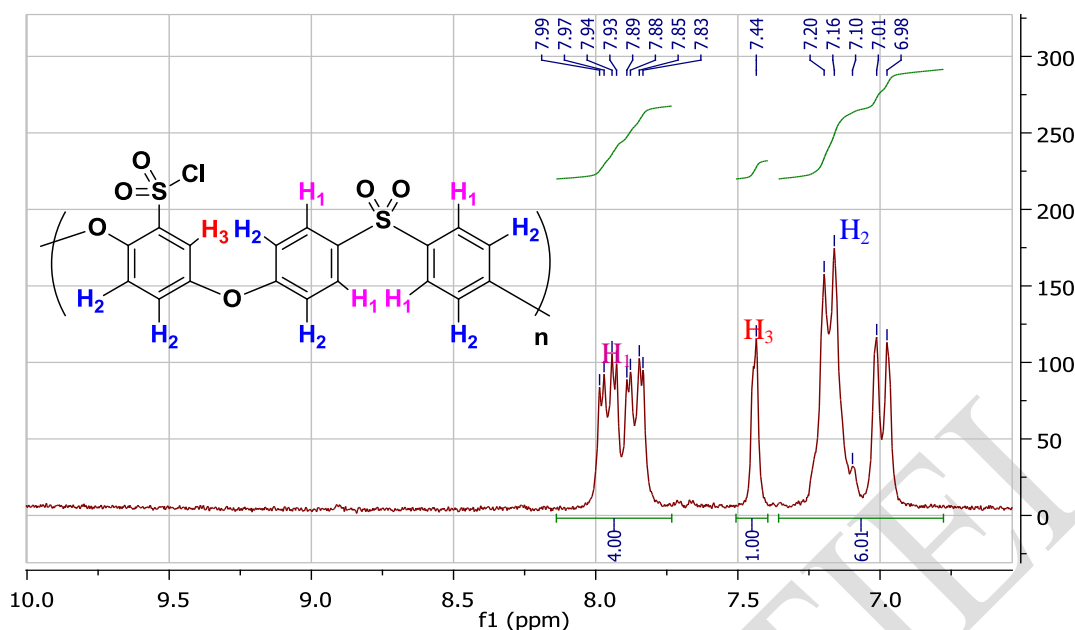


Figure 25 Spectre de la RMN du proton du SPEES-Cl

Le spectre RMN montre trois massifs compris entre 6,8 et 8 ppm. Le groupe de pics le plus déblindé (environ 7,90 ppm) correspond aux quatre protons (H_1) en *ortho* de la fonction sulfone. Le massif le plus blindé (6,90-7,30 ppm) correspond aux six protons (H_2) en *ortho* des groupements éthers. Enfin, le doublet à 7,44 ppm correspond au proton (H_3) en *ortho* du chlorosulfonyle. Ce signal permet de déterminer le taux de fonctionnalisation du SPEES-Cl. En effet, l'intégration de ce pic donne le pourcentage de proton en *ortho* d'une fonction chlorure de sulfonyle. Lorsque ce polymère est réticulé, on observe un signal aux environs de 8,30 ppm et l'intégration de ce pic correspond au pourcentage de réticulation.

La réaction de chlorosulfonation d'un gramme de PEES a été réalisée avec un rendement massique supérieur à 90 % et avec un taux de fonctionnalisation de 100 %.

III.4. Chlorosulfonation du PES

La réaction de chlorosulfonation du PES a été réalisée dans les conditions de réaction proche à celles mises au point et sont présentées dans la Figure 26.

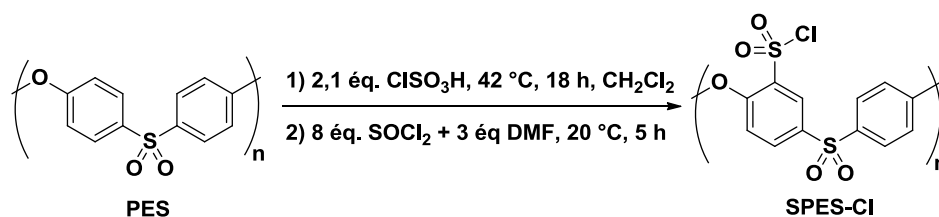


Figure 26 Réaction de chlorosulfonation du PES

Le PES utilisé est un polymère soluble dans le dichlorométhane. Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter un large excès d'acide chlorosulfonique. Dans un premier temps, la réaction a été réalisée à température ambiante mais l'analyse du produit obtenu après traitement s'est avérée être le produit de départ. La réaction a donc été réalisée à reflux du CH_2Cl_2 pendant 18 h. Dans ces conditions de chlorosulfonation, aucune réticulation n'a été observée, contrairement aux cas du PEEK et du PEES.

Le taux de fonctionnalisation peut être ici aussi déterminé par la RMN du proton. La Figure 27 représente la RMN du proton du SPES-Cl avec un taux de fonctionnalisation de 100 % et un taux de réticulation nul.

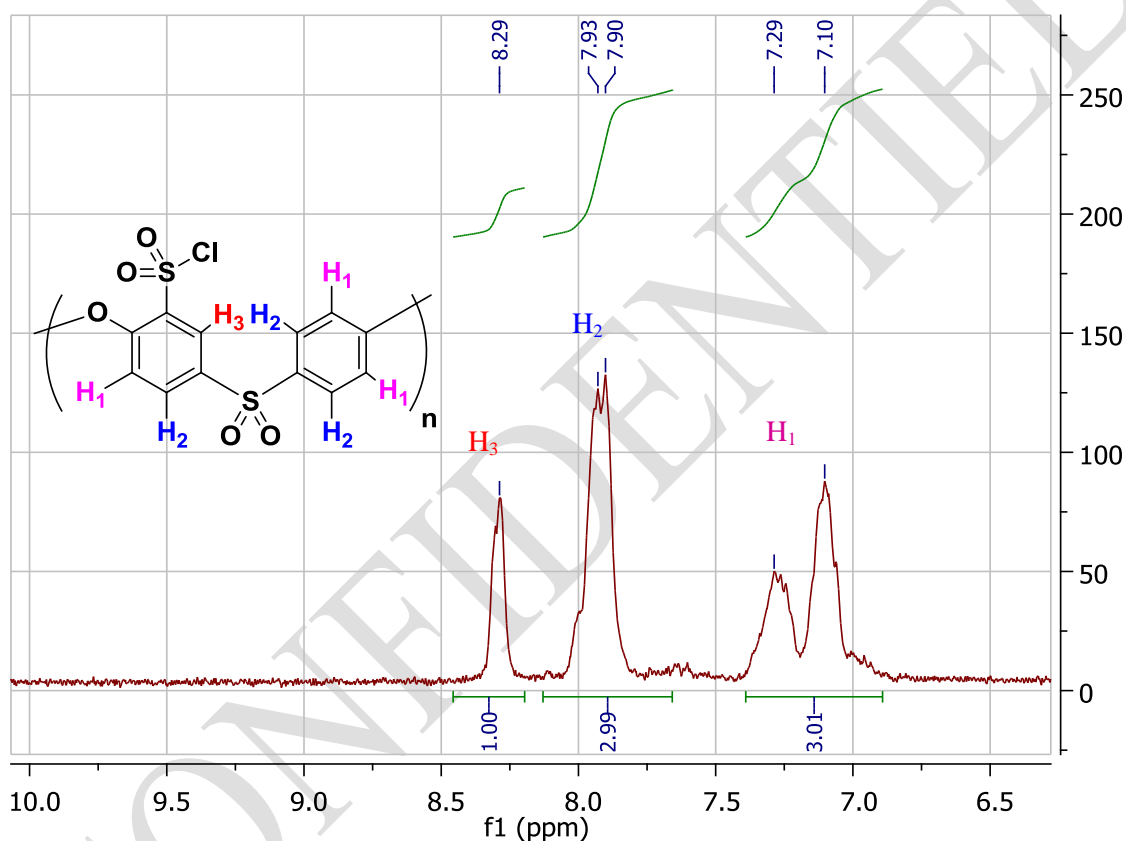


Figure 27 Spectre de la RMN du proton et structure du SPES-Cl

Le spectre RMN du proton montre trois massifs compris entre 6,8 et 8,5 ppm. Le groupe de pics le plus blindé (6,8-7,4 ppm) correspond aux trois protons (H_1) en *ortho* de la fonction éther. Le massif plus déblindé (7,70-8,10 ppm) correspond aux trois protons (H_2) en *ortho* des groupements sulfone. Enfin, le signal à 8,29 ppm correspond au proton (H_3) en *ortho* du chlorure de sulfonyle. Ce pic permet de déterminer le taux de fonctionnalisation du SPES-Cl. En effet, l'intégration de ce signal donne le pourcentage de proton en *ortho* de la fonction chlorosulfonyle.

La réaction de chlorosulfonation d'un gramme de PES a été réalisée à de nombreuses reprises avec des rendements massiques de l'ordre de 98 % et des taux de fonctionnalisation de 100 %.

* * *

Trois polymères portant une fonction chlorosulfonyle, le SPEEK-Cl, le SPEES-Cl et le SPES-Cl, ont été préparés avec de très bons rendements et des taux de fonctionnalisation quantitatifs, sans réticulation. L'ajout d'un groupement de type chlorure de sulfonyle sur ces macromolécules offre de nombreuses possibilités en termes de greffage ultérieur comme le montre la Figure 28.

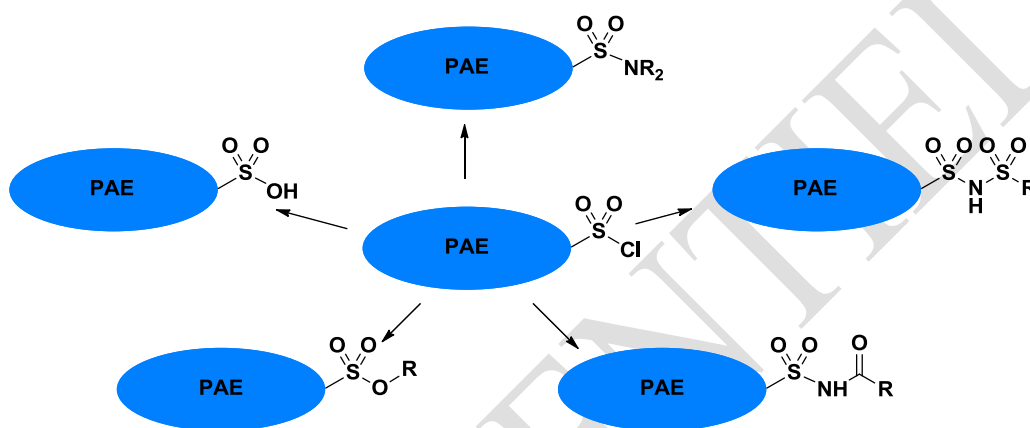


Figure 28 Réactivités des polyaromatiques fonctionnalisés par un chlorure de sulfonyle

A partir de polymères portant un groupement chlorure de sulfonyle, il est possible d'obtenir un grand nombre de fonctions différentes sur le polymère, après seulement une étape de synthèse.

- Une hydrolyse permet d'obtenir une fonction acide sulfonique
- La réaction avec une amine primaire ou secondaire permet d'obtenir un sulfonamide
- La réaction avec un sulfonamide permet d'obtenir un bis(sulfonyl)imide
- La réaction avec un amide permet d'obtenir un sulfonamide
- La réaction avec un alcool permet d'obtenir un ester sulfonique

A partir de ces dérivés de PAE chlorosulfonés, plusieurs synthèses seront développées dans les chapitres suivants, comme la sulfonation (chapitres 2, 4 et 5) ou la bis(sulfonyl)imidation (chapitres 2 et 5), visant des applications potentielles dans les domaines des batteries au lithium, des piles à combustible, des cosmétiques ou encore de la santé.

III.5. Hydrolyse des polymères chlorosulfonés

La préparation de SPEEK-OH à partir du PEEK est décrite dans la bibliographie [19] avec un très large excès d'environ cinquante équivalents d'acide sulfurique ou d'oléum. L'élimination de cet excès d'acide est difficile et coûteuse. Pour éviter l'utilisation d'un excès d'acide, notre stratégie a été de

passer par l'intermédiaire chlorosulfoné, puis de réaliser la réaction d'hydrolyse comme indiquée dans la Figure 29.

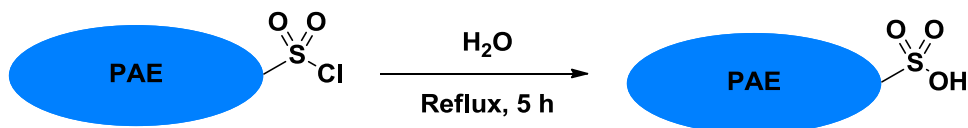


Figure 29 Hydrolyse des dérivés de PAEK portant une fonction chlorosulfonyle

La réaction d'hydrolyse du SPEEK-Cl, du SPEES-Cl et du SPES-Cl a été réalisée. Les poudres de ces polymères chlorosulfonés sont insolubles dans l'eau, mais après 5 h à reflux, la solution devient homogène et indique que l'hydrolyse a bien eu lieu. En effet, les polymères portant une fonction acide sulfonique sont solubles dans l'eau. Après évaporation du solvant et lavage avec de l'acétonitrile, des poudres dorées sont obtenues. La Figure 30 représente les structures des composés obtenus, ainsi que les photos de chacun de ces polymères.

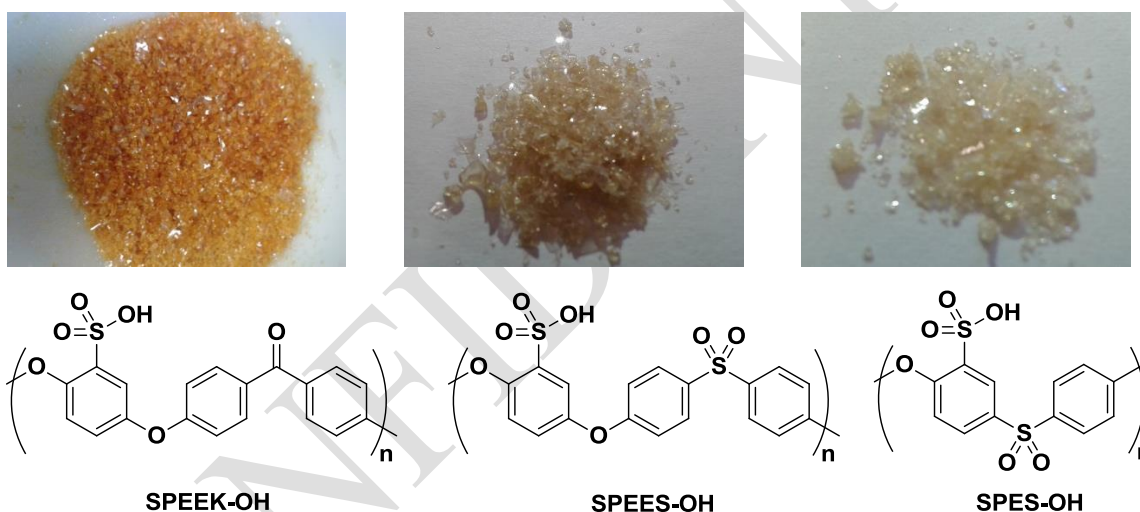


Figure 30 Polyaromatiques fonctionnalisés par un groupement acide sulfonique

* * *

Les polymères portant une fonction acide sulfonique, le SPEEK-OH, le SPEES-OH, le SPES-OH, ont été obtenus avec des rendements quantitatifs et des taux de fonctionnalisation de 100 %, sans réticulation. Un groupement acide sulfonique permet de réaliser entre autres, deux types de réactions comme le montre la Figure 31. Il est possible ainsi d'obtenir des sels de sulfonates métalliques ou des sels d'ammonium polymériques.

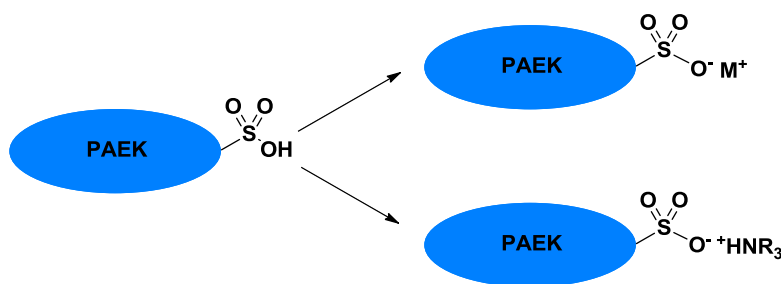


Figure 31 Réactivités des polyaromatiques fonctionnalisés par des acides sulfoniques

* * *

Dans le chapitre 3 portant sur la catalyse, des sels métalliques polymériques seront préparés et une évaluation de leur efficacité catalytique sera effectuée.

D'autre part, de nouveaux dérivés de SPEEK-OH seront préparés, entres autres des sels d'ammonium, pour d'éventuelles applications dans le domaine des cosmétiques et de la santé, dont les résultats seront présentés dans les quatrième et cinquième chapitres.

III.6. Amination des polymères chlorosulfonés

La préparation de polymères polyaromatiques portant un groupement sulfonamide a été réalisée par amination de la fonction chlorure de sulfonyle des dérivés de PAE chlorosulfonés préparés précédemment (Figure 32).

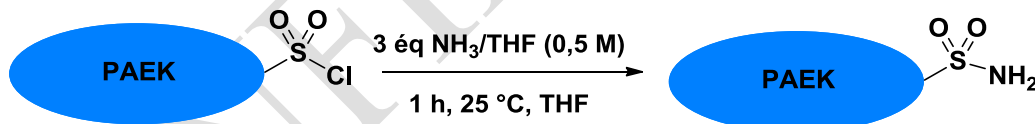


Figure 32 Amination des polyaromatiques portant une fonction chlorure de sulfonyle

Cette réaction est réalisée dans le tétrahydrofurane en présence de trois équivalents d'ammoniac dans le THF. Le tétrahydrofurane a été choisi car les différents polymères chlorosulfonés sont solubles dans ce solvant, ce qui permet de réaliser la réaction en milieu homogène. D'autre part, ces polymères portant des fonctions sulfonamides sont solubles dans le THF et le co-produit de réaction, le chlorure d'ammonium, y est insoluble. Son élimination s'effectue donc par simple filtration. Les structures des trois polymères sulfonamides sont de nouveaux composés et ont été obtenus avec des rendements supérieurs à 90 % (Figure 33).

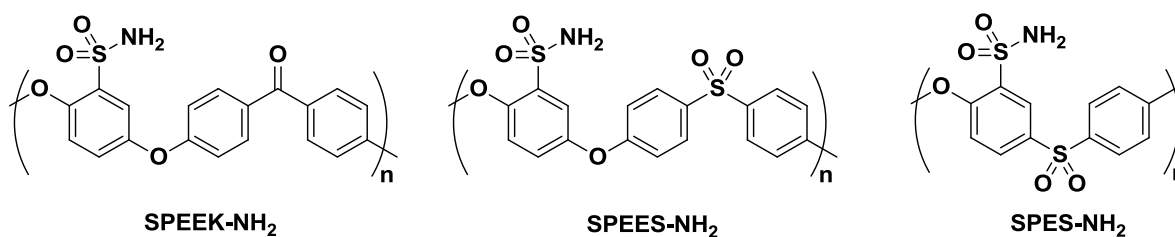


Figure 33 Polyaromatiques fonctionnalisés par un groupement sulfonamide

Cette nouvelle fonctionnalité des polyaromatiques permet d'envisager de nouvelles réactions comme l'illustre la Figure 34.

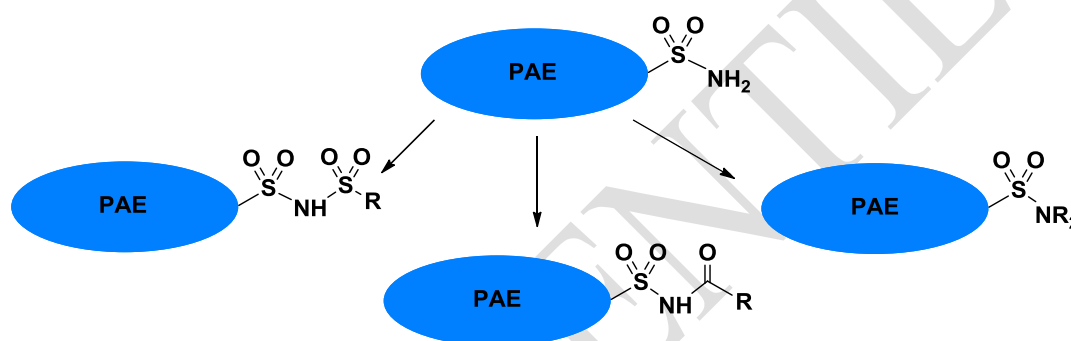


Figure 34 Réactivités des polyaromatiques fonctionnalisés par un sulfonamide

A partir des polymères portant un groupement sulfonamide, il est possible d'obtenir des dérivés de bis(sulfonyl)imide, sulfonamide ou encore des dérivés de sulfonamide substitués.

Ces différentes réactions n'ont pas été étudiées au cours de ce travail, mis à part quelques essais de bis(sulfonyl)imidation sur le SPEEK-NH₂ en présence d'un chlorure de sulfonyle. Ces résultats seront développés dans le second chapitre.

IV. Conclusions et perspectives

Dans cette partie nous avons réalisé la fonctionnalisation de trois polymères contenant un squelette polyaromatique. L'étape de chlorosulfonation du PEEK, du PEES et du PES a pu être réalisée avec de très bons rendements. De plus, nous avons montré que le taux de fonctionnalisation pouvait être contrôlé par la température et le temps de réaction. Ces composés, portant une fonction chlorosulfonyle ouvrent la voie à de nombreuses autres fonctionnalisations, comme le montre la Figure 35. Ce schéma représente les différentes réactions envisageables à partir du SPEEK-Cl, mais peuvent être étendues au SPEES-Cl et au SPES-Cl. Une partie des réactions représentées ci-dessous sera développée dans les chapitres qui suivent.

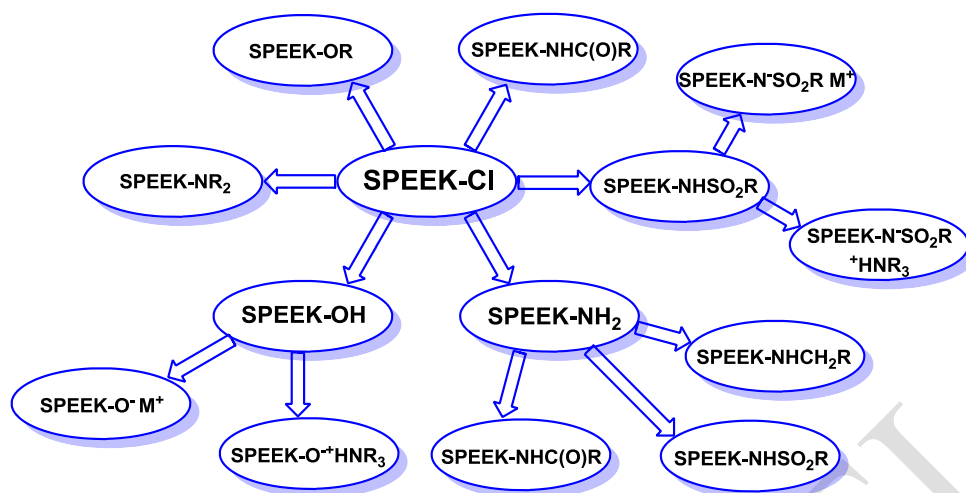


Figure 35 Possibilités de fonctionnalisation du SPEEK-Cl

Dans ce chapitre nous avons aussi montré la possibilité de préparation de polymères portant des fonctions acide sulfonique et sulfonamide. Ces composés sont d'excellents intermédiaires en vue de la préparation de nouveaux matériaux polymériques. Ces macromolécules ont pu être préparées avec des rendements toujours supérieurs à 90 %.

CONFIDENTIEL

**Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation
d'électrolytes polymériques et de membranes pour
des applications dans les batteries au lithium et dans
les piles à combustible**

CONFIDENTIEL

I. Introduction

Une grande partie de la recherche dans le domaine des électrolytes et les membranes est actuellement dédiée au développement de nouvelles énergies. En effet, la diminution croissante des ressources fossiles non renouvelables, ainsi que la pollution qu'elles entraînent, fait de la recherche sur les nouvelles sources d'énergie et de stockage un défi majeur. L'utilisation des combustibles fossiles, en particulier le charbon, le pétrole et le gaz, est responsable d'environ 80 % de l'augmentation des émissions de dioxyde de carbone depuis l'ère industrielle. De plus, la pollution de l'air engendrée par les véhicules à moteur à combustion, a conduit les constructeurs automobiles à développer des véhicules électriques avec des systèmes à haute densité de stockage de l'énergie [26]. L'offre de véhicules électriques avec de l'électricité « verte » produite par des énergies renouvelables est l'une des étapes clés du développement durable.

Les énergies renouvelables représentent une bonne alternative aux énergies fossiles, car elles proviennent de processus naturels comme l'énergie éolienne, solaire ou hydraulique. La production de cette énergie est ponctuelle et non homogène selon la région du monde et elle est dépendante des variations climatiques. Il est nécessaire de développer de nouvelles méthodes de stockage d'énergie dans le but de développer une énergie propre. C'est pour cela que le développement, ainsi que l'amélioration des méthodes de stockage comme les batteries ou les piles à combustible, font l'objet de nombreuses recherches.

La technologie des piles et des batteries commence dans les années 1800, avec l'invention de la première pile non rechargeable découverte par A. Volta. Elle est composée d'un empilement de feuillets métalliques de zinc et de cuivre séparés par un tissu imbibé d'une solution de NaCl, qui joue le rôle d'électrolyte [27].

Il faut attendre 1859, pour voir la découverte de la première batterie rechargeable, par G. Planté. Cet accumulateur, appelé « batterie au plomb », est constitué d'une électrode en plomb et d'une en acier et l'acide sulfurique concentré est utilisé comme catalyseur [28]. Ce type de batterie est toujours utilisé à l'heure d'aujourd'hui. Des études pour l'amélioration des performances des « batteries au plomb » sont toujours d'actualité [29]. De nombreux travaux ont suivi cette découverte comme par exemple, en 1899 avec la batterie Ni/Cd élaborée par E. W. Jungner [30] ou encore la batterie Ni/Fe proposée par T. A. Edison en 1901 [31].

Dans la seconde moitié du 20^{ème} siècle, le développement d'autres types de piles et de batteries fait apparaître les piles à combustible, de type PFC (Proton Fuel Cell) et AFC (Alkaline Fuel Cell), et les batteries au lithium. Dans ces différentes technologies, l'utilisation d'électrolytes liquides a tout d'abord été envisagée, mais suite aux différents problèmes rencontrés, que nous évoquerons au cours

de ce chapitre, le développement d'électrolytes solides a été nécessaire. L'utilisation de ces électrolytes a entraîné l'apparition de nouveaux types de piles à combustible, PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et AEMFC (Alkaline Exchange Membrane Fuel Cell) et de batteries de type « Li-Polymère ». La préparation de nouvelles membranes et de nouveaux électrolytes sera étudiée au cours de ces travaux.

Les objectifs de ce chapitre sont de tenter d'aborder des problèmes de stockage de l'énergie rencontrés dans deux types de technologies, à savoir les batteries et les piles à combustible. L'expertise de notre laboratoire dans la préparation [32] et l'utilisation [33] de superacides de Lewis, ainsi que le nouveau savoir-faire acquis depuis quelques années dans le domaine des matériaux, a permis d'envisager le développement de nouveaux électrolytes polymériques fonctionnalisés par des dérivés de triflates ou triflimidures.

La connaissance en synthèse organique de notre laboratoire pourrait permettre de préparer de nouvelles membranes plus efficaces pour des applications éventuelles dans les domaines des piles à combustible. Les membranes actuelles sont peu compétitives par rapport aux batteries, même si les piles à combustible présentent un avantage écologique.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à trois dispositifs de stockage de l'énergie :

- les batteries au lithium et au sodium
- les piles à combustible à hydrogène
- les piles à combustible alcalines

Dans une première partie, nous avons procédé à la préparation de nouveaux électrolytes non polymériques et polymériques pour d'éventuelles applications pour les batteries au lithium et au sodium. Nous avons mis au point les conditions opératoires de la préparation d'électrolytes dits « non polymériques ». Différents sels de lithium et de sodium dérivés de sulfonamides et de bis(sulfonyl)imides ont pu être préparés et des mesures de conductivité ionique en solution ont été réalisées. Cette première partie nous a permis d'appréhender les réactions de sulfonation et de bis(sulfonyl)imidation, ainsi que d'évaluer le potentiel de ces composés en tant qu'électrolytes.

Dans un second temps, des sels de lithium et de sodium polymériques ont été préparés. Trois polymères ont été étudiés le PEEK, le PEES et le PES. Les sels polymériques préparés sont des dérivés de sulfonamides et de bis(sulfonyl)imides comme le montre la Figure 36. Des mesures de conductivité ionique en présence de solvants ainsi qu'en phase solide ont été réalisées.

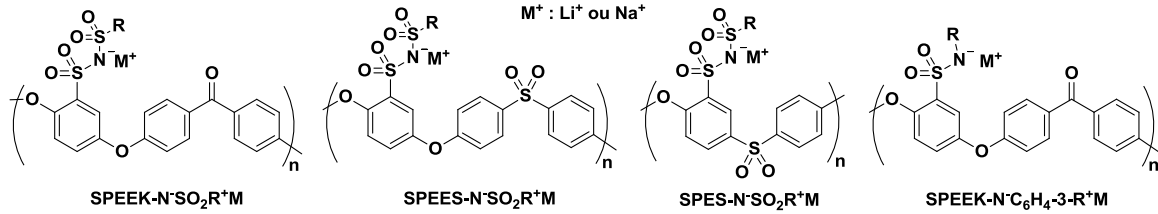


Figure 36 Sels de lithium et de sodium polymériques

Dans une seconde partie, nous nous sommes attelés à la préparation de membranes échangeuses de protons. Ces matériaux peuvent avoir des applications dans les piles à combustible et plus particulièrement dans les piles à hydrogène, en jouant le rôle d'électrolytes solides. Ces macromolécules sont dérivées du PEEK. Elles contiennent des sulfonamides ou des bis(sulfonyl)imides comme le montre la Figure 37. Des mesures de conductivité ionique en phase solide ont été réalisées sur ces polymères.

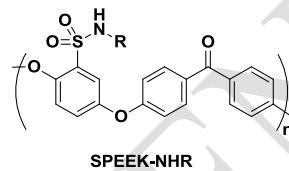


Figure 37 Polymère pour des membranes échangeuses de protons

Dans une troisième partie, nous nous sommes intéressés à la préparation de membranes échangeuses d'ions hydroxyde. Ces matériaux peuvent jouer le rôle d'électrolytes solides pour des applications dans les piles à combustible et plus particulièrement dans les piles alcalines. La préparation de ces membranes a été réalisée en trois étapes à partir du SPEEK-Cl, pour donner lieu à des polymères cationiques ayant un contre ion hydroxyde comme le montre la Figure 38.

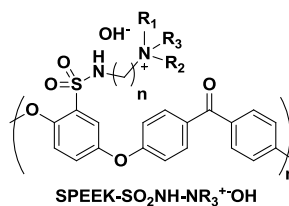


Figure 38 Polymère pour des membranes échangeuses d'ions hydroxyde

L'ensemble de ce chapitre a été développé en collaboration avec P. Knauth d'Aix-Marseille Université.

II. Synthèse et caractérisation de nouveaux électrolytes polymériques

II.1. Introduction bibliographique

La batterie au lithium est aujourd'hui la technologie de stockage de l'énergie la plus avancée. Elle est utilisée dans divers dispositifs microélectroniques comme les téléphones portables ou les ordinateurs [34], ou encore dans les dispositifs médicaux [35] ou les véhicules électriques et hybrides [36]. Pour toutes ces applications, le développement d'un stockage de l'énergie le plus efficace possible est nécessaire. La recherche sur les batteries au sodium connaît un essor depuis quelques années à cause des préoccupations concernant une future limitation des réserves mondiales de lithium et donc une augmentation importante des prix de ce métal [37].

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à cette technologie pour cela nous avons abordé différents aspects de la bibliographie :

- Tout d'abord le principe et le fonctionnement de cette batterie
- Puis les problèmes rencontrés lors de leurs utilisations
- Et pour finir les solutions proposées pour résoudre ces problèmes et particulièrement l'apport des électrolytes polymériques.

II.1.1. Principe et fonctionnement des batteries au lithium

Les batteries sont des dispositifs qui permettent de convertir l'énergie chimique, produite par une réaction d'oxydo-réduction, en énergie électrique. Ces dispositifs permettent aussi de stocker cette énergie. Une batterie au lithium est constituée d'une anode ou électrode négative (Li^0 ou graphite) et d'une cathode ou électrode positive (ex : LiCoO_2 [38] ou LiMnO_2), séparées par un électrolyte liquide (ex : LiPF_6) ou solide (ex : POE/TFSI-Li [39]).

Le fonctionnement des batteries au lithium ou au sodium est basé sur un procédé électrochimique réversible comme le montre la Figure 39. L'application d'un courant dans la direction inverse (c'est-à-dire de la cathode vers l'anode) permet de restaurer la composition chimique des électrodes et donc la recharge de la batterie [40].

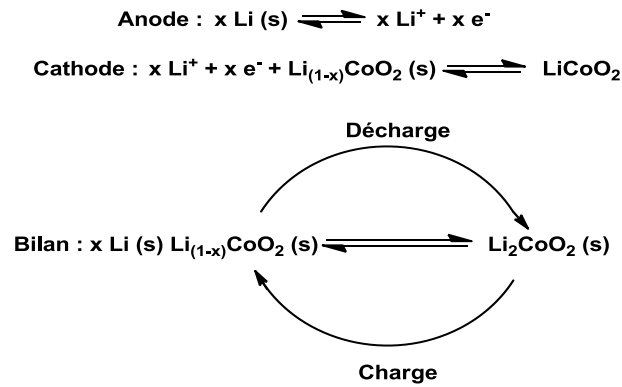


Figure 39 Fonctionnement des batteries au lithium

L'intérêt porté à l'utilisation du lithium comme anode peut être expliqué par son faible poids moléculaire, son faible pouvoir polluant, ainsi que par sa forte densité d'énergie massique. Le lithium est également un métal très électropositif (-3,04 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène), par conséquent, l'utilisation de cet élément comme anode permet de former des systèmes de stockage de forte densité énergétique [41].

II.1.2. Problèmes rencontrés lors de l'utilisation des batteries au lithium

Les premiers travaux sur les batteries au lithium ont été initiés par G. N. Lewis en 1913 [42]. Il faut attendre les années 1980, pour voir les premiers essais industriels et également les premiers problèmes d'utilisation de ces batteries. Lors de la recharge de la batterie, le lithium peut se déposer de manière irrégulière sur l'anode pour former des agrégats de lithium autrement appelés dendrites [43] (Figure 40).

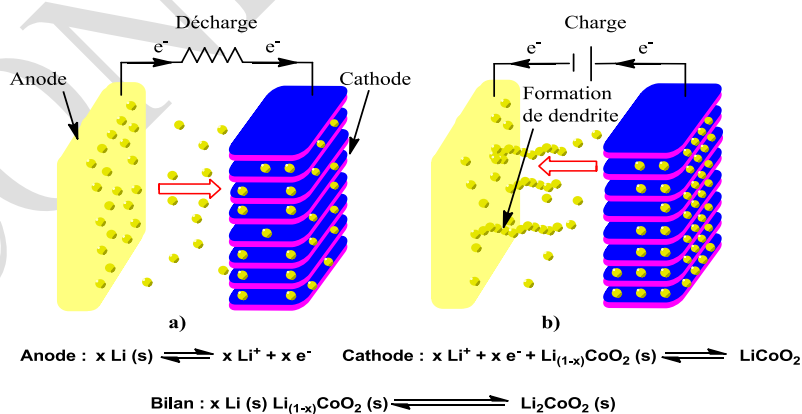


Figure 40 Représentation schématique d'une batterie au lithium : formation de dendrites

La répétition des chargements peut entraîner l'accroissement de ces dendrites, ce qui présente deux inconvénients majeurs :

- Les dendrites peuvent se rompre et former des amas de lithium qui entraînent une diminution de la capacité de la batterie et peut aussi entraîner des fuites ou encore des explosions [44].
- Les dendrites peuvent aussi poursuivre leur croissance jusqu'à rentrer en contact avec la cathode en engendrant des courts-circuits [43a].

En l'état, ces batteries au lithium ne sont pas commercialisables. Des solutions ont donc été développées pour remédier à ce problème.

II.1.3. Solutions apporté pour l'amélioration des batteries au lithium

Pour éviter la formation ou la progression de ces dendrites, plusieurs alternatives ont été développées [34a] :

- L'utilisation d'une anode en graphite et d'électrolytes liquides
- L'utilisation d'une anode en lithium métal et d'un électrolyte solide

➤ Anode en graphite et électrolyte liquide

Une solution pour remédier aux problèmes de sécurité liées à l'utilisation de lithium métallique a été de remplacer cette anode par une électrode en graphite contenant des sels de lithium comme le montre la Figure 41 [45].

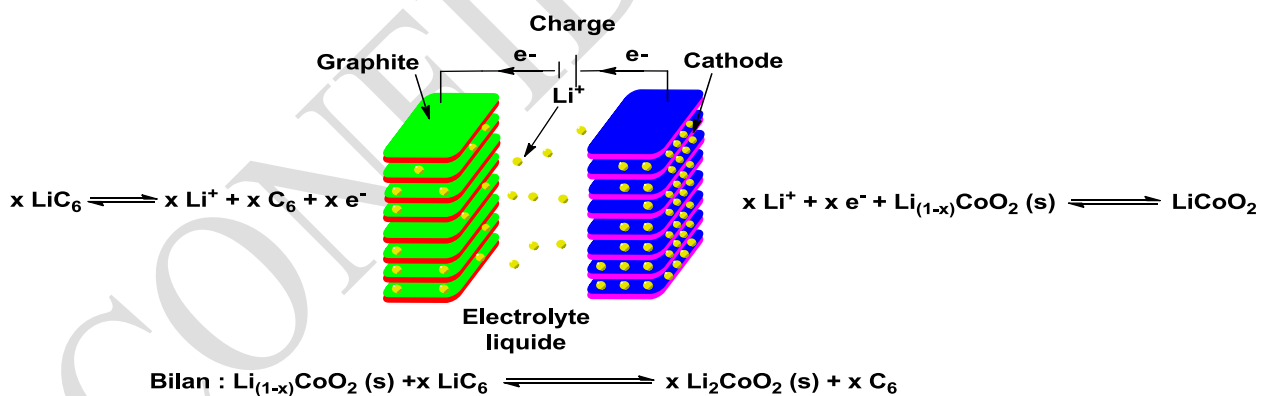


Figure 41 Représentation schématique : batterie lithium composée d'une anode en matériau graphite

Cette approche a donné naissance à ce qu'on appelle la technologie "lithium ion". Ce nom est dû à l'utilisation de lithium uniquement sous forme ionique.

Ce type de batterie, dite « lithium-ion », représente aujourd'hui une des solutions les plus répandues. Les premières batteries « lithium-ion » ont été commercialisées par Sony en 1991 [46] et sont encore les meilleures batteries pour le marché électronique. En revanche, cette batterie présente un

inconvenient majeur qui est sa température d'utilisation. En effet, les électrolytes liquides peuvent exploser ou s'enflammer [43a] à des températures supérieures à 60 °C, ce qui limite le champ d'application surtout dans le domaine du transport. De plus, l'utilisation de graphite en remplacement du lithium métallique engendre une perte d'efficacité énergétique.

➤ *Anode en lithium et électrolyte solide*

L'utilisation de lithium métal nécessite de trouver de nouveaux électrolytes pour remédier aux problèmes liés à la formation de dendrites [41]. Le développement des électrolytes solides a donc vu le jour et un en existe deux types :

- Sels de lithium dissous dans une matrice polymérique
- Sels de lithium fonctionnalisés sur une matrice polymérique

Electrolytes polymériques contenant des sels de lithium

A la fin des années 70, l'idée d'obtenir une batterie en utilisant le lithium métallique comme anode n'a pas été totalement abandonnée. M. Armand énonce la possibilité d'utiliser des électrolytes polymériques à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) fondu chargé en sel de lithium [39]. Ainsi le TFSI-Li (trifluométhylsulfonyl)imidure de lithium, $(CF_3SO_2)_2N^+Li^+$ ou le $LiPF_6$ ont été employés dissous dans du poly(éthylène glycol) [39b,39c] (Figure 81).

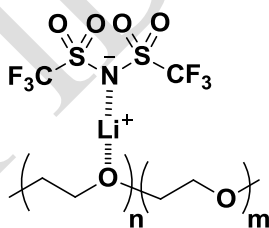


Figure 42 Structure du POE/TFSI-Li

Ce polymère qui joue le rôle d'électrolyte, c'est-à-dire de conducteur des ions Li^+ , doit être suffisamment rigide. Les propriétés mécaniques des polymères peuvent bloquer la progression des dendrites comme le montre la Figure 43 et donc éviter les courts-circuits.

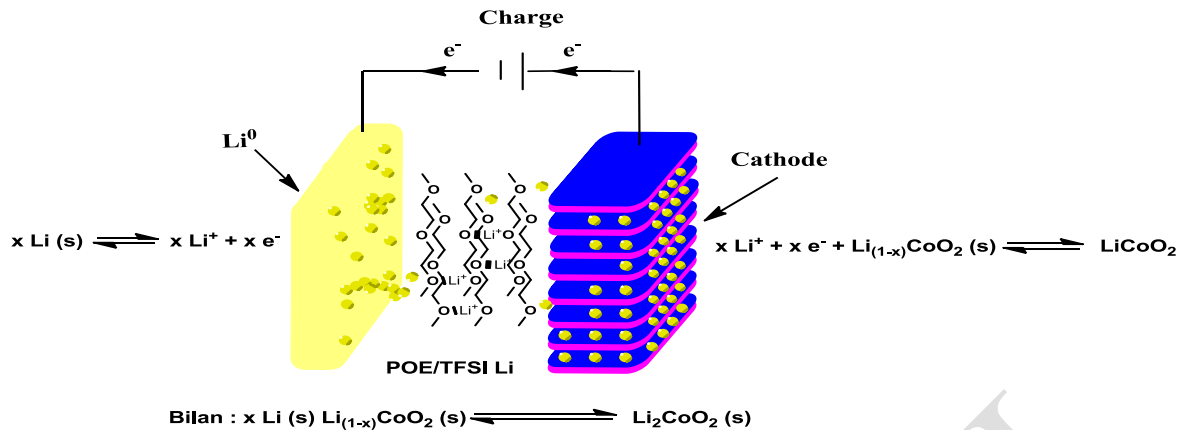


Figure 43 Représentation schématique : Batterie lithium composée un électrolyte solide et d'une anode en lithium

Les batteries dites « Li-polymère » présentent un autre avantage majeur qui est la possibilité de laminer le lithium, l'électrolyte et la cathode.

Le POE est le polymère choisi par M. Armand pour sa haute viscosité ainsi que pour sa structure chimique capable de stopper la croissance des dendrites. Les fonctions éther de ce polymère permettent d'augmenter la conductivité des sels de lithium car elles favorisent le transport des ions à travers l'électrolyte [47]. Malheureusement, ce polymère n'a pas tenu toutes ses promesses car à basse température (< 60 °C), les conductivités ioniques sont faibles et à plus haute température, le POE perd une grande partie de sa viscosité et ne stoppe plus la progression des dendrites [43c,48]. Le champ d'application de ce type de batterie s'en trouve donc très limité. Le nombre de transport dans ce type de polymère est de l'ordre de 0,2, ce qui entraîne un gradient de concentration qui favorise à terme la croissance des dendrites [43b,43c].

Le nombre de transport d'un cation est noté T^+ et correspond à la contribution apportée par les cations à la conductivité totale, comme le montre l'équation suivante :

$$T^+ = \frac{\Sigma (\sigma^+)}{\Sigma (\sigma^+ + \sigma^-)}$$

T^+ : nombre de transports cationiques

σ^+ : conductivité ionique apportée par les cations

σ^- : conductivité ionique apportée par les anions

$\sigma^+ + \sigma^-$: conductivité ionique totale

La somme des conductivités cationiques correspond à la conductivité ionique de l'ion Li^+ . En d'autres termes, dans le cas où le T^+ est égal à 0,2, on peut dire que l'ion lithium contribue à 20 % de la conductivité globale mesurée. Pour limiter au maximum le gradient de concentration, un T^+ proche de 1 est souhaitable, c'est-à-dire 100 % d'apport des cations à la conductivité ionique [49].

De nombreux systèmes de type « lithium-polymère » avec d'autres polymères ont été étudiés [50] comme le montre la Figure 44.

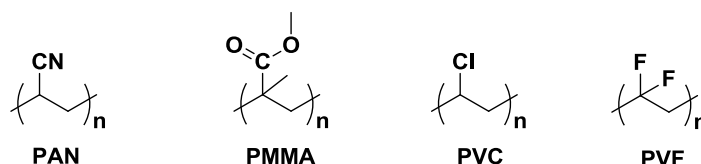


Figure 44 Différentes macromolécules utilisées comme polymères fondus

Pour ces quatre polymères, à savoir le poly(acrylonitrile) (PAN), le poly(méthylméthacrylate) (PMMA) le poly(chlorure de vinyle) (PVC) et le poly(difluorure de vinyle) (PVF), des conductivités ioniques de l'ordre de 10^{-3} S/cm à 60 °C ont été obtenues en y additionnant des sels de lithium tels que le TFSI-Li ($(CF_3SO_2)_2NLi^+$), le $LiPF_6$ ou encore le $LiBF_4$. Le système qui a été le plus approfondi est le TFSI-Li/POE et le sel le plus étudié est le triflimidure de lithium [51] qui est un superacide de Lewis permettant aux cations Li^+ d'être fortement dissociés [52]. Les conductivités ioniques de ce système POE/TFSI-Li sont de l'ordre 10^{-4} S/cm.

* * *

L'utilisation de POE comme électrolyte a été une alternative intéressante mais présente plusieurs inconvénients comme un nombre transport faible, une faible résistance mécanique et des conductivités faibles à des températures inférieures à 60 °C.

Afin d'obtenir des batteries de meilleure efficacité, il est nécessaire de disposer d'électrolytes solides fortement conducteurs, avec de bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité chimique, en particulier à haute température (> 60 °C).

Electrolytes polymériques fonctionnalisés par des sels de lithium

Un développement plus récemment, consiste à préparer des sels de lithium de haut poids moléculaire, comme par exemple en fixant un sel de lithium sur un polymère. Cette méthode pourrait, tout d'abord permettre d'obtenir de nouveaux matériaux ayant une bonne résistance mécanique à haute température, mais aussi de s'affranchir du nombre de transport. En effet, la différence de masse moléculaire entre le cation Li^+ et un anion polymérique est tel que l'apport à la conductivité ionique de l'anion par rapport au cation est proche de 0. On aura donc un nombre de transport cationique, T^+ , proche de 1.

L'utilisation de ces macromolécules en tant qu'électrolytes pourrait présenter plusieurs avantages :

- Tout d'abord, le fait d'obtenir un anion de haute masse moléculaire permet de mesurer la conductivité ionique intrinsèque de l'ion Li^+ et non pas du sel. En effet, seul l'ion lithium est mobile dans ce type de sels. Cette particularité permet de ne pas avoir de gradient de concentration et donc de ne pas favoriser la formation de dendrites.

- Un autre avantage est que la variété de types de polymères envisageables est beaucoup plus conséquente. En effet, des polymères ayant des températures de fusion élevées peuvent être utilisés, car il n'est donc pas nécessaire de fondre ces macromolécules afin d'y introduire le sel de Li^+ . Cela permet donc de pouvoir utiliser des polymères stables à des températures supérieures à $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Peu d'exemples de préparation de ce type d'électrolytes polymériques ont été décrits dans la bibliographie. En 2013, M. Armand et D. Gigmes ont décrit la préparation et l'utilisation d'un copolymère de type **BAB** comme le montre la Figure 45 [53]. Ces copolymères ont été synthétisés par polymérisation radicalaire. Ils sont constitués de deux blocs **B** de polymère à base de poly(styrène trifluorométhane(sulfonyl)imide) de lithium, séparés par un bloc central **A** de POE. L'utilisation de ce bloc composé de fonctions éther permet de favoriser la dissociation des ions lithium et donc d'obtenir une meilleure conductivité [47]. Ces polymères fonctionnalisés par des sels de lithium allient ainsi de bonnes conductivités ioniques de par la forte dissociation apportée par la fonction analogue au trifluorométhane(sulfonyl)imide de lithium, de bonnes propriétés mécaniques amenées par la structure polystyrénique et un nombre de transport du cation lithium proche de 1.

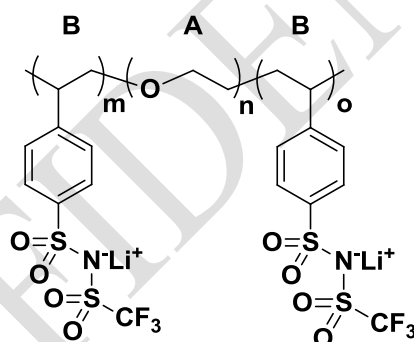


Figure 45 Structure du copolymères de type BAB : (A) à base de POE et (B) à base de poly(styrène trifluorométhane(sulfonyl)imide) de lithium

De bonnes conductivités ont été obtenues avec ce type de polymère de l'ordre de 4.10^{-4} S/cm à $90\text{ }^\circ\text{C}$, tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques.

Au vues de ces résultats, on peut déterminer les paramètres importants d'un bon électrolyte polymérique [54].

- Conductivité ionique supérieure à 1.10^{-4} S/cm
- Bonne stabilité thermique
- Bonne stabilité chimique et électrochimique
- Bonne résistance mécanique à des températures supérieures à $60\text{ }^\circ\text{C}$
- Un nombre de transport proche de 1

Afin de répondre à ces cinq critères, nous nous sommes intéressés à la préparation d'électrolytes portant des sels de Li^+ dérivés de trois polymères le PEEK, le PEES, et le PES. La préparation, ainsi que l'étude électrochimique de ces polymères ont été réalisées et les résultats seront discutés dans ce chapitre.

Au préalable, afin d'optimiser les réactions de sulfonation et de bis(sulfonyl)imidation des polymères chlorosulfonés, des analogues de molécules de faible poids moléculaire ont été préparés. La mesure de la conductivité de ces composés a permis de prévoir les conductivités ioniques des polymères. La préparation, ainsi que les mesures électrochimiques de ces dérivés, seront également exposées dans cette partie.

En ce qui concerne la fonctionnalisation de polymère, nous nous sommes appuyés sur notre expérience sur les superacides de Lewis et particulièrement sur les sels métalliques de triflates et triflimidures. Les polymères portant une fonction chlorure de sulfonyle peuvent être utilisés comme produits de départ. Des réactions de sulfonation et de bis(sulfonyl)imidation sont envisageables sur ces polymères. Les différentes structures des composés discutés dans ce chapitre sont résumées dans la Figure 46.

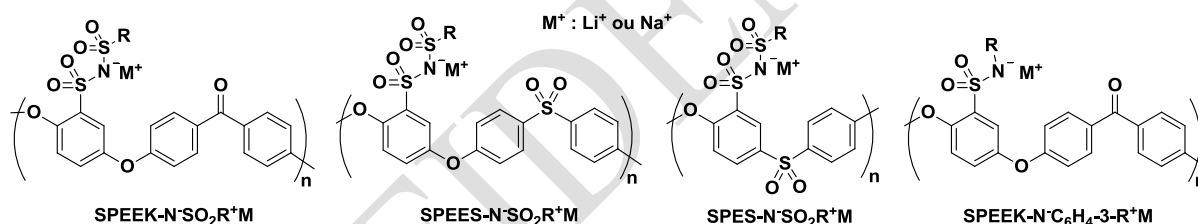


Figure 46 Electrolytes polymériques

Les fonctions bis(sulfonyl)imides ont été choisies car elles permettent une bonne dissociation des sels, due à la forte électronégativité des groupements sulfonyle. En revanche, les sels de sulfonamides ont été préparés à titre comparatif, car ce type de groupement n'engendre qu'une faible dissociation des sels.

Des sels de lithium ainsi que de sodium ont été synthétisés. Des mesures de conductivité ont été réalisées sur les différents polymères fonctionnalisés. Afin d'obtenir ces sels polymériques, nous nous sommes consacrés dans un premier temps à une optimisation des conditions de synthèse sur des molécules monomères de faible poids moléculaire et de structure proche.

II.2. Résultats et discussions

II.2.1. Préparation de sels de lithium et sodium non polymériques

Le but de cette partie est d'appréhender les différentes réactions que nous souhaitons mettre en application pour fonctionnaliser des polymères. Deux réactions sont envisagées afin de former des sels de lithium et de sodium, à savoir la réaction de sulfonamidation et la réaction de bis(sulfonyl)imidation à partir de fonctions chlorure de sulfonyle. Ces deux réactions, avant d'être réalisées sur les polymères, ont été mises au point sur des motifs monomères analogues aux structures polymériques (Figure 47).

La recherche sur les batteries au sodium connaît un essor depuis quelques années à cause des préoccupations concernant une future limitation des réserves mondiales de lithium et donc une augmentation importante des prix de ce métal [37].

L'objectif a été de préparer des sels de Li^+ et de Na^+ de sulfonamides et de bis(sulfonyl)imides portant des groupements électroattracteurs. En effet, la future limitation des réserves de lithium a entraîné le développement de la recherche sur les batteries au sodium.

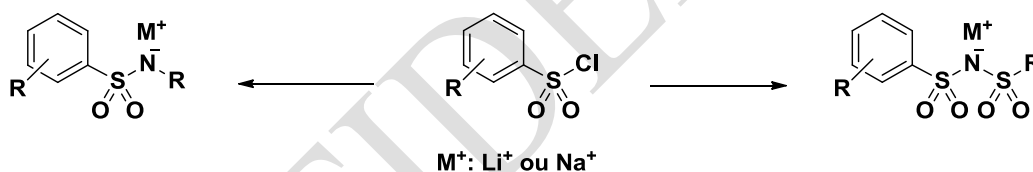


Figure 47 Préparation de sels de sulfonimidures ou de bis(sulfonyl)imidures de lithium et de sodium à partir d'une fonction chlorure de sulfonyle

Tout d'abord, nous avons réalisé une réaction de chlorosulfonation de différents composés aromatiques contenant des groupements électroattracteurs.

➤ Préparation de chlorures de sulfonyle non polymériques

Nous avons choisi de réaliser la réaction de chlorosulfonation de composés aromatiques portant des groupements électroattracteurs, réaction largement décrite dans la littérature [55]. Pour réaliser la synthèse de ces dérivés, nous avons suivi le schéma réactionnel comme le montre la Figure 48.

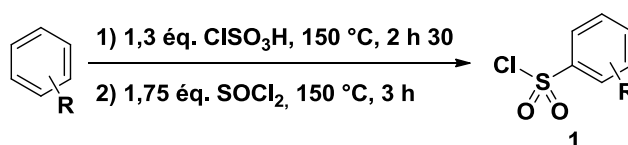
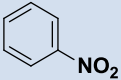
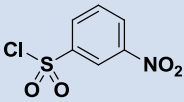
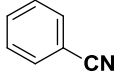
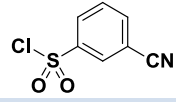
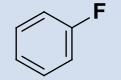
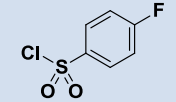
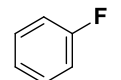
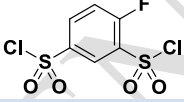
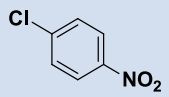
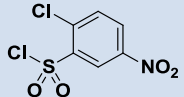


Figure 48 Réaction de chlorosulfonation de groupements aromatiques

Cette synthèse met en jeu de l'acide chlorosulfonique qui est un acide fort capable de substituer un proton du cycle aromatique par un processus de type Friedel-Crafts [56]. Puis, du chlorure de thionyle a été ajouté au mélange réactionnel afin d'améliorer les rendements de réaction. Nous avons choisi quatre composés aromatiques portant différents groupements électroattracteurs comme $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{F}$ et $-\text{Cl}$. Les résultats obtenus sur ces différents composés sont rapportés dans le Tableau 2.

Tableau 2 Chlorosulfonation de dérivés aromatiques

Entrée	Réactifs	Produits	Produit	η (%)
1			1a	90
2			1b	25
3			1c	90
4*			1d	65
5			1e	40

*Utilisation de 2,4 éq. de ClSO_3H et de 3,5 éq. de SOCl_2 .

La chlorosulfonation du nitrobenzène (**1a**) et du fluorobenzène (**1c**) a donné des rendements de 90 % après purification sur colonne chromatographique. Un faible rendement de 25 % a été obtenu lors de la réaction avec le benzonitrile (**1b**), essentiellement dû à des difficultés de purification. En effet, lors de la chromatographie sur gel de silice nous avons observé une cristallisation du produit. Pour la réaction avec le 1-chloro-4-nitrobenzène (**1e**), un rendement de 40 % a été obtenu. Nous avons observé lors de la réaction avec le fluorobenzène la formation d'un produit minoritaire qui était le produit de dichlorosulfonation. Cette réaction a donc été réalisée en mettant en jeu deux fois plus d'équivalents d'acide chlorosulfonique et de chlorure de thionyle (**1c**). Le composé di-chlorosulfoné a pu être obtenu avec un rendement de 65 % après purification. La synthèse des deux produits obtenus avec les meilleurs rendements, à savoir le chlorure de 3-nitrobenzènesulfonyle (**1a**) et le chlorure 4-fluorobenzènesulfonyle (**1c**) a été réalisée sur une plus grande quantité, de l'ordre de la dizaine de grammes.

➤ Préparation de sels de sulfonimide de lithium et de sodium non polymériques

La préparation des sels de sulfonamide a été réalisée en deux temps. Tout d'abord, on fait réagir une amine en excès avec un chlorure de sulfonyle. En effet, les amines examinées sont suffisamment

nucléophiles pour réagir directement avec un chlorure de sulfonyle. On obtient donc un sulfonamide. Dans un second temps, on fait réagir ce sulfonamide avec du Li^0 ou Na^0 .

La première étape a consisté à faire réagir les deux composés chlorosulfonés décrits précédemment, avec des dérivés d'aniline portant des groupements électroattracteurs comme des fonctions $-\text{CF}_3$ et $-\text{F}$. Les conditions expérimentales sont rapportées dans la Figure 49.

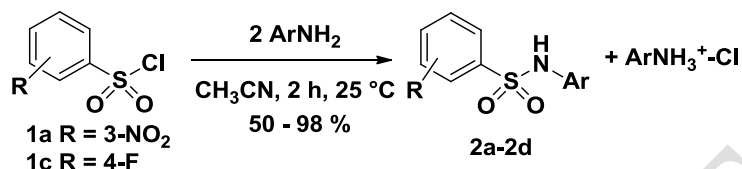


Figure 49 Réaction de sulfonation de chlorures de sulfonyles par des dérivés d'anilines

Les résultats obtenus lors de cette réaction du sulfonamidation sont consignés dans le Tableau 3.

Tableau 3 Obtention de sulfonamides (1a-1d)

Entrée	Amines	Sulfonamides	Produit	η (%)
1			2a	98
2			2b	96
3			2c	50
4			2d	80

La réaction mettant en jeu la 3-trifluorométhylaniline (entrées 1 et 2) donne des rendements de 98 et 96 % en utilisant respectivement le chlorure de 4-fluorobenzènesulfonyle et le chlorure de 3-nitrobenzènesulfonyle. Un rendement plus faible de 50 % a été obtenu lorsque la 4-fluoroaniline (entrée 3) a été utilisée. En revanche, le rendement augmente significativement lorsque l'amine utilisée est la 3,5-difluoroaniline (entrée 4).

La préparation de sels de sulfonamide est décrite dans la littérature en utilisant du LiOH [57], mais cette procédure ne permet pas d'obtenir des sels anhydres. Nous avons choisi d'utiliser du lithium et du sodium métallique afin d'obtenir des sels de sulfonamide anhydres, comme le montre le schéma réactionnel suivant :

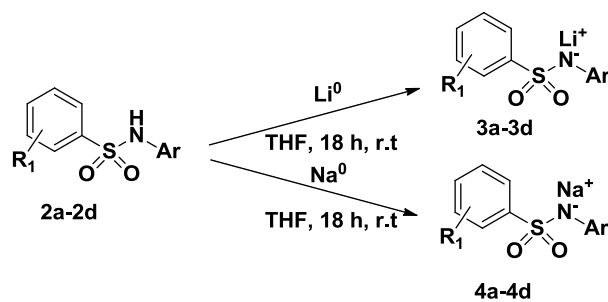


Figure 50 Formation de sels de lithium et de sodium de sulfonamides

Les résultats obtenus pour la synthèse des huit sels de lithium et sodium sont rapportés dans le Tableau 4.

Tableau 4 Obtention de sels de sulfonamide (5a-5d et 6a-6d)

Entrée	Sels de sulfonamides	Produit	η (%)
1		3a	> 98%
2		4a	98%
3		3b	97%
4		4b	> 98%
5		3c	98%
6		4c	98%
7		3d	> 98%
8		4d	97%

Les huit sels de lithium et sodium de sulfonamide obtenus ont été préparés avec des rendements quasi quantitatifs. On peut tout de même noter le temps de réaction de 18 h, qui est relativement long. Cela est dû à l'insolubilité du lithium et du sodium métalliques. Afin d'augmenter la cinétique de réaction, une activation aux ultrasons a été effectuée, mais aucune amélioration significative n'a pu être observée.

* * *

En conclusion, la réaction de sulfonamidation des chlorures de sulfonyle aromatiques par des dérivés de l'aniline s'effectue avec de très bons rendements. Les amines de type aniline sont suffisamment nucléophiles pour réagir directement avec un chlorure de sulfonyle. Il est tout de même nécessaire d'utiliser un excès de base pour piéger le HCl formé au cours de la réaction. La formation de sels de sulfonamide en utilisant de Li^0 et Na^0 donne de bons rendements mais avec des cinétiques de réaction lentes.

➤ Préparation de sels de bis(sulfonyl)imidures de lithium et sodium non polymériques

Pour la préparation des sels de lithium et de sodium de bis(sulfonyl)imides, une synthèse en deux étapes a été mise au point. La première étape, concerne la formation de sels d'ammonium de bis(sulfonyl)imidures. Deux méthodes de synthèse ont été étudiées comme le montrent la Figure 51 et la Figure 52. La formation directe de bis(sulfonyl)imides par réaction avec des sulfonamides n'est pas réalisable, contrairement à la formation de sulfonamides vue précédemment. En effet, un sulfonamide n'est pas suffisamment nucléophile pour réagir directement avec un chlorure de sulfonyle aromatique. L'utilisation d'une base est donc nécessaire pour déprotoner le sulfonamide et augmenter ainsi la nucléophilie de cette espèce.

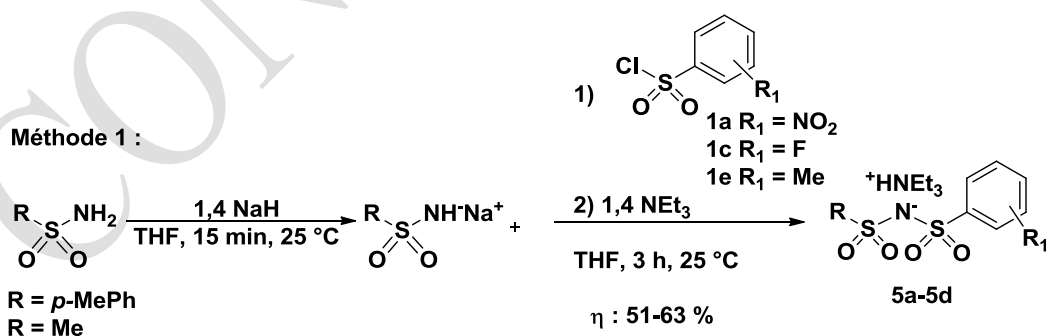


Figure 51 Méthode 1 de préparation de sels d'ammonium de bis(sulfonyl)imidures

Dans cette première méthode, une base forte, du NaH a été utilisée afin de réaliser la déprotonation préalable du sulfonamide, comme décrit dans la bibliographie [58]. Cette réaction est rapide et après 15 min, le chlorure de sulfonyle aromatique ainsi que de la triméthylamine sont ajoutés au milieu

réactionnel. Des sels de triéthylammonium de bis(sulfonyl)imide ont été obtenus avec des rendements de 51-63 % (Tableau 5).

Afin d'optimiser cette réaction, nous nous sommes inspirés d'une autre méthode de synthèse décrite dans la bibliographie [55c].

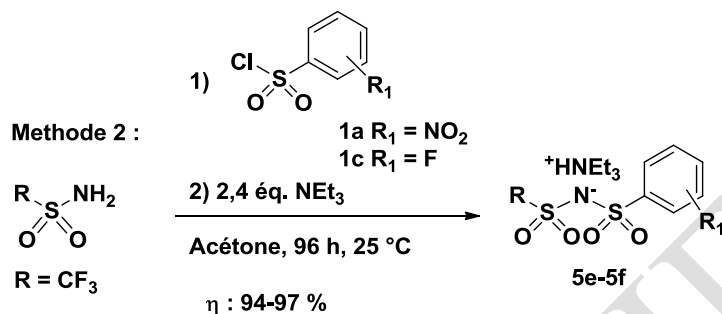


Figure 52 Méthode 2 de préparation de sels d'ammonium de bis(sulfonyl)imidures

Dans cette seconde méthode, la base utilisée est la triéthylamine. La réaction est plus lente car cette base est moins forte que le NaH. Par contre, de meilleurs rendements en sels de triéthylammonium de bis(sulfonyl)imide ont pu être obtenus allant de 94 à 97 % (Tableau 5).

Les divers sels d'ammoniums de bis(sulfonyl)imidure préparés par les deux méthodes ont été mis en jeu avec du Li^0 et du Na^0 pour former les sels de bis(sulfonyl)imidure métalliques, comme le montre la Figure 53.

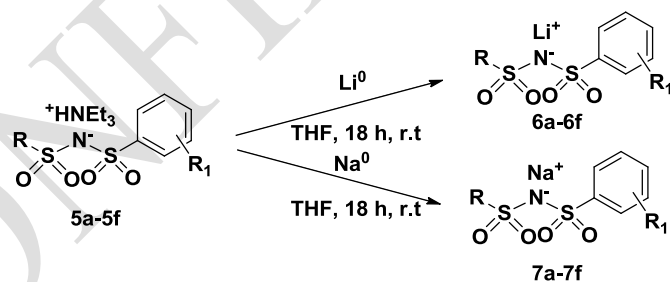
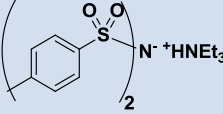
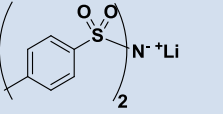
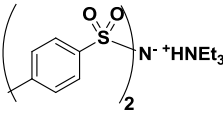
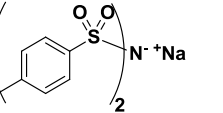
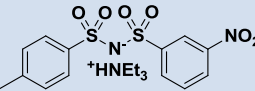
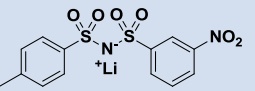
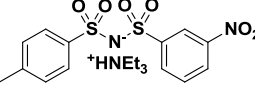
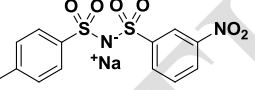
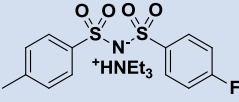
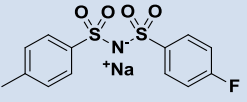
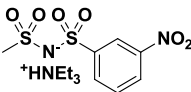
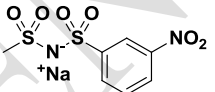
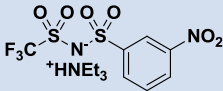
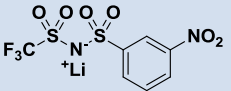
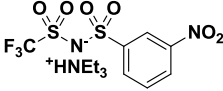
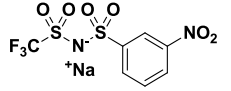
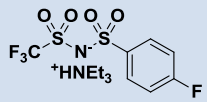
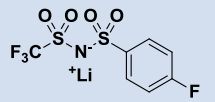
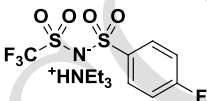
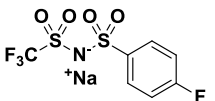


Figure 53 Préparation de sels de bis(sulfonyl)imidures métalliques

Les résultats rapportés dans le Tableau 5 représentent la structure ainsi que les rendements obtenus pour les sels d'ammonium, de lithium et de sodium.

Tableau 5 Formation de sels d'ammoniums et de sels métalliques de bis(sulfonyl)imidure

Sels d'ammonium	η (%)	Sels de Li^+/Na^+	η (%)
 5a^a	51	 6a	98
 5a^a	51	 7a	99
 5b^a	55	 6b	97
 5b^a	55	 7b	98
 5c^a	63	 7c	97
 5d^a	59	 7d	96
 5e^b	94	 6e	97
 5e^b	94	 7e	98
 5f^b	97	 6f	98
 5f^b	97	 7f	97

^a méthode 1 ; ^b méthode 2

La seconde méthode de préparation des sels d'ammonium a permis d'obtenir les meilleurs rendements (supérieurs à 94 %). Ensuite, l'échange entre le cation ammonium et le cation métallique, aussi bien lithium que sodium, a donné des rendements quasi-quantitatifs. Tout comme pour la réaction avec les sulfonamides, cet échange de cations est relativement lent.

* * *

La préparation de sels de bis(sulfonyl)imidure de lithium et de sodium a pu être réalisée avec de bons rendements. La méthode qui consiste à utiliser de la triéthylamine comme base a permis d'obtenir les

meilleurs résultats, avec toutefois des cinétiques de réaction relativement lentes. L'utilisation d'une base forte lithiée ou sodée, soluble dans le milieu réactionnel, pourrait permettre d'augmenter les vitesses de réaction et d'obtenir ainsi des sels de lithium et de sodium en une seule étape comme le montre la Figure 54.

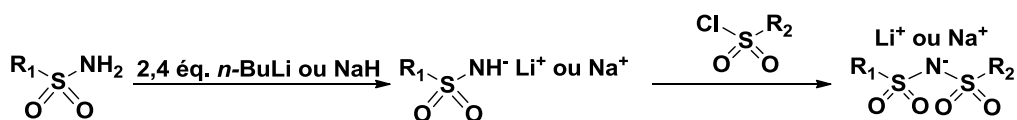


Figure 54 Réaction de bis(sulfonyl)imidation en utilisant un excès de base lithié ou sodé

Cette procédure sera étudiée lors des réactions de fonctionnalisation des polymères.

➤ Mesures de conductivité ionique

Un spectromètre d'impédance EG & G modèle 6310 a été utilisé pour ces mesures de conductivité ionique ; l'amplitude du signal en courant alternatif était typiquement de 20 mV à des fréquences comprises entre 100 kHz et 1 Hz.

L'électrode utilisée est composée de deux plaques de carbone d'une surface S de 1 cm² séparée d'une distance L de 1 cm comme le montre la Figure 55.

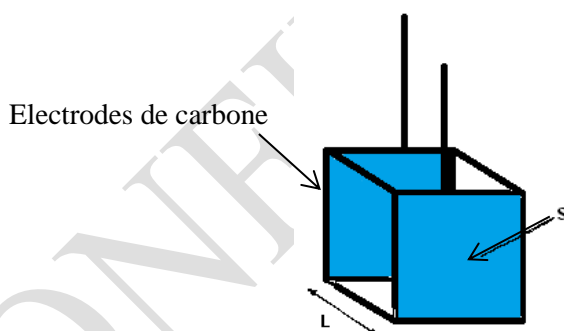


Figure 55 Représentation schématique du montage utilisé

Cet appareil permet de mesurer une impédance (Z) ce qui permet de déterminer la conductivité en suivant la formule suivante :

$$\sigma = \frac{L}{R \times A}$$

σ : conductivité ionique (S/cm)
 L : distance entre les électrodes en (cm)
 R : Impédance (Ω)
 A : surface de l'électrode (cm²)

La Figure 56 représente le graphique de la partie imaginaire de l'impédance (Zi) en fonction de la partie réelle (Zr) obtenue lors de la mesure d'un sel de bis(sulfonyl)imide de lithium.

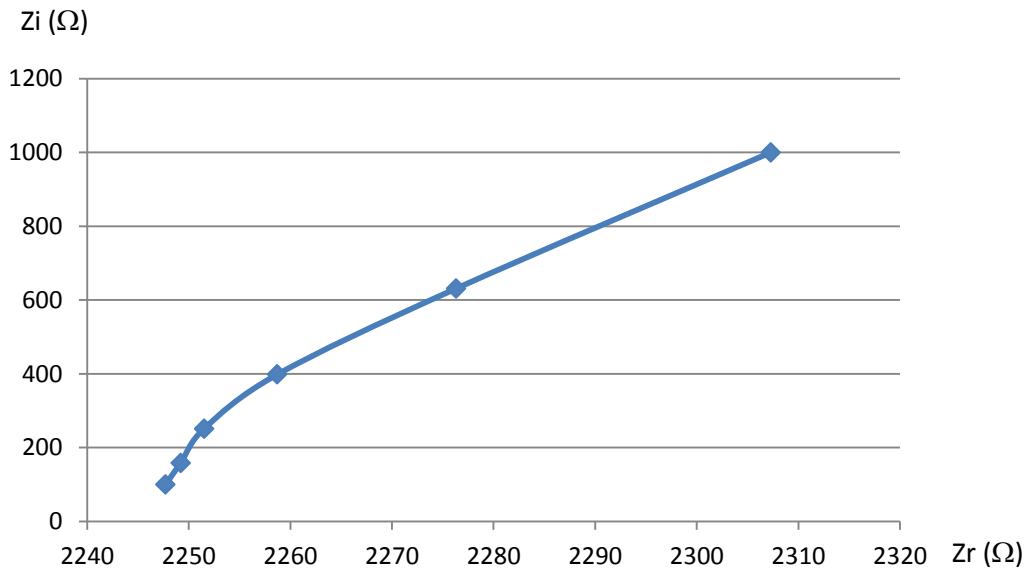
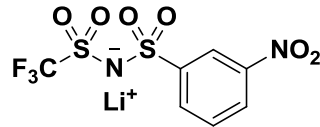


Figure 56 Impédance imaginaire en fonction de l'impédance réelle

La résistance (R) correspond à la valeur de Zr pour Zi égale 0. Dans l'exemple décrit ci-dessus, la valeur de R est de 2245 Ω, de A est de 1 cm² et de L est de 1 cm. La conductivité ionique (σ) est 0,45 mS/cm.

Des solutions de chaque sel de sulfonamide et bis(sulfonyl)imide ont été préparées avec une concentration de 0,01 M dans le DMSO et toutes les mesures d'impédance ont été réalisées à 25 °C. Les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure 57 et la Figure 58. Dans chacune de ces figures, la conductivité ionique de 0,26 mS/cm du TFSI-Li a été consignée [59]. Ce sel a été choisi car il peut être considéré comme la référence, étant parmi les plus utilisés dans les batteries au lithium.

La Figure 57 montre les conductivités ioniques des différents sulfonamides synthétisés.

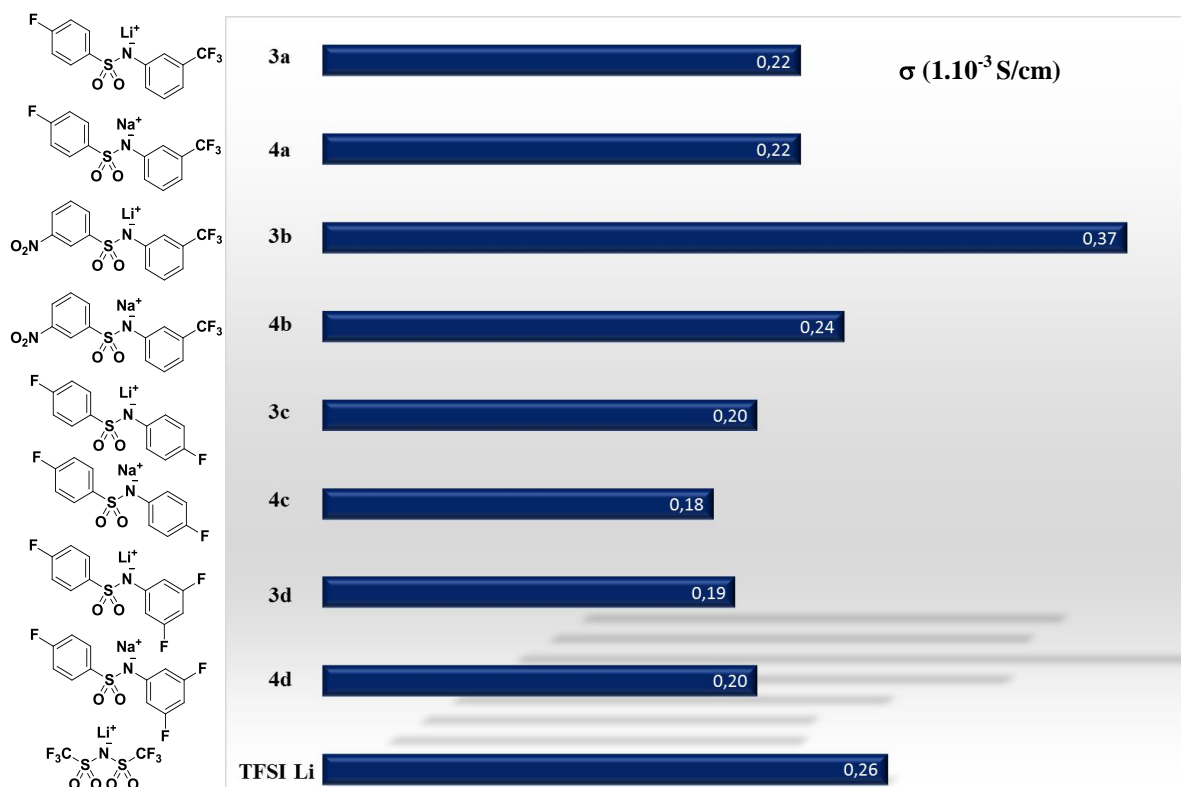


Figure 57 Conductivités ioniques des sels de lithium et de sodium de sulfonamides à 0,01 M dans le DMSO à 25 °C

La majorité des sels de sulfonamides aussi bien de lithium que de sodium a donné des conductivités ioniques inférieures au TFSI-Li. En effet, pour les sels **3a**, **4a**, **4b**, **3c**, **4c**, **3d**, **4d** des conductivités inférieures à 0,26 mS/cm ont pu être mesurées. Par contre, pour le sel noté **3b**, une conductivité ionique supérieure au TFSI-Li a été mesurée, avec une conductivité de 0,37 mS/cm. Ce composé est un sel de lithium ayant un groupement $-\text{NO}_2$ en *mé*ta de la fonction sulfonyle et un groupement $-\text{CF}_3$ en *mé*ta de la fonction *N*-sulfonamide.

* * *

Les sels de sulfonimidure de lithium et de sodium présentent des conductivités inférieures au TFSI-Li, sauf pour le sel noté **3b**. Les conductivités ioniques des sels de bis(sulfonyl)imidure métallique ont été ensuite mesurées et les résultats observés sont illustrés dans la Figure 58.

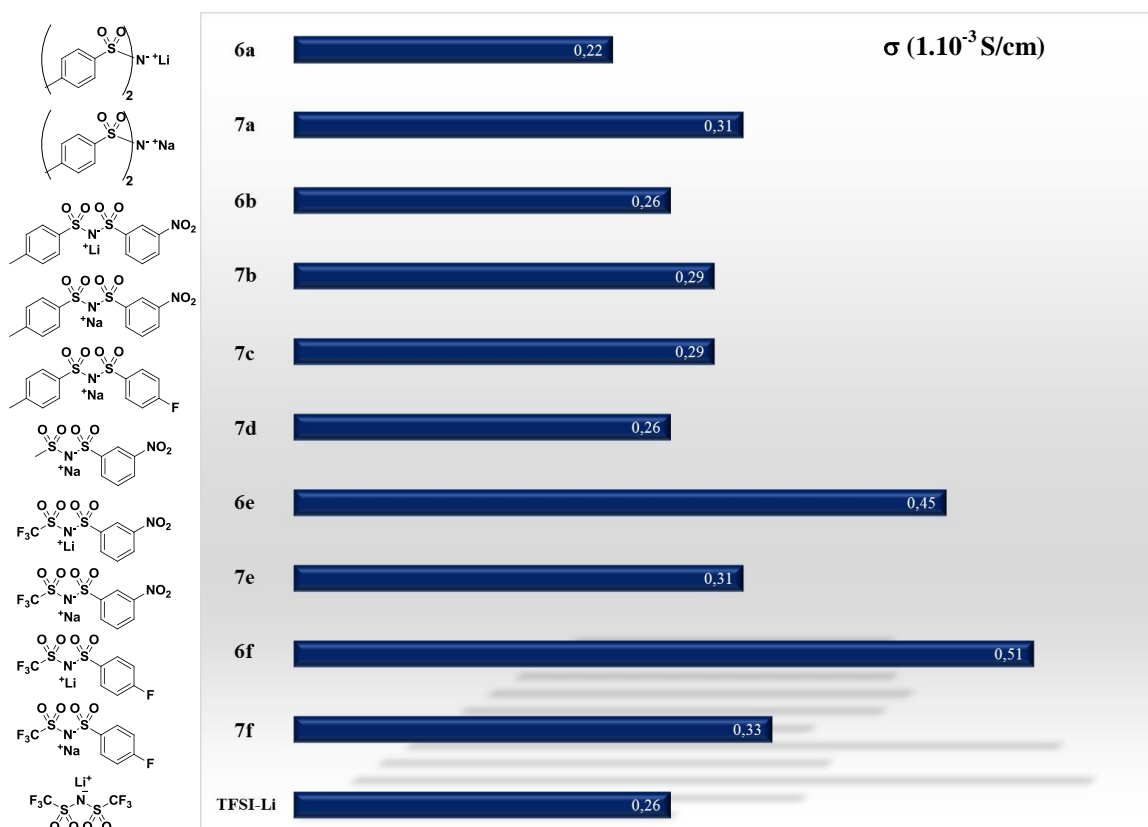


Figure 58 Conductivités ioniques des sels de lithium et de sodium de bis(sulfonyl)imides à 0,01 M dans le DMSO à 25 °C

Des conductivités ioniques inférieures ou égales à celle du TFSI-Li ont été mesurées pour seulement trois composés, à savoir, les sels **6a**, **6b** et **7d**. Les autres sels ont permis d'obtenir des conductivités supérieures au TFSI-Li. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les sels de Li^+ **6e** et **6f** avec des conductivités ioniques respectives de 0,45 mS/cm et 0,51 mS/cm. Ces résultats confortent l'idée que plus la dissociation du sel est importante et plus la conductivité des ions sera bonne. L'ion lithium étant plus petit, il est normal que sa mobilité soit meilleure et cela se vérifie avec les résultats décrits dans la Figure 58.

* * *

Les conductivités ioniques des sels de bis(sulfonyl)imidures sont globalement supérieures aux sels de sulfonimidure. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication [60]. Suite à ces résultats nous avons réalisé la préparation d'analogues de ces sels supportés sur polymère.

II.2.2. Préparation de sels de lithium et de sodium polymériques

Pour la préparation de sels de lithium et sodium polymériques, trois polymères de départ ont été retenus le SPEEK-Cl, le SPEES-Cl et le SPES-Cl. Des sels de sulfonimidure et de bis(sulfonyl)imidure de ces polymères ont été préparés dans cette partie.

➤ *Sulfonamidation de polymères*

En nous appuyant sur les résultats obtenus sur les réactions décrites précédemment, nous avons mis en place deux stratégies de synthèse de sels de sulfonamide, dans le but de déterminer la meilleure méthode pour préparer des sels de bis(sulfonyl)imide. La première méthode permet d'obtenir ces sels en deux étapes, tandis que la seconde permettra d'arriver au produit souhaité en une seule étape.

Préparation de sels de sulfonamide de lithium en deux étapes

La préparation de ces électrolytes polymériques a été réalisée par la même méthode que pour les sels non polymériques, c'est-à-dire en deux étapes. Comme le montre la Figure 59, la réaction de sulfonamidation a tout d'abord été réalisée en mettant en jeu le SPEEK-Cl en présence d'une amine, en l'occurrence la 3-trifluorométhylaniline.

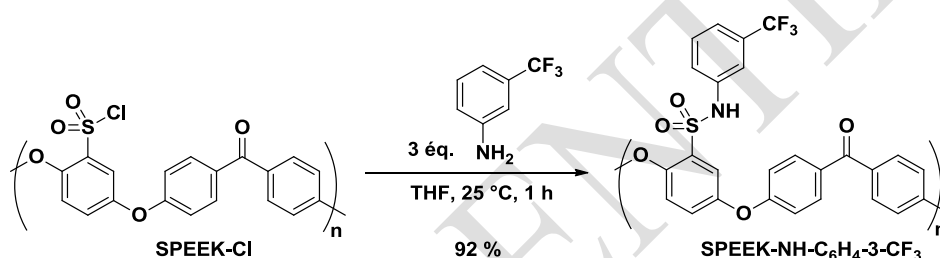


Figure 59 Obtention d'un sulfonamide polymérique

Le SPEEK-NH-C₆H₄-3-CF₃ a pu être obtenu avec un rendement de 92 % après une heure de réaction à température ambiante dans le THF. Un excès d'amine a été utilisé afin de piéger le HCl formé au cours de la réaction et pour augmenter la vitesse de couplage. Après purification de ce polymère par précipitation dans l'acétonitrile, il a été solubilisé dans le THF, puis le lithium métallique a été introduit comme le montre la Figure 60.

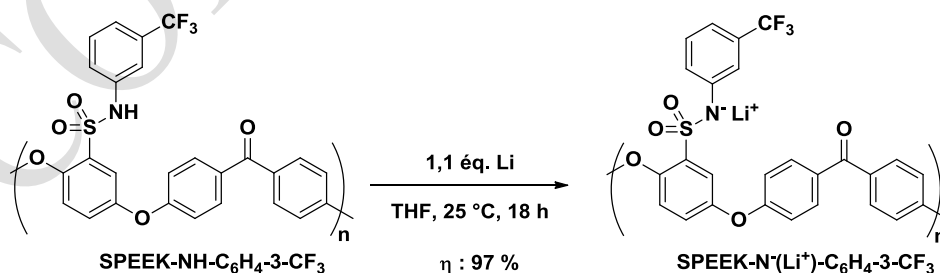


Figure 60 Obtention d'un sel de sulfonimide de lithium polymérique

Après 18 h à 25 °C, le polymère formé précipite et un rendement de 97 % en sel de lithium polymérique a été obtenu. Le taux de fonctionnalisation est déterminé par RMN du proton et la pureté par RMN du fluor.

* * *

La méthode de préparation de sels de sulfonamide polymériques mis au point permet d'obtenir des rendements de 89 % sur deux étapes de synthèse. Malheureusement, la seconde étape reste longue. De plus, la manipulation du Li^0 n'est pas très aisée. Pour diminuer les temps de réaction et optimiser cette seconde étape, une procédure « one pot » a été mise au point.

Préparation de sels de sulfonamides de lithium en une seule étape

Dans cette stratégie de synthèse nous avons réalisé une réaction en une seule étape en mettant en jeu le SPEEK-Cl avec la 3-trifluorométhylaniline en présence d'un excès de $n\text{-BuLi}$ (2,4 éq.) comme le montre la Figure 61.

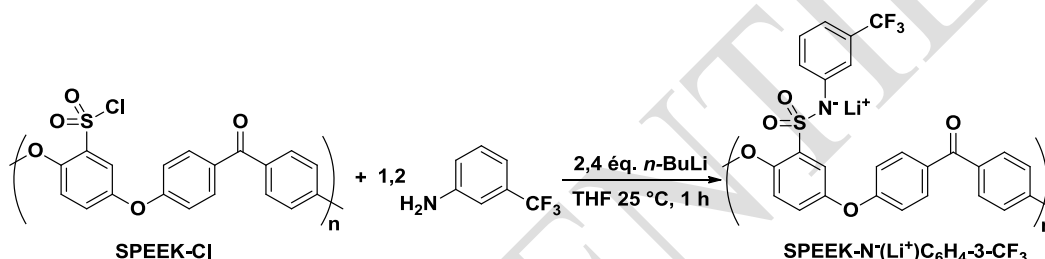


Figure 61 Préparation de sels de sulfonamides de lithium

Cette réaction a été réalisée en 1 h à température ambiante dans le THF. Après précipitation et lavage du polymère, un rendement en sel de lithium de 97 % a été obtenu.

* * *

Cette méthode de synthèse présente deux avantages. Tout d'abord, les rendements en sels polymériques sont supérieurs à ceux de la première stratégie. Les temps de synthèse ont pu être fortement diminués en passant de 19 h sur deux étapes à 1 h en une seule étape.

Cette méthode a donc été retenue pour préparer les sels de lithium dérivés du SPEES-Cl et du SPES-Cl. Les résultats obtenus pour ces deux polymères sont rapportés dans le Tableau 6.

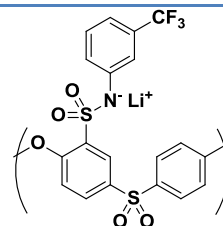
Tableau 6 Préparation des sels de sulfonimide dérivés du PEES et du PES

Entrée	η (%)	Nom du produit	Structure du produit
1	65	SPEES- $\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{C}_6\text{H}_4\text{-3-CF}_3$	

2

83

SPES-N^(Li⁺)C₆H₄-3-CF₃



Les conditions expérimentales pour l'obtention de ces deux sels sont similaires à celles utilisées pour la préparation de SPEEK-N(Li⁺)C₆H₄-3-CF₃. Après 1 h dans le THF à température ambiante, des rendements de 65 % et de 83 % ont été respectivement obtenus pour les sels de SPEES-N(Li⁺)C₆H₄-3-CF₃ et de SPES-N(Li⁺)C₆H₄-3-CF₃. Ces conditions n'ont pas été optimisées, ce qui peut expliquer les rendements plus faibles obtenus pour ces deux sels par rapport au sel de SPEEK-N(Li⁺)C₆H₄-3-CF₃ de 97 %.

* * *

Des sels de sulfonamides de lithium polymériques ont pu être obtenus avec de bons rendements. Ces conditions seront appliquées pour la préparation de sels de bis(sulfonyl)imide.

➤ *Bis(sulfonyl)imidation de polymères*

Des greffages de polymère ont pu être réalisés à des taux variables ainsi que des essais de multifonctionnalisations avec les dérivés de SPEEK-Cl de SPEES-Cl et de SPES-Cl.

Préparation de sels de lithium fonctionnalisés à 100 %

Dans un premier temps, des dérivés de SPEEK-Cl, de SPEES-Cl et de SPES-Cl ont été fonctionnalisés par différents sulfonamides comme le montre la Figure 62. Des sels de lithium et de sodium ont été préparés dans les conditions mises au point dans la partie précédente sur les sulfonamides.

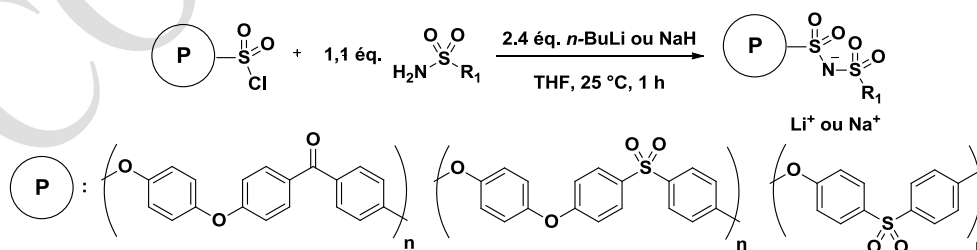


Figure 62 Préparation de sels de lithium et de sodium de bis(sulfonyl)imide fonctionnalisés quantitativement

Les différents polymères fonctionnalisés à 100 % par des sels de lithium sont consignés dans le Tableau 7.

Tableau 7 Sels de lithium de bis(sulfonyl)imide fonctionnalisés à 100 %

Entrée	Polymère	Sulfonamide	η (%)	Produit
1	SPEEK-Cl		97	
2	SPEEK-Cl		97	
3	SPEEK-Cl		97	
4	SPEEK-Cl		94	
5	SPEES-Cl		97	
6	SPEES-Cl		98	
7	SPES-Cl		83	
8	SPES-Cl		95	

Quatre électrolytes dérivés du PEEK ont pu être préparés et correspondent aux entrées 1 à 4. Des rendements allant de 94 à 97 % ont été obtenus. Les divers groupements introduits sur le polymère ont peu d'influence sur l'efficacité de la réaction. En effet, un groupement électrodonneur comme un CH₃ (entrée 1) ou un groupement électroattracteur comme CF₃ (entrée 2) ne font pas varier le rendement.

De plus, des groupements plus encombrés, tels que les sulfonamides des entrées 3 et 4, ne changent pas la réactivité vis-à-vis des chlorures de sulfonyl polymériques. Des rendements de 97 % et de 98 % ont pu être respectivement obtenus pour les sels de lithium des entrées 5 et 6. Une légère diminution de rendement est observée lors de la réaction entre le SPES-Cl et la trifluorométhanesulfonamide (entrée 7). La formation du sel de SPES dérivé du *p*-toluènesulfonamide donne un bon rendement de 95 %.

Un sel de sodium de bis(sulfonyl)imide a aussi pu être préparé. La structure de ce sel obtenu dans les mêmes conditions que précédemment est représentée dans la Figure 63, la base utilisée dans ce cas est NaH et le rendement de la réaction est de 98 %.

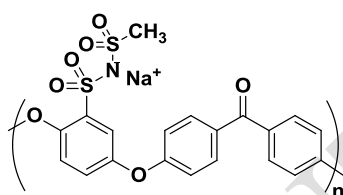


Figure 63 Sel de sodium de bis(sulfonyl)imide fonctionnalisés à quantitativement

La détermination structurale de ces différents polymères a été réalisée par RMN du proton.

* * *

Des sels de Li^+ et de Na^+ polymériques des différents polymères ont pu être préparés avec des rendements généralement supérieurs à 94 %.

Préparation d'électrolytes partiellement fonctionnalisés par des sels de lithium

L'étude de l'influence du taux de fonctionnalisation sur la conductivité ionique nous a semblé importante. C'est pour cela que des dérivés de SPES-Cl avec différents taux de fonctionnalisation ont été préparés. Les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées, en faisant varier le nombre d'équivalents de sulfonamide introduits sur le polymère chlorosulé, comme le montre la Figure 64.

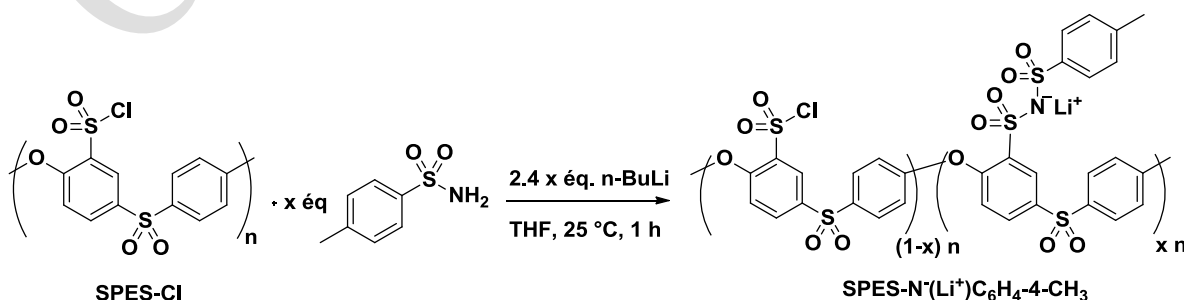
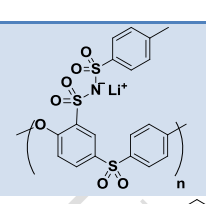
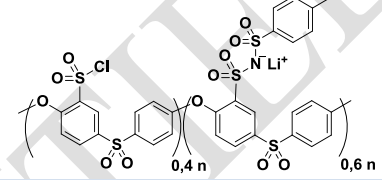
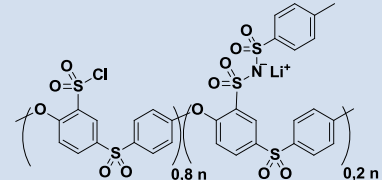


Figure 64 Préparation de sels de lithium de bis(sulfonyl)imide fonctionnalisés partiellement

Trois taux de fonctionnalisation du SPES-Cl ont été visés, à savoir, 100 %, 60 % et 20 %. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 8. Les taux de fonctionnalisation ont été évalués par RMN du proton.

Tableau 8 Sels de lithium de bis(sulfonyl)imide partiellement fonctionnalisés

Entrée	x éq	η (%)	Taux de fonctionnalisation	Produits
1	1 éq	95	100 %	
2	0,6 éq	96	60 %	
3	0,2 éq	93	20 %	

Deux nouveaux sels de lithium ont pu ainsi être préparés avec des rendements allant de 93 à 96 %. Cette fonctionnalisation partielle a donné de très bons résultats et a permis de montrer que le nombre d'équivalents de *p*-toluènesulfonamide introduits correspond au taux de fonctionnalisation dans les trois cas examinés.

Ces résultats nous ont permis d'envisager la multi-fonctionnalisation, en introduisant différents types de sulfonamides.

Préparation d'électrolytes di-fonctionnalisés par des sels de lithium

La préparation d'un dérivé du SPEEK-Cl avec deux sulfonamides différents a été réalisée. Les deux sulfonamides choisis sont le méthanesulfonamide et le *p*-toluènesulfonamide avec des pourcentages molaires respectifs de 0,4 et 0,6 par rapport au SPEEK-Cl. La structure du polymère attendu est représentée dans la Figure 65.

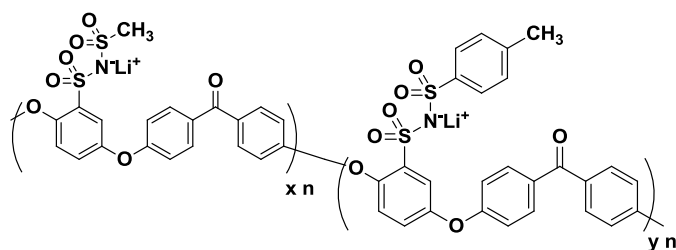


Figure 65 Sel de lithium de bis(sulfonyl)imide bi-fonctionné

Cette synthèse a été réalisée de deux manières différentes, tout d'abord en faisant réagir les deux sulfonamides simultanément avec le SPEEK-Cl, comme représentée dans la Figure 66.

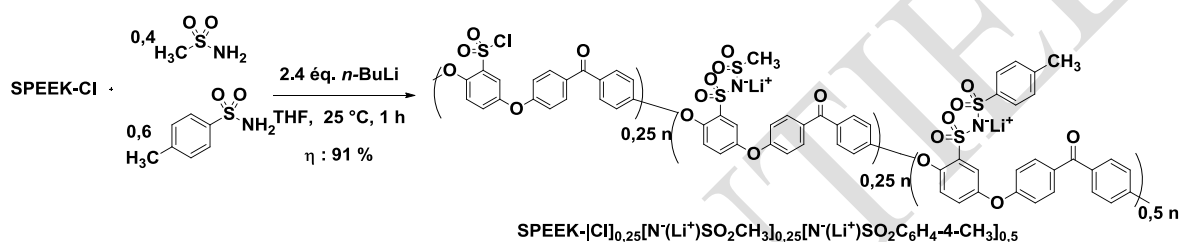


Figure 66 Bi-fonctionnalisation du SPEEK-Cl en une seule étape

Lors de cette réaction en une seule étape, la fonctionnalisation observée n'est pas complète, un polymère tri-fonctionné de formule SPEEK-[Cl]_{0,25}[N⁻(Li⁺)SO₂CH₃]_{0,25}[N⁻(Li⁺)SO₂C₆H₄-4-CH₃]_{0,5} a été obtenu, selon l'analyse de la RMN du proton. Le rendement de cette réaction a été de 91 %.

La seconde méthode a consisté à mettre en jeu le polymère avec un premier sulfonamide, puis un second, comme le montre la Figure 67.

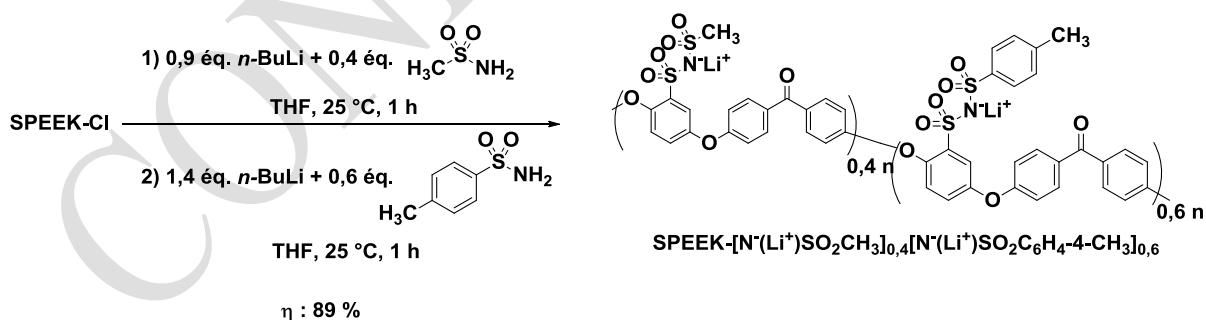


Figure 67 Bi-fonctionnalisation du SPEEK-Cl en deux étapes

Par cette seconde méthode, le SPEEK-Cl est tout d'abord ajouté à une solution contenant le méthanesulfonamide et du *n*-BuLi. Après 1 h de réaction à température ambiante, une solution contenant le second sulfonamide et le *n*-BuLi a été introduite. Un rendement de 89 % en produit bis-fonctionné de formule SPEEK-[N⁻(Li⁺)SO₂CH₃]_{0,4}[N⁻(Li⁺)SO₂C₆H₄-4-CH₃]_{0,6} a pu être obtenu, toujours selon l'analyse de la RMN du proton.

* * *

La réaction de bi-fonctionnalisation a été réalisée en deux étapes et a permis d'obtenir deux sels de lithium différents sur le polymère avec une bonne efficacité.

II.2.3. Mesures de conductivité des électrolytes polymériques

Afin de réaliser des mesures de conductivité ionique, il est indispensable de former des films avec les polymères contenant les sels de lithium et de sodium. En effet, les mesures des conductivités des polymères sont réalisées dans un premier temps entre deux électrodes d'acier et la séparation entre ces deux électrodes doit être homogène et d'épaisseur constante. Les films sont donc intéressants pour l'étude électrochimique de ces électrolytes polymériques, car ils peuvent être obtenus de façon plane et uniforme.

La préparation des films a été réalisée de façon systématique avec le protocole suivant (Figure 68):

- Solubilisation de 100 mg de polymère dans 5 mL de DMSO
- Cette solution est introduite dans une boîte de Petri de 5 cm de diamètre à fond plat
- La boîte de Petri est déposée sur une plaque chauffante (50 °C)
- Après une nuit, le film de polymère est formé



Figure 68 Différentes étapes de formation d'un film de polymère

Des films des dérivés de SPEEK de sulfonamides et de bis(sulfonyl)imide monofonctionnalisés ont pu être réalisés. Par contre, pour les dérivés de SPEEK multi-fonctionnalisés, de SPEES et de SPES, aucun film n'a pu être obtenu. Les dérivés de SPEES sont peu filmogènes et forment des « paillettes » de faible surface, ce qui ne permet pas de réaliser des mesures de conductivité ionique. Dans le cas des dérivés de SPES, des films ont pu être observés, mais malheureusement n'ont pas pu être décollés de la boîte de Petri et donc aucune analyse électrochimique de ces électrolytes n'a pu être effectuée. Le support pour le coulage du polymère pourrait être optimisé, de manière à faciliter la séparation du film et du support.

Des mesures de conductivité ionique ont été réalisées, à Marseille dans le laboratoire Madirel, en absence et en présence de solvant et à différentes températures.

Un spectromètre d'impédance EG & G modèle 6310 a été utilisé pour ces mesures; l'amplitude du signal en courant alternatif était typiquement de 20 mV à des fréquences comprises entre 100 kHz et 1 Hz.

Un dispositif de type Swagelok (Figure 69 a) a été utilisé pour réaliser l'analyse de ces matériaux. Il est composé de deux électrodes en acier inoxydable séparées par un électrolyte polymérique. La surface de contact de ces électrodes est de $0,19 \text{ cm}^2$. Le film polymère est découpé de façon circulaire (Figure 69 b) et l'épaisseur de ce matériau est mesurée à l'aide d'un micromètre mécanique (Figure 69 c). Le film est ensuite laissé à l'étuve à 60 °C afin de limiter au maximum la présence d'eau.

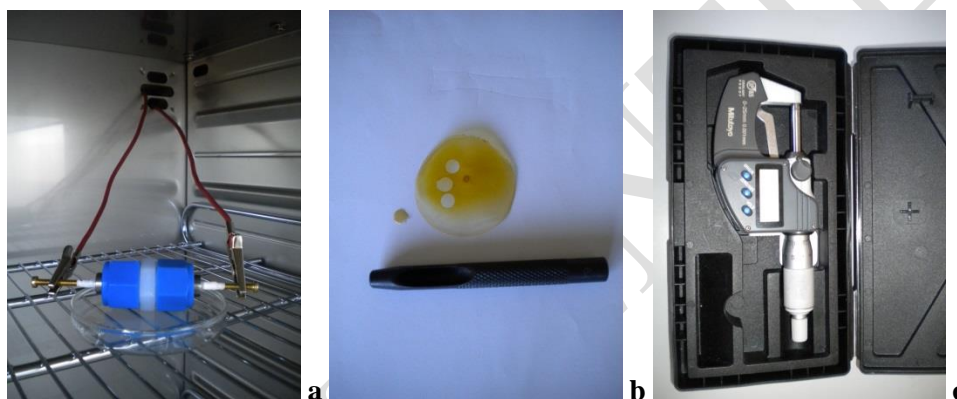


Figure 69 a: Swagelok; b: Film polymère; c: Micromètre mécanique analogique

La conductivité ionique est déterminée de la même manière que pour les mesures en solution décrites précédemment.

➤ *Mesures de conductivité ionique sans solvant à 25 °C*

Des mesures de conductivité ionique ont été réalisées sur six polymères sans ajout de solvant. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 70.

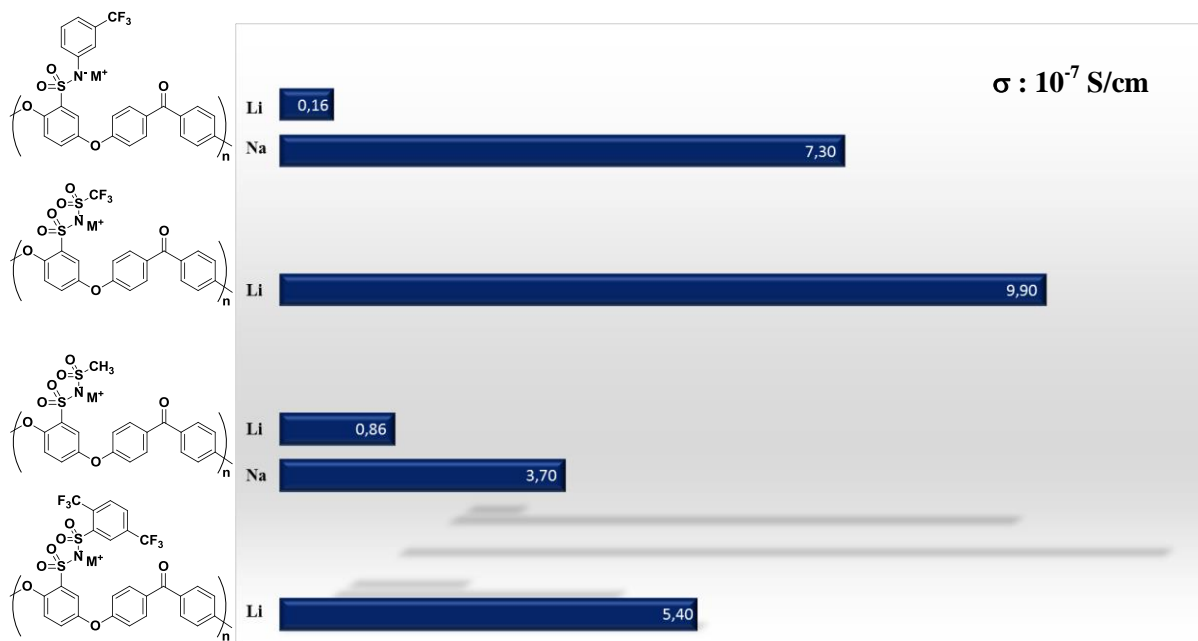


Figure 70 Conductivités ioniques de dérivés de sulfonamide et de bis(sulfonyl)imide polymériques sans ajout de solvant

Les mesures de conductivité ionique obtenues pour les différents polymères sans ajout de solvant sont relativement faibles, de l'ordre de 10^{-7} S/cm, en comparaison avec la bibliographie [53]. En effet, les conductivités obtenues en utilisant du POE et des TFSI-Li sont de l'ordre de 10^{-4} S/cm [39]. Ces conductivités faibles peuvent être reliées à la rigidité importante des polymères, car les chaînes flexibles (au-dessus de la transition vitreuse) facilitent la mobilité ionique.

Pour les sels de Li^+ et de Na^+ avec la même structure, les sels de sodium ont montré de meilleures conductivités ioniques par rapport aux sels de lithium.

La meilleure conductivité ionique a été obtenue pour le sel de SPEEK- $\text{N}^+\text{Li}^+\text{SO}_2\text{CF}_3$ avec 10^{-6} S/cm. Ce résultat est en accord avec ce que l'on pouvait attendre, car ce sel de lithium contenant un groupement $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ permet la meilleure dissociation du cation.

* * *

Aux vues de ces faibles conductivités, l'utilisation d'un solvant plastifiant semble être une bonne solution pour améliorer ces mesures.

➤ Mesures de conductivité ionique, en présence de DMSO à 25 °C

Des mesures de conductivité ionique ont été effectuées, sur sept polymères sous forme de film, en ajoutant une goutte de DMSO sur chaque face du film. Les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure 71.

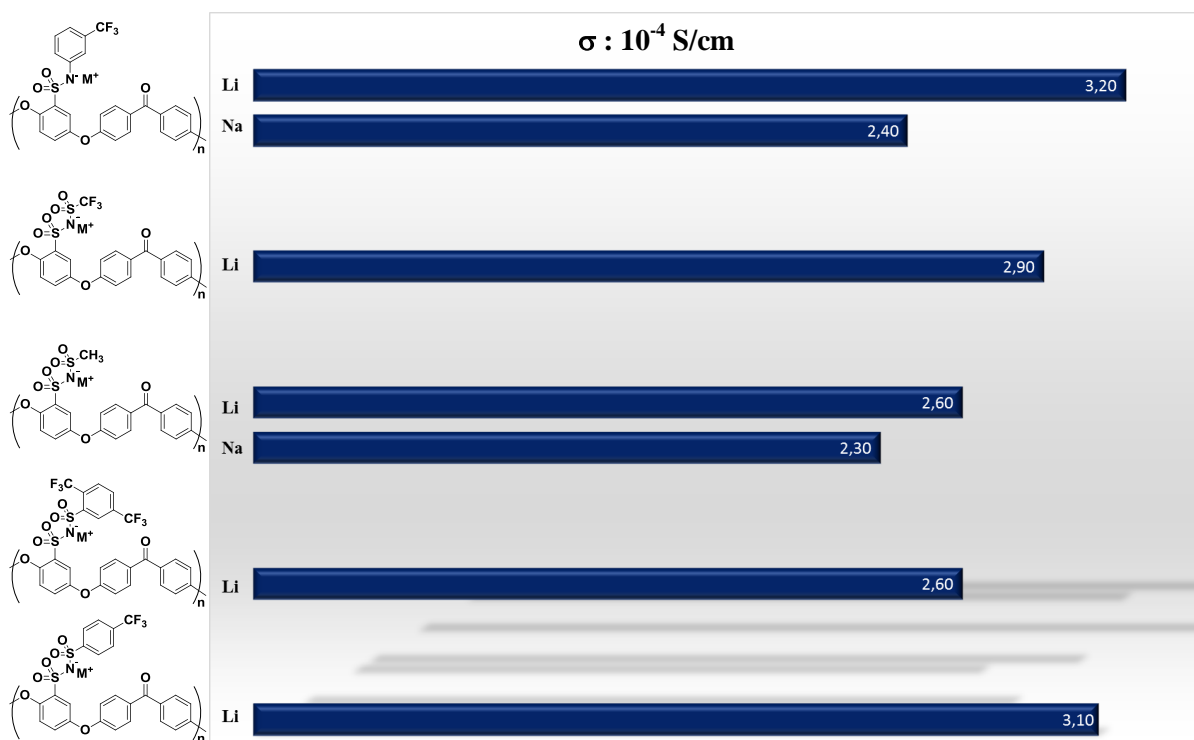


Figure 71 Conductivités ioniques de dérivés de sulfonamide et de bis(sulfonyl)imide polymériques en présence de DMSO

L'utilisation de DMSO permet d'augmenter considérablement les conductivités ioniques des matériaux, avec des mesures de l'ordre de 10^{-4} S/cm. Ces résultats sont comparables aux conductivités ioniques décrites dans la bibliographie avec le POE contenant un sel de lithium [39]. Les mesures de conductivités dans le cas du POE sont généralement réalisées dans des solvants comme le diméthyle carbonate ou le propylène carbonate à 60 °C. Mais à cette température, le POE perd ses propriétés mécaniques comme nous l'avons évoqué dans la partie bibliographie.

Malheureusement, le DMSO est un solvant qui solubilise partiellement les électrolytes polymériques et cela entraîne la perte des propriétés mécaniques des matériaux. Il est donc nécessaire de disposer d'un solvant qui ne solubilise pas les polymères.

➤ *Mesures de conductivité ionique, en présence de différents solvants à 25 °C*

Trois polymères ont été choisis pour réaliser l'étude de conductivité ionique dans différents solvants. Les matériaux retenus sont représentées dans la Figure 72.

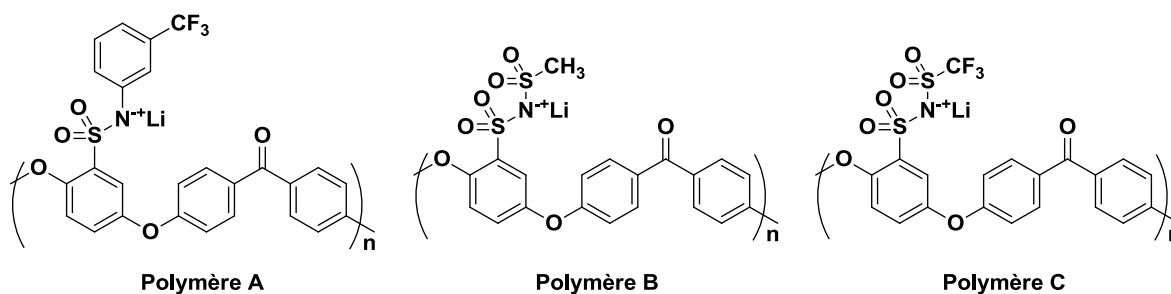


Figure 72 Structures de trois électrolytes polymériques

Ces trois polymères ont été choisis car ils ont montré de bonnes conductivités ioniques en présence de DMSO. Un sel de lithium de sulfonimide (polymère **A**) et deux sels de lithium de bis(sulfonyl)imide (polymères **B** et **C**) ont été retenus afin d'avoir une diversité structurale et des différences de dissociation de l'ion Li^+ .

Quatre solvants ont été étudiés : le diméthyle carbonate (DMC), le tétrahydrofurane (THF), le propylène carbonate (PC) et l'acétonitrile (CH_3CN). Le DMC et le PC ont été retenus car ce sont des solvants qui permettent une bonne dissociation de l'ion Li^+ et sont couramment utilisés dans les batteries au lithium [61]. Le THF et l'acétonitrile ont été étudiés car ils ne solubilisent pas ces électrolytes polymériques à température ambiante.

Pour la réalisation de ces mesures, les polymères sont plongés dans le solvant pendant une seconde puis séchés à l'aide de papier absorbant. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 9.

Tableau 9 Mesures de conductivités ioniques des polymères A, B et C en présence de différents solvants à température ambiante en S/cm

Polymère	σ/DMC	σ/THF	σ/PC	$\sigma/\text{CH}_3\text{CN}$
A	$1,40 \cdot 10^{-6}$	$9,90 \cdot 10^{-5} *$	$4,15 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
B	$5,64 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-4} *$	$2,67 \cdot 10^{-4} *$	$8,17 \cdot 10^{-6}$
C	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$	$9,31 \cdot 10^{-7}$	$3,64 \cdot 10^{-6}$

* Solubilisation partielle du film polymérique lors de la mesure.

Le polymère **A** est partiellement soluble dans le THF à notre grande surprise, tout comme le polymère **B**. Les conductivités ioniques de ces deux polymères sont de l'ordre de 10^{-4} S/cm, ce qui est comparable aux résultats observés avec le DMSO. Le polymère **C** est insoluble dans le THF et une conductivité ionique de $2,64 \cdot 10^{-6}$ S/cm a été obtenue.

Le polymère **B** est soluble dans le PC et les conductivités ioniques des polymères **A** et **C** sont de l'ordre de 10^{-7} S/cm, ce qui est comparable aux mesures réalisées sans ajout de solvant.

Les conductivités mesurées dans le DMC et le CH₃CN sont de l'ordre de 10⁻⁶ S/cm, sans solubilisation de l'électrolyte. Les meilleures conductivités ont été obtenues pour le polymère **B**.

* * *

Le polymère **B**, représenté dans la Figure 72, a été retenu pour une étude de la conductivité ionique en fonction de la température en présence de deux solvants, le DMC et le CH₃CN.

Mesures de conductivité ionique, en présence de solvant à différentes températures

Des mesures de conductivité ionique du polymère **B** ont été réalisées à 20, 35, 45, 55, 65 et 80 °C sans solvant et également en présence de DMC, de CH₃CN et de DMSO. Les résultats observés sont illustrés dans la Figure 73.

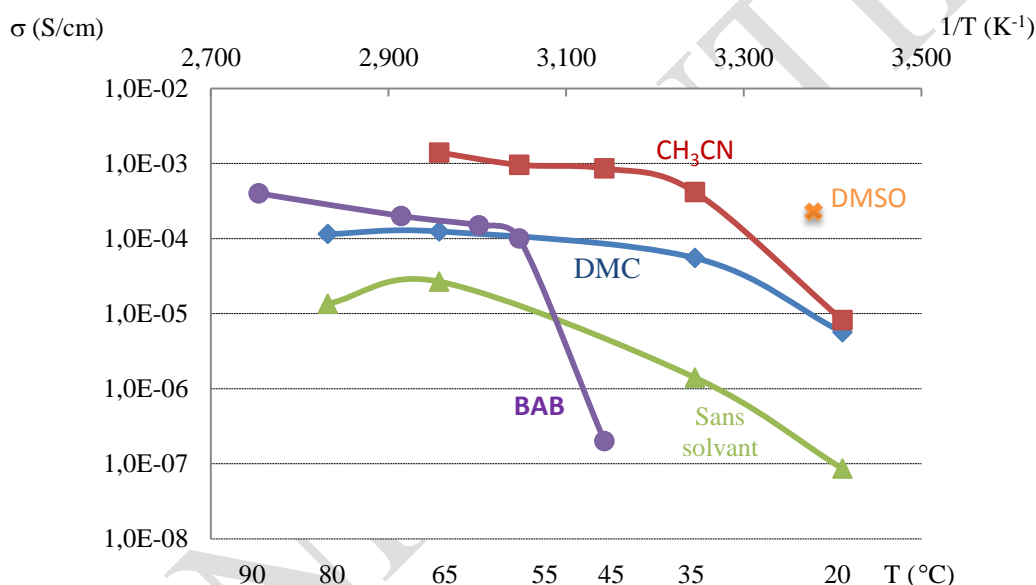


Figure 73 Conductivité ionique en fonction de la température du polymère B dans différents solvants

D'une manière générale et quelle que soit la température, les conductivités ioniques en présence de solvant sont plus élevées que lors de la mesure sans solvant, comme nous l'avons vu précédemment.

L'utilisation de DMC comme solvant permet d'obtenir des conductivités ioniques légèrement supérieures à 1.10⁻⁴ S/cm à partir de 45 °C et jusqu'à 80 °C.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acétonitrile avec des conductivités ioniques supérieures à 1.10⁻³ S/cm à partir de 45 °C et jusqu'à 65 °C. Une mesure à 80 °C a été réalisée, mais malheureusement une dégradation de l'électrolyte polymérique a été observée. Le polymère devient friable et un contact s'établit entre les deux électrodes (court-circuit).

En ce qui concerne l'utilisation de DMSO comme solvant, une seule température a été étudiée. Une conductivité ionique à 25 °C de $2,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm a été mesurée. Ce résultat est très élevé, mais cela est probablement dû à la solubilisation de la membrane dans ce solvant.

Ces résultats ont été comparés avec le seul polymère greffé par des sels de lithium de type **BAB** décrit dans la bibliographie (Figure 74) [53].

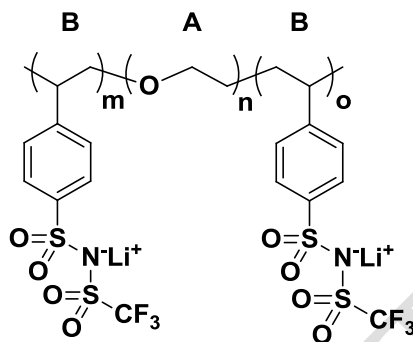


Figure 74 Structure du copolymères de type BAB : (A) à base de POE et (B) à base de poly(styrène trifluorométhane(sulfonyl)imide) de lithium

Les mesures conductivités ioniques polymère de type **BAB** ont été réalisées sont ajout de solvant. On peut voir qu'à des températures inférieures à 55 °C les conductivités mesurés avec le polymère **B** sans ajout de solvant sont supérieures aux résultats décrit dans la bibliographie. Lors de l'ajout de solvant les conductivités observées sont supérieures au polymère de type **BAB**.

* * *

L'utilisation de SPEEK-NLi⁺SO₂CH₃ comme électrolyte polymérique a permis d'obtenir d'excellentes conductivités en présence de solvant. Le solvant ayant le plus fort potentiel est le DMC. En effet, il pourrait être utilisé dans une batterie à une température de 80 °C sans dégradation du matériau ce qui permettrait d'envisager une application dans le domaine de l'automobile. Ce polymère présente aussi d'autres avantages comme son procédé de fabrication qui semble plus facile à mettre en œuvre que l'électrolyte obtenu par polymérisation décrit dans la bibliographie. De plus, il ne contient pas d'atomes de fluor qui est un élément coûteux et toxique. Ce matériau présente un avantage par rapport système POE/TFSI-Li car les propriétés mécaniques sont préservées à des températures supérieures à 60 °C pour les dérivés de PEEK, contrairement au système POE/TFSI-Li, tout en ayant des conductivités ioniques comparables.

Des mesures mécaniques devront être par la suite menées afin de déterminer avec plus de précision les propriétés de ce matériau dans ces conditions d'utilisation.

Les mesures de conductivité ionique entre deux électrodes d'acier inoxydable a permis de déterminer l'électrolyte le plus prometteur, le SPEEK-N⁻Li⁺SO₂CH₃. Afin de montrer sa stabilité dans les conditions d'une batterie, deux montages électrochimiques ont été réalisés, à savoir, une cellule de type Li⁰/SPEEK-N⁻Li⁺SO₂CH₃/Acier et une cellule de type Li⁰/SPEEK-N⁻Li⁺SO₂CH₃/TiO₂ comme le montre la Figure 75.

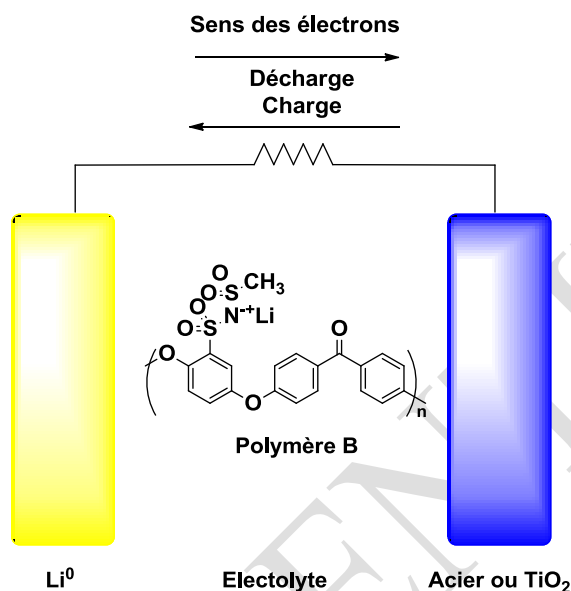


Figure 75 Montage d'une «vraie» batterie

Ces montages doivent permettre de déterminer la conductivité ionique de l'ion lithium, la stabilité de l'électrolyte en contact de lithium et la stabilité de la batterie après un certain nombre de charge/décharge.

Quelques essais préliminaires ont été réalisés, mais aucun résultat exploitable n'a pu être obtenu. En effet, des problèmes de manipulation ont été rencontrés et n'ont pas pu être résolus pour le moment. Des problèmes de court-circuit ont été observés, cela étant dû à des difficultés de fermeture du dispositif de type Swagelok.

De nouveaux essais seront effectués par la suite.

* * *

En conclusion, dans cette partie, la préparation de nouveaux électrolytes de faible masse moléculaire, dérivés de sulfonamides et de bis(sulfonyl)imides a pu être réalisée. Ces composés ont été obtenus avec des rendements globalement bons.

Des mesures de conductivité ionique en solution de ces composés monomères ont été effectuées et des résultats de l'ordre de 10^{-4} S/cm ont été obtenus. Les mesures sont du même ordre de grandeur, voire supérieures, aux sels classiquement utilisés [59].

Des électrolytes polymériques dérivés de trois polymères tels que le PEEK, le PEES et le PES ont été préparés. Ces polymères peuvent être partiellement fonctionnalisés ou multi-fonctionnalisés. Seuls les dérivés de PEEK quantitativement fonctionnalisés par un même groupement ont montré des propriétés filmogènes.

Des mesures de conductivité ionique à température ambiante de ces polymères ont été effectuées en absence de solvant ou en présence de solvants tels que du DMSO, du DMC, du THF, du PC, du CH_3CN .

Le SPEEK- $\text{NLi}^+\text{SO}_2\text{CH}_3$ a montré d'excellentes conductivités ioniques comprise entre 1.10^{-4} à 2.10^{-3} S/cm en présence de DMC et de CH_3CN à des températures allant jusqu'à 80 °C. Ces résultats sont supérieurs aux meilleures conductivités d'écrites dans la bibliographie

Cet électrolyte sera par la suite étudié de façon plus approfondie. En effet, des mesures mécaniques seront réalisées afin de déterminer les performances de ce nouveau matériau à des températures supérieures à 60 °C. De plus, de nouveaux essais de fabrication d'une batterie vont être effectués afin d'évaluer la viabilité de cet électrolyte à long terme.

De nouveaux électrolytes ayant d'autres fonctionnalités pourront aussi être préparés et évalués afin d'améliorer encore les performances de ce type de matériau.

Ces travaux ont fait l'objet du dépôts de deux brevet [62].

III. Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes échangeuses de protons

III.1. Introduction

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) font partie de la famille des piles à combustible. Ces types de piles furent décrites pour la première fois il y plus de 160 ans pas W. Grove en 1839 [63]. Depuis ces années, de nombreuses avancées ont été réalisées et rapportées dans de nombreuses publications [64].

Cette technologie PEMFC a retenu l'attention de la communauté scientifique pour son fort potentiel d'accumulation et de transfert de l'énergie [65]. En effet, ces piles à combustible peuvent être alimentées notamment par du dihydrogène pouvant provenir de sources d'énergie renouvelables

comme l'énergie solaire, éolienne ou encore hydraulique. Une autre source d'énergie renouvelable pouvant être exploitée est la biomasse. Le méthanol ou l'éthanol peut être utilisés comme combustible ; on parle alors de DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) qui est une sous famille des PEMFC.

La technologie PEMFC est respectueuse de l'environnement car en effet, le seul co-produit formé lors de la réaction électrochimique est l'eau, lorsque le dihydrogène est utilisé comme combustible. Afin, d'améliorer les performances de ces piles, il est nécessaire de trouver de nouvelles membranes à haute performance moins chers que le Nafion utilisé aujourd'hui.

C'est dans ce but que nous avons tenté de réaliser la préparation des membranes polymériques contenant des fonctions acides protiques, contrairement aux électrolytes préparés dans la première partie de ce chapitre qui sont des composés contenant des sels de Li^+ et de Na^+ . La préparation des membranes contenant des fonctions acides de Brønsted (Figure 76) a été étudiée dans le but d'une application dans les piles à combustible de type PEMFC. Pour la préparation de ces membranes, nous nous sommes servis des macromolécules fonctionnalisées par des groupements chlorures de sulfonyle et plus particulièrement du SPEEK-Cl. Les mesures de conductivité ionique réalisées sur ces membranes seront également discutées.

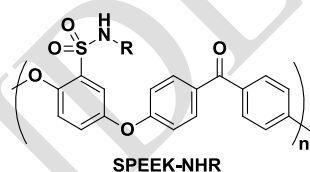


Figure 76 Membranes protiques dérivés du PEEK

III.2. Bibliographie

Dans cette partie bibliographique, nous nous sommes intéressés au fonctionnement, à l'application et aux dernières innovations dans le domaine des piles à combustible de type PEMFC et particulièrement nous avons abordé la préparation et les performances des membranes échangeuses de proton.

III.2.1. Principe et fonctionnement

Les piles à combustible de type PEMFC sont des dispositifs électrochimiques qui convertissent l'énergie chimique d'un combustible comme le dihydrogène ou le méthanol en énergie électrique comme le montre la Figure 77.

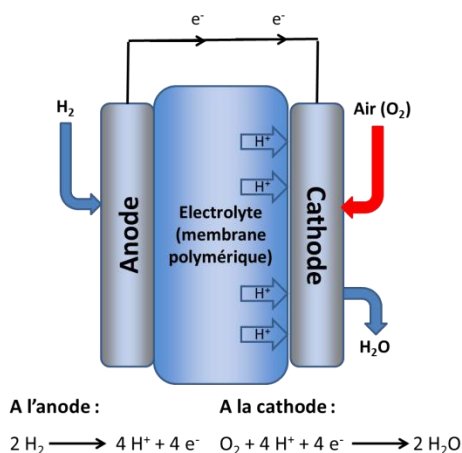


Figure 77 Représentation schématique : Pile à combustible de type PEMFC

Du dihydrogène est introduit à l'anode tandis que du dioxygène ou de l'air est conduit jusqu'à la cathode. Ces deux arrivées de gaz sont séparées par un électrolyte contenant des ions H^+ . Une réaction d'oxydation du dihydrogène se produit à l'anode et le proton formé peut traverser l'électrolyte vers la cathode. Cette réaction est généralement accélérée par un catalyseur à base de platine. Les électrons sont transférés à la cathode dans un circuit externe. A la cathode, l'oxygène est réduit et se combine aux protons pour former de l'eau. Cette méthode ne forme donc qu'un seul co-produit de réaction tel que l'eau [66].

Cette technologie nécessite l'utilisation d'électrolytes et plus précisément de membranes échangeuses de protons [67]. Il est indispensable d'avoir des membranes avec de bonnes conductivités ioniques, qu'elles soient stables chimiquement et thermiquement [68].

III.2.2. Membranes échangeuses de protons

De nombreuses membranes ont été préparées au cours des vingt dernières années. Une revue récente [65d] donne une bonne idée générale du travail et de l'importance de la recherche sur ces membranes pour les piles à combustible. Dans cet article, les auteurs dénombrent trois grandes familles de membranes échangeuses de protons, susceptibles de nous intéresser dans le cadre de cette étude, à savoir, les membranes à base de polymères fluorés, les membranes à base de polymères fluorés modifiés par des groupements non fluorés et les membranes à base de polymères non fluorés.

➤ Membrane à base de polymères fluorés

Ces membranes fluorés sont des dérivés de poly(tétrafluoroéthylène) mieux connues sous le nom de Nafion. Ce sont à l'heure actuelle les membranes les plus couramment utilisées pour leurs stabilités chimiques et électrochimiques. Ces polymères sont composés d'une partie hydrophobe, due à la

structure principale en tétrafluoroéthylène et d'une partie hydrophile apportée par des fonctions acides sulfoniques comme le montre le Figure 78.

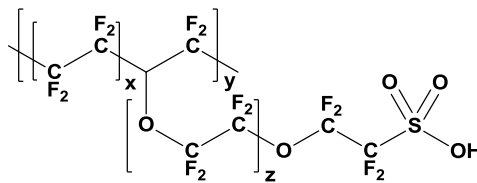


Figure 78 Structure du Nafion

Pour obtenir de bonnes conductivités ioniques, ces membranes doivent être totalement hydratées, cela entraîne une contrainte de température comprise entre 0 °C et 100 °C.

La préparation de membranes multi-composantes peut augmenter la conductivité comme l'a montré l'équipe de Y. Liang [69]. Cette préparation consiste à préparer des matériaux formés de différentes couches de SPEEK, de Pt-SiO₂, de PTFE et de Nafion. Les conductivités ioniques mesurées sont de l'ordre 2.10⁻² S/cm mais la préparation de nouvelles membranes par mélange avec le Nafion reste difficile. Le Nafion présente d'autres inconvénients, comme une faible stabilité mécanique et chimique à haute température, et surtout un coût très élevé de fabrication.

➤ *Membranes à base de polymères fluorés modifiés par des groupements non fluorés*

La modification chimique du Nafion a été envisagée afin de pallier à la faible stabilité mécanique et chimique décrites précédemment. De plus, la modification du Nafion par mélange est difficile. Plusieurs approches ont été décrites dans la bibliographie. Ainsi, de nouvelles membranes ont été préparées par greffage de composés organiques par copolymérisation. Les polymères couramment utilisés sont le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), le poly(tétrafluoroéthylène-co-hexafluoropropylène) (FEP) ou encore le poly(éthylène-co-tétrafluoroéthylène) (ETFE). A titre d'exemple, les conductivités de membranes obtenues à partir de ces polymères par copolymérisation avec le styrène sont rapportées dans le Tableau 10.

Tableau 10 Conductivités ioniques de membranes d'analogues du Nafion

Polymère	σ (S/cm)	T (°C)	Références
PTFE	1,7.10 ⁻¹	60	[70]
FEP	2,5.10 ⁻¹	25	[71]
ETFE	1,1.10 ⁻¹	25	[72]

Les conductivités ioniques obtenues avec ces différents copolymères sont de l'ordre de 10⁻¹ S/cm. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur, voire supérieures, à celles observées avec le Nafion mélangé et totalement hydraté.

➤ *Membranes à base de polymères non fluorés*

Les matériaux les plus utilisés pour la préparation des membranes de polymères non fluorés sont les poly(aryle éther cétone) (PAEK), les poly(aryle éther sulfone) (PAES), les poly(imide) (PI), les poly(éther imide) (PEI) ou encore des dérivés de polystyrène (PS) (Figure 79).

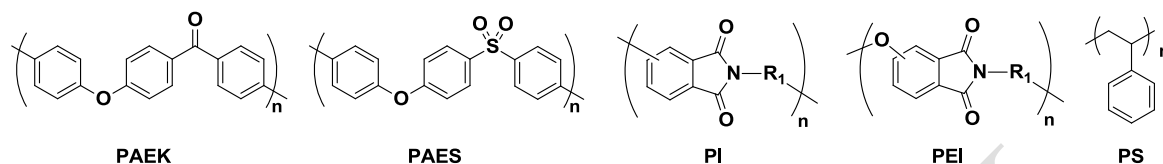


Figure 79 Exemples de membranes à base de polymères non fluorés couramment étudiés

Ces cinq polymères sont fonctionnalisés par des groupements acides susceptibles de permettre un bon échange des protons. Ces groupements peuvent facilement être introduits sur les cycles aromatiques contrairement à la modification chimique du Nafion[73].

Les dérivés de PAEK avec des acides sulfoniques permettent d'obtenir les membranes les plus prometteuses. En effet, ces polymères sont disponibles et ont de très bonnes propriétés thermiques, mécaniques et chimiques [6b]. De plus, leur coût est relativement faible par rapport aux polymères comme les PI, PEI ou encore le Nafion. Les conductivités des PAEK fonctionnalisés par des acides sulfoniques sont très élevées. De nombreuses membranes dérivés de PAEK ont été décrites et sont rapportées dans une revue publiée en 2013 par P. Knauth [7b], ainsi que dans un chapitre de livre paru en 2012 [74]. Les meilleures conductivités ioniques obtenues avec ce type de membranes sulfonées sont de l'ordre 10^{-1} S/cm [75].

Les caractéristiques indispensables d'une bonne membrane protique sont [65d] :

- Conductivité ionique élevée ($> 10^{-2}$ S/cm)
- Faible perméabilité de carburant
- Stabilité thermique
- Stabilité électrochimique
- Bonnes propriétés mécaniques sous forme sèche et hydratée
- Absorption d'eau suffisante et gonflement modéré
- Facilité de fabrication de la membrane
- Faible coût

Les poly(arène éther cétone) (PAEK) comme le PEEK peuvent répondre à une grande partie des exigences décrites ci-dessus. En effet, le PEEK est un matériau qui a une très bonne stabilité thermique, une bonne stabilité électrochimique, une faible porosité et d'excellentes propriétés mécaniques. De plus, le coût de ces polymères (20 à 30 €/m²) est relativement faible par rapport au

Nafion (270 €/m²). Le PEEK a aussi des propriétés filmogènes intéressantes. La fonctionnalisation de ce PEEK par des fonctions acides très fortes comme des acides sulfoniques permet d'obtenir de bonnes conductivités de l'ordre de 10⁻¹ S/cm [75].

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de membranes polymériques protiques dérivés du PEEK. Des dérivés de sulfonamides ont pu être préparés relativement facilement. En revanche, la préparation de membranes contenant des fonctions bis(sulfonyl)imides a été plus difficile. Des mesures de conductivités ioniques en phase solide des nouveaux composés ont été réalisées.

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Préparation de membranes échangeuses de protons : dérivés de sulfonamides polymériques

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre sur les batteries au lithium, il est relativement aisé de préparer des sulfonamides polymériques en suivant le protocole décrit dans la Figure 80.

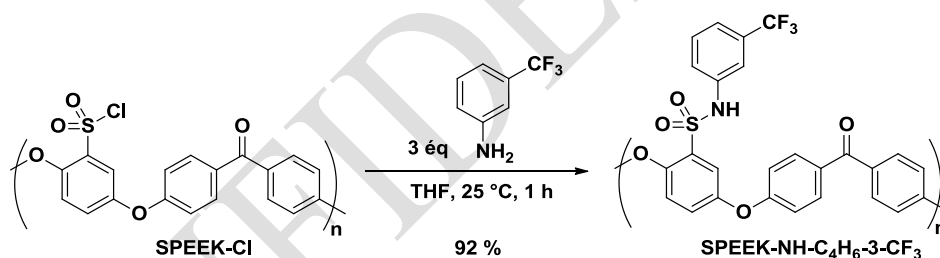


Figure 80 Obtention d'une sulfonamide polymérique

Un dérivé d'aniline est suffisamment nucléophile pour réagir avec un groupement chlorure de sulfonyle sans déprotonation préalable de l'amine. Le SPEEK-NH-C₆H₄-3-CF₃ a pu être obtenu avec un rendement de 92 % après une heure de réaction à température ambiante dans le THF.

Un seul polymère de sulfonamide polymérique a été préparé, car un sulfonamide a un faible caractère acide et ne permet donc pas un échange rapide des protons, ce qui entraîne probablement de faibles conductivités ioniques.

L'acidité d'une bis(sulfonyl)imide est beaucoup plus forte. Il nous a donc semblé important de se consacrer préférentiellement à la préparation de membranes contenant ce type de motif.

III.3.2. Préparation de membranes échangeuses de protons : dérivés de sulfonamides polymériques

Un sulfonamide n'est généralement pas suffisamment nucléophile pour réagir avec un chlorure de sulfonyle (Figure 81). Nous avons tout de même réalisé cette synthèse, mais comme attendu, aucune réaction n'a pu être observée.

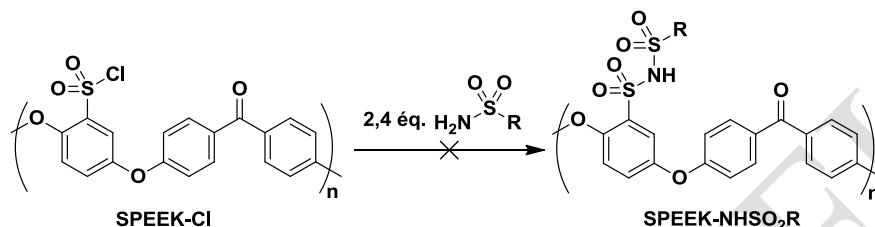


Figure 81 Préparation de bis(sulfonyl)imides à partir de SPEEK-Cl en présence d'un sulfonamide

Il est donc indispensable de réaliser une déprotonation préalable de le sulfonamide. Toutefois, le produit formé n'est pas un bis(sulfonyl)imide mais une un sel de bis(sulfonyl)imidure comme le montre la Figure 83.

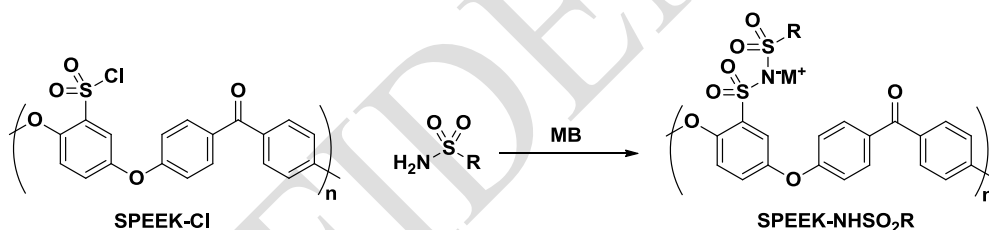


Figure 82 Préparation d'un sel de bis(sulfonyl)imidure à partir de SPEEK-Cl

De manière alternative, nous avons fait réagir du SPEEK-NH₂ avec un dérivé de chlorure de sulfonyle contenant un groupement électroattracteur comme le chlorure de trifluorométhanesulfonyle, comme le montre la Figure 83.

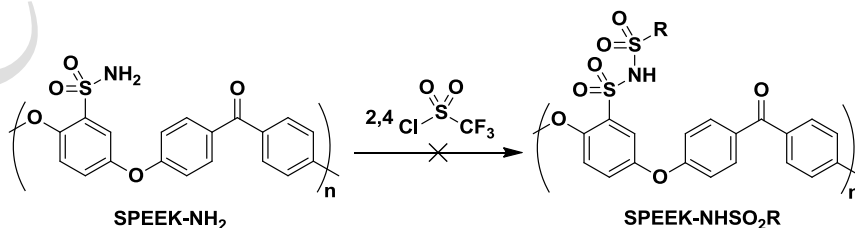


Figure 83 Préparation de bis(sulfonyl)imides à partir de SPEEK-NH₂ en présence d'un chlorure de sulfonyle

Une réaction s'est produite, car en fin de réaction un produit précipite et après évaporation du solvant, le composé est totalement insoluble, même dans le DMSO. Par conséquent, aucune analyse RMN n'a

pu être réalisée et après quelques heures sous atmosphère d'azote le polymère obtenu se dégrade et noircit. La conductivité ionique de cette membrane n'a donc pas pu être mesurée.

III.3.3. Préparation de membranes échangeuses de protons : hydrolyse et échange métal-proton de sels de lithium polymériques

Comme il semble difficile de préparer des membranes protiques à partir du SPEEK-Cl ou du SPEEK-NH₂, nous avons choisi de partir des sels de lithium et de sodium préparés en tant qu'électrolytes pour les batteries au lithium. La Figure 84 représente les deux préparations qui ont été réalisées à partir des sels métalliques, à savoir, une hydrolyse dans l'eau et un traitement avec une solution aqueuse de H₂SO₄ (2M). Toutefois, dû à l'insolubilité des polymères résultants, aucune analyse structurale de ces membranes hydrolysées n'a pu être effectuée.

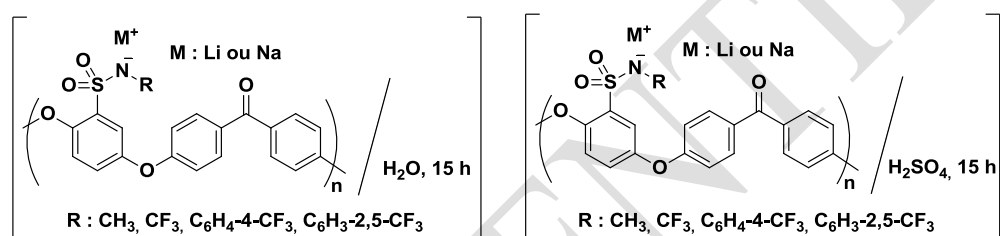


Figure 84 Hydrolyse de sels métalliques polymériques

Les différentes membranes prédécoupées ont été plongées pendant 15 h dans de l'eau puis séchées à l'aide de papier absorbant. Quatre membranes ont subi ce traitement et des mesures de conductivité ionique ont été réalisées à 25 °C sur ces dernières. Les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure 85. Dans cette figure est aussi indiqué si la membrane provient d'un sel de lithium ou de sodium.

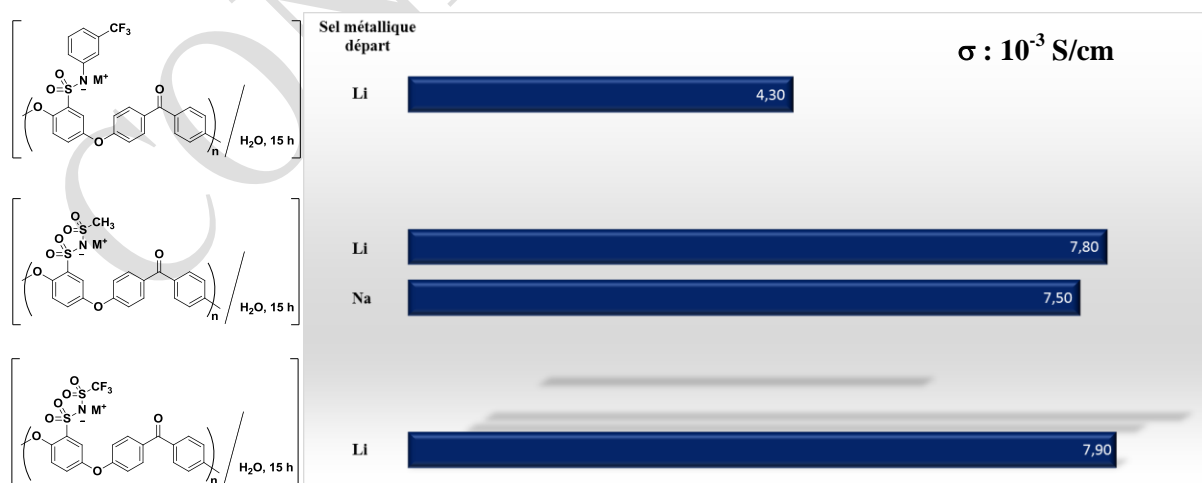


Figure 85 Mesures de conductivités à 25 °C de membranes polymériques après 15 h dans l'eau

Les conductivités ioniques obtenues pour ces membranes sont de l'ordre de 10^{-3} S/cm. Des résultats similaires ont été obtenus pour les deux dérivés bis(sulfonyl)imides et sont supérieurs à la conductivité observée pour le sulfonamide polymérique. L'origine du sel métallique, c'est à dire de lithium ou de sodium, influe peu sur la mesure.

De nouvelles membranes prédécoupées ont été plongées cette fois-ci dans une solution aqueuse de H_2SO_4 (2M) pendant 15 h. Puis elles sont plongées dans de l'eau neutre pendant 15 min et séchées à l'aide de papier absorbant. Cette manipulation a été répétée trois fois afin d'éliminer l'excès d'acide pouvant être piégé dans la membrane. Sept membranes ont subi ce traitement et des mesures de conductivité ionique ont été réalisées à 25 °C. Les résultats obtenus sont délivrés dans la Figure 86. Dans cette figure est aussi indiqué si la membrane provient d'un sel de lithium ou de sodium.

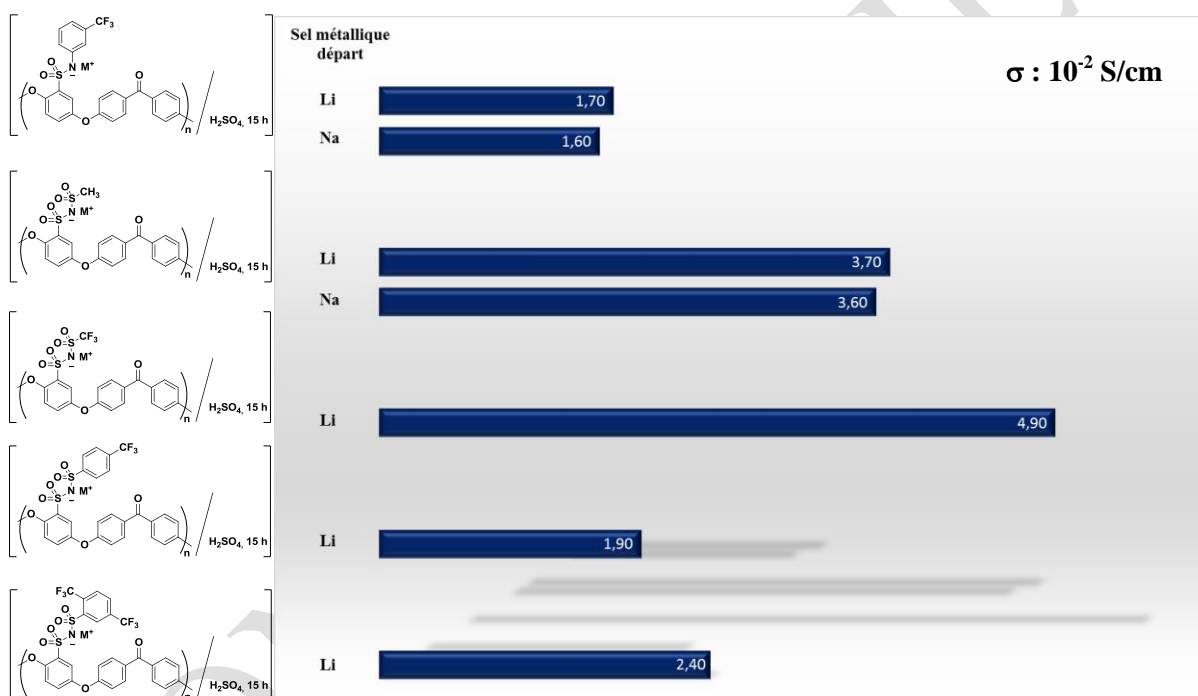


Figure 86 Mesures de conductivités de membranes polymériques après 15 h dans une solution aqueuse de H_2SO_4 (2M)

Les conductivités ioniques obtenues pour ces membranes sont de l'ordre de 10^{-2} S/cm. Ces résultats sont comparables à ceux décrits dans la bibliographie [75]. Comme précédemment, les conductivités les plus faibles ont été mesurées pour les sulfonamides polymériques et les meilleurs résultats ont été obtenus pour le SPEEK- $N(Li^+)SO_2CF_3$. Les deux SPEEK- $N(M^+)SO_2CH_3$ avec $M^+ = Li^+$ et Na^+ , ont donné des résultats relativement bons. Les deux bis(sulfonyl)imides les plus encombrés, à savoir SPEEK- $N(Li^+)SO_2C_6H_4-4-CF_3$ et SPEEK- $N(Li^+)SO_2C_6H_4-2,5-(CF_3)$ ont montré des conductivités ioniques plus faibles et comparables au sulfonamide polymérique. L'origine du sel métallique, c'est-à-dire de lithium ou de sodium, influe peu sur la mesure.

* * *

Le traitement de sels de Li^+ et de Na^+ par une solution de H_2SO_4 (2M) améliore considérablement la conductivité ionique des membranes préparées, d'environ un ordre de grandeur. Le SPEEK-N⁻ (Li^+) SO_2CF_3 donne les conductivités ioniques les plus élevées avec une mesure à $4,9.10^{-2}$ S/cm. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les meilleurs résultats publiés dans la bibliographie [75], à température ambiante.

* * *

En conclusion, la préparation directe de membranes protiques à partir de SPEEK-Cl ou de SPEEK-NH₂ s'est montrée difficile. Le traitement de sels de lithium et de sodium a été réalisée en immergant ces membranes dans une solution aqueuse de H_2SO_4 (2M), afin d'obtenir ces macromolécules sous forme protique. Des mesures de conductivité ont été réalisées sur ces polymères et ont donné des valeurs de conductivités ioniques allant jusqu'à 5.10^{-2} S/cm.

Des analyses spectroscopiques pour la caractérisation de ces membranes ainsi que des analyses de leurs vieillissements devront être réalisées. Des mesures de conductivité en fonction de la température devront être effectuées. La synthèse directe de ce type de polymères protiques devra également être optimisée.

IV. Synthèse et caractérisation de nouvelles membranes échangeuses d'ions hydroxyde

IV.1. Introduction bibliographique

Les piles à combustible alcaline (AFC) ont été pour la première fois développées et appliquées dans les années 60, au cours de la missions spatiales Apollo [63]. Actuellement, cette technologie est toujours utilisée dans le domaine de l'aérospatiale, mais pas pour le grand public car elle nécessite l'utilisation de dioxygène pur. De plus, les performances de ces piles ne sont pas suffisantes pour des applications dans le milieu de l'automobile [76].

Dans cette partie bibliographique, nous nous sommes intéressés au fonctionnement, à l'application et aux dernières innovations dans le domaine des piles à combustible de type AEMFC. Et particulièrement aux préparations et aux performances des membranes échangeuses d'hydroxyde.

Les piles à combustible de type AEMFC sont des dispositifs électrochimiques qui convertissent l'énergie chimique d'un combustible comme le dihydrogène ou le méthanol en énergie électrique comme le montre la Figure 87.

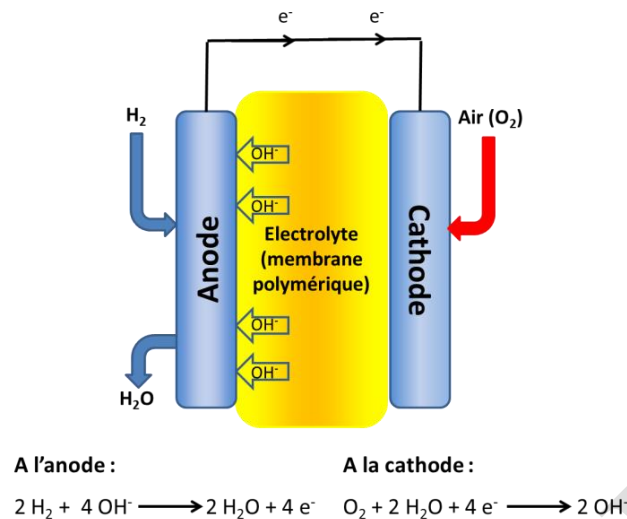


Figure 87 Représentation schématique : pile à combustible de type AEMFC

Du dihydrogène est introduit à l'anode tandis que du dioxygène est conduit jusqu'à la cathode et ces deux arrivées de gaz sont séparés par un électrolyte contenant des ions OH^- . Cette réaction peut être accélérée par un catalyseur à base de nickel par exemple [77].

Une réaction de réduction de l'oxygène se produit à la cathode et les ions OH^- formés peuvent traverser la membrane vers l'anode où une réaction d'oxydation du dihydrogène a lieu. Les électrons sont transférés de l'anode vers la cathode dans un circuit externe [78]. Cette méthode ne forme donc qu'un seul co-produit de réaction tel que l'eau [66].

Ce type de pile à combustible présente plusieurs avantages par rapport au PEMFC [79]. En effet, la vitesse de réduction de l'oxygène est plus rapide dans des électrolytes alcalins que dans des électrolytes acides ce qui permet l'utilisation de catalyseurs ne contenant pas de métaux noble comme le nickel, par exemple [77]. Malgré une très bonne efficacité, ces piles présentent toutefois plusieurs inconvénients [80].

Tout d'abord, les électrolytes liquides utilisés sont très corrosifs dû à leur forte basicité [81]. De plus, il est nécessaire d'utiliser de l'oxygène pur et non de l'air comme carburant, car le CO_2 présent dans l'air peut réagir avec les ions hydroxydes présent dans l'électrolyte et former des carbonates, ce qui entraîne une perte de la capacité de la pile. C'est pour ces diverses raisons qu'au début des années 1990, la recherche sur ces piles à combustible était presque inexistante [82].

Pour remédier à ces différents problèmes, l'utilisation de membranes polymériques a été envisagée. On parle alors de pile à combustible à échange d'anions (AEMFC). En effet, l'utilisation d'électrolytes solides pourrait permettre d'éviter l'utilisation d'électrolytes liquides corrosifs et surtout de limiter la

précipitation de carbonates. En effet, des carbonates formés à partir de CO_2 sont piégés par la membrane ce qui limite grandement la diminution de la capacité de la pile.

Actuellement, la plupart des membranes sont fonctionnalisées par des groupements ammonium quaternaire fixés directement sur le polymère [83], ce qui ne permet pas d'obtenir de grandes diversités structurales.

Cette technologie AEMFC nécessite l'utilisation d'électrolytes et plus précisément de membranes échangeuses d'ions hydroxyde ayant des conductivités ioniques élevées (supérieures à 10^{-2} S/cm) et de bonnes stabilités thermiques et chimiques [65d]. A l'heure actuelle, les membranes connues ne permettent pas de remplir ces trois critères. Afin d'augmenter l'efficacité de ces piles à combustible, de nombreuses études ont été menées ces dernières années sur des membranes échangeuses d'ions hydroxyde et nous nous sommes intéressés à ces différents composés décrits dans la bibliographie.

Les caractéristiques d'une bonne membrane échangeuse d'ions hydroxydes sont identiques à celle d'une membrane échangeuse de protons [65d] :

- Conductivité ionique élevée ($> 10^{-2}$ S/cm)
- Faible perméabilité au méthanol
- Stabilité thermique
- Stabilité électrochimique
- Bonnes propriétés mécaniques sous forme hydratés
- Absorption d'eau suffisante et de gonflement modéré
- Facilité de fabrication de la membrane
- Faible coût

La Figure 88 représente une liste non exhaustive de membranes échangeuses d'ion OH^- . Différents polymères y sont représentés comme les dérivés de PVA et des dérivés de poly(aryle éther), entre autres.

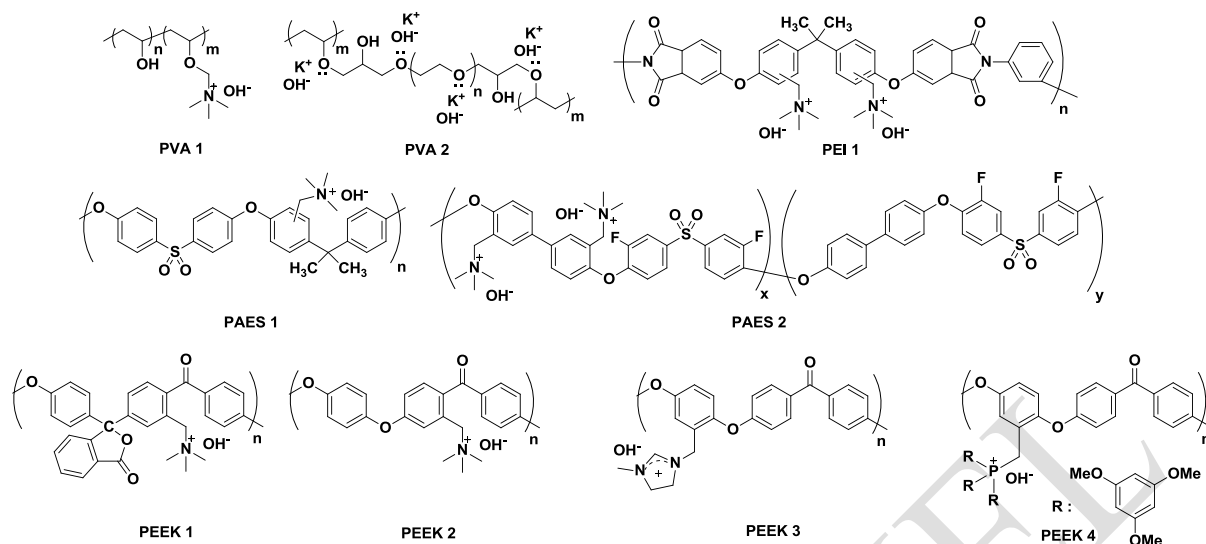


Figure 88 Exemples de membranes échangeuses d'hydroxyde

Le Tableau 11 représente les conductivités ioniques des polymères fonctionnalisés décrits dans la Figure 88, ainsi que leurs références dans la bibliographie.

Tableau 11 Caractéristiques de membranes échangeuse d'ions OH⁻

Entrée	Polymère	σ (S/cm)	T (°C)	Réf
1	PVA 1	$9,5 \cdot 10^{-3}$	70	[83a]
2	PVA 2	$2,2 \cdot 10^{-1}$	25	[84]
3	PEI 1	$4,5 \cdot 10^{-3}$	24	[85]
4	PAES 1	$2,0 \cdot 10^{-2}$	120	[86]
5	PAES 2	$8,4 \cdot 10^{-2}$	20	[87]
6	PEEK 1	$5,0 \cdot 10^{-3}$	60	[88]
7	PEEK 2	$1,5 \cdot 10^{-2}$	30	[83b]
8	PEEK 3	$5,2 \cdot 10^{-2}$	20	[89]
9	PEEK 4	$8,9 \cdot 10^{-2}$	60	[90]

En 2008, la préparation de dérivés de PVA réticulé par du glutaraldéhyde (PVA 1) a été réalisée. Les conductivités de ces composés sont relativement faibles avec une valeur de $9,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 70 °C.

En 2012, l'utilisation de poly(éthylène glycol) diglycidyle éther (PEGDGE) comme agent de réticulation a permis d'obtenir de nouveaux dérivés de PVA (PVA 2). Des conductivités ioniques élevées ont pu être observées ($2,2 \cdot 10^{-1}$ S/cm à 25 °C), mais malheureusement la stabilité de ces membranes n'a pas été satisfaisante.

Des conductivités ioniques de $4,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm ont été obtenues pour le dérivé du PEI [85]. Cette valeur est relativement faible, étant donné que chaque motif polymérique contient deux fonctions de type hydroxyde d'ammonium quaternaire, ce qui entraîne une concentration en ion OH⁻ plus élevée.

Les dérivés de PAES permettent d'obtenir des valeurs de conductivité de l'ordre de 10^{-2} S/cm. Ces deux dérivés sont fonctionnalisés par des sels d'ammonium quaternaire, le PAES 2 permet d'obtenir de meilleurs conductivités que le PAES 1, avec des valeurs respectives de $8,4 \cdot 10^{-2}$ [87] et de $2,0 \cdot 10^{-2}$ S/cm [86].

Une conductivité ionique de $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 60°C a été obtenue pour le PEEK 1 [88]. Cette conductivité a été améliorée lorsque la fonction cétone n'est pas remplacée par un groupement furanone, comme pour le PEEK 2, pour lequel une conductivité de $1,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm à 30°C a été observée [83b]. La conductivité ionique peut être améliorée lorsque des sels d'ammonium de type imidazole [89] (PEEK 3) ou des sels de phosphonium [90] (PEEK 4) sont utilisés, avec des conductivités ioniques respectives de $5,2 \cdot 10^{-2}$ et $8,9 \cdot 10^{-2}$ S/cm.

Dans la bibliographie, aucune membrane contenant des sulfonamides n'a été décrite. Nous nous sommes intéressés à la préparation de membranes polymériques, contenant des anions hydroxyde, dérivés du PEEK sulfonamide. Ces polymères ont été préparés en trois étapes à partir du SPEEK-Cl. Différentes membranes ont été synthétisées et la Figure 89 représente la structure générale de ces macromolécules.

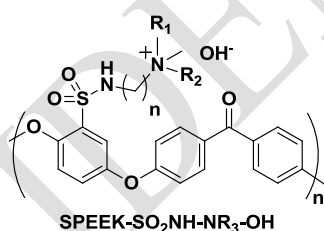


Figure 89 Membranes échangeuses d'ions hydroxyde

IV.2. Résultats et discussions

IV.2.1. Préparation de membranes échangeuses d'ions hydroxyde

Pour la préparation de membranes échangeuses d'ions hydroxyde, nous avons réalisé une synthèse en trois étapes. Dans un premier temps, la fonctionnalisation du SPEEK-Cl par un sulfonamide contenant une amine tertiaire, puis la méthylation de cette amine pour former un sel d'ammonium et pour finir un échange d'anions, afin d'obtenir un polymère contenant un ion hydroxyde.

Dans la première étape, le SPEEK-Cl est mis en jeu avec des amines primaire ou secondaire contenant une amine tertiaire afin de synthétiser des sulfonamides polymériques comme le montre la Figure 90.

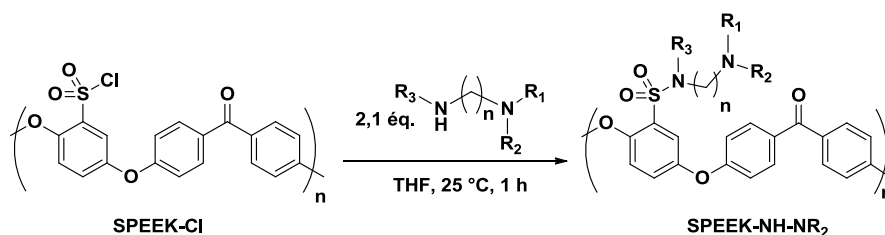


Figure 90 Préparation de sulfonamides polymériques contenant une amine tertiaire

Quatre diamines, portant trois amines primaires et une amine secondaire ont été choisies afin d'obtenir des polymères avec une certaine diversité structurale. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 12.

Tableau 12 Sulfonamides polymériques contenant une amine tertiaire

Entrée	Diamines	η (%)	Produit
1		88	
2		89	
3		96	
4		56	

Une amine tertiaire ne réagit pas avec un groupement chlorure de sulfonyle. La réaction n'est donc possible que sur l'extrémité contenant l'amine primaire ou secondaire. La réaction est réalisée dans le THF pendant 1 h à 25 °C et des rendements supérieurs à 88 % ont été obtenus avec les amines des entrées 1, 2 et 3. Par contre, un rendement plus faible de 56 % a été obtenu pour la diamine de l'entrée 4.

Les produits de réaction ont été purifiés par filtration et le solide obtenu est trituré dans du THF. L'analyse structurale de ces polymères a été réalisée par RMN du proton et a montré un taux de fonctionnalisation maximum.

Dans une seconde étape, une réaction de méthylation de la fonction amine tertiaire greffée sur les sulfonamides polymériques avec de l'iodure de méthyle a été réalisée comme l'illustre la Figure 91.

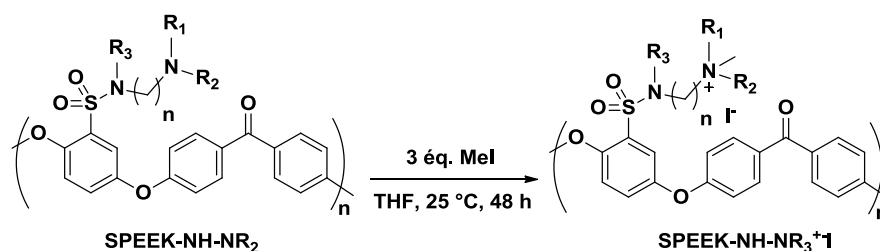


Figure 91 Réaction de méthylation de l'amine tertiaire portée par des sulfonamides polymériques

Les quatre polymères sulfonamides ont subi cette réaction de méthylation par l'iodure de méthyle et les résultats obtenus lors de cette réaction sont rapportés dans le Tableau 13.

Tableau 13 Iodures d'ammoniums de sulfonamides polymériques

Entrée	η (%)	Produit
1	96	
2	83	
3	96	
4	97	

Cette réaction de méthylation a été réalisée dans le THF en mettant en jeu le sulfonamide polymérique et l'iodure de méthyle. La quaternisation de la fonction amine est relativement lente et cela peut être dû à l'insolubilité du dérivé sulfonamide dans le THF. Ces polymères sulfonamides ne sont pas solubles dans les solvants tels que le CH_3CN , le CH_3NO_2 ou encore le CH_2Cl_2 . Le DMSO peut solubiliser ces polymères mais il est difficile à éliminer, c'est pour cela que le THF a été retenu comme solvant de réaction. Après 48 h à 25 °C, des rendements en produit de méthylation compris entre 83 % et 97 % ont été obtenus. Ces polymères restent insolubles dans le THF après cette réaction.

Le traitement de la réaction a donc consisté à évaporer le solvant et l'excès de MeI et après trituration dans le THF, les macromolécules purifiées ont été obtenues. L'analyse structurale de ces polymères a été réalisée par RMN du proton dans le DMSO-d₆ et les spectres obtenus montrent la méthylation de l'amine tertiaire.

Une troisième étape d'échange d'anions a été effectuée en suivant le protocole décrit dans la Figure 92.

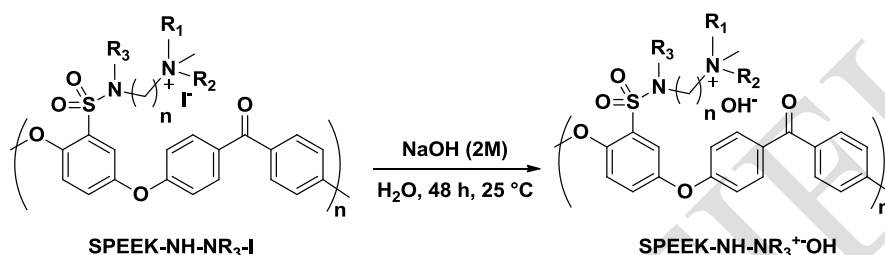


Figure 92 Echange d'anion des sulfonamides polymériques

Les quatre sels d'ammonium polymériques ont subi une réaction d'échange d'anion iodure par des ions hydroxyde, par traitement par une solution aqueuse de NaOH (2M) pendant 48 h à 25 °C. Les résultats obtenus lors de cette réaction sont illustrés dans le Tableau 14.

Tableau 14 Hydroxydes d'ammoniums de sulfonamides polymériques

Entrée	η (%)	Produit
1	81*	
2	96*	
3	Quant.*	
4	Quant.*	

* Rendement massique, sans confirmation de la structure par RMN du proton

Tout comme dans la seconde étape, la réaction est relativement lente car ces sels d'ammonium polymériques sont insolubles dans l'eau. Aucun solvant deutéré disponible au laboratoire n'a permis de solubiliser ces polymères et donc de réaliser des analyses RMN. Les rendements obtenus sont simplement indicatifs et ont été déterminés par la masse de produit obtenu, sans confirmation de la structure.

Malheureusement, aucune de ces membranes n'étant soluble, aucun film de d'hydroxyde d'ammonium polymérique n'a pu être obtenu. Par conséquent, la conductivité ionique de ces macromolécules n'a pas pu être déterminée.

* * *

En conclusion, la préparation de nouvelles membranes de type sels d'ammonium contenant un anion hydroxyde a été réalisée en trois étapes à partir du SPEEK-Cl avec des rendements globaux compris entre 54 % et 92 %. Malheureusement, les mesures de conductivité ionique de ces polymères n'ont pas pu être effectuées, à cause de l'insolubilité de ces composés, ce qui n'a pas permis de former des films nécessaires pour ces mesures.

Des essais de préparation d'autres sels d'iodures d'ammonium devront être réalisés dans le but d'une meilleure solubilité. Des dérivés de SPEES et de SPES pourront être synthétisés afin d'évaluer si des films de ces polymères peuvent être obtenus.

V. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord mis au point la préparation de nouveaux électrolytes de lithium et de sodium non polymériques et polymériques. Des mesures de conductivité ioniques ont été réalisées sur ces différents composés.

Les mesures de conductivités des sels de faible masse moléculaire ont été réalisées en solution dans le DMSO et des valeurs de l'ordre de 10^{-4} S/cm ont été obtenues. Elles sont du même ordre de grandeur que pour le TFSI-Li [59], composé modèle dans ce domaine. Les sels de bis(sulfonyl)imidure ont permis d'obtenir de meilleures conductivités ioniques que les sels de sulfonimidure.

Des sels de lithium et de sodium de sulfonamides et de bis(sulfonyl)imide sur des supports polymériques ont été synthétisés à partir de trois polymères chlorosulfonés, le SPEEK-Cl, le SPEES-Cl et le SPES-Cl. Des mesures de conductivité ionique sans ajout de solvant et en présence de solvant ont été effectuées sur les dérivés de PEEK. Le polymère décrit dans la Figure 93 représente celui qui a donné les meilleurs résultats. Ces conductivités sont comparables aux meilleurs résultats de la bibliographie, voire supérieurs [53].

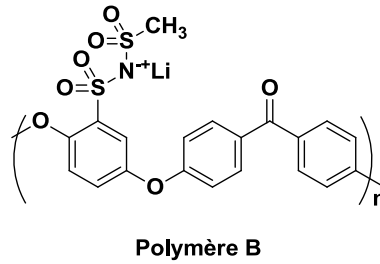


Figure 93 Structure du SPEEK-NLi⁺SO₂CH₃

Cet électrolyte sera par la suite étudié de façon plus approfondie avec des mesures de propriétés mécaniques et de vieillissement.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés à la préparation de membranes protiques. Ces membranes ont été difficiles à préparer à partir de SPEEK-Cl ou de SPEEK-NH₂. Ces polymères ont donc été préparés par traitement de sels de lithium et de sodium polymériques dans une solution aqueuse de H₂SO₄ (2M). Des mesures de conductivité ont été réalisées sur ces macromolécules et ont donné des valeurs de conductivités ioniques très intéressantes, de l'ordre de 5.10⁻² S/cm à température ambiante.

Ces membranes seront, tout comme les électrolytes, étudiées de façon plus approfondie avec des mesures de propriétés mécaniques et de vieillissement. De nouvelles stratégies de synthèse seront nécessaires, afin d'autres former des membranes protiques polymérique.

Dans une dernière partie, nous nous sommes attelés à la préparation nouvelles membranes de type ammonium contenant des ions hydroxyde. Quatre membranes ont été préparées, mais malheureusement, les mesures de conductivité ionique de ces polymères n'ont pas pu être effectuées, car aucun film n'a pu être obtenu.

Chapitre 3 : Préparation et étude de nouveaux catalyseurs polymériques et non polymériques

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

I. Introduction

L'un des objectifs de la chimie organique est d'améliorer et de développer de nouvelles méthodes de synthèse afin de préparer des molécules cibles. Ces nouvelles méthodologies doivent être, dans la mesure du possible, respectueuses de l'environnement [91]. Ces vingt dernières années, cette notion de chimie verte a pris une importance considérable pour espérer une chimie pérenne. C'est pour cela qu'en 2000, P. T. Anastas et J. C. Warner ont énoncé pour la première fois les douze principes de la « chimie verte » [92].

Pour une chimie durable, le second principe de la « chimie verte », qui est l'économie d'atomes proposé par B. M. Trost [93] est essentielle. Les solutions pour respecter ce principe sont de minimiser les quantités de matières premières et de limiter les réactions secondaires. Ainsi, le développement de la catalyse connaît un essor croissant depuis de nombreuses années. En effet, l'utilisation de catalyseurs en faible quantité peut permettre de réaliser une économie d'atomes et d'avoir des réactions plus sélectives et donc de diminuer la production de déchets. Le recyclage et la réutilisation des catalyseurs constituent aussi des défis importants.

Les acides de Lewis sont des catalyseurs bien connus pour de nombreuses réactions, notamment pour la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Ces entités possèdent une lacune électronique susceptible d'accepter un doublet d'électrons ce qui permet de diminuer l'énergie d'activation des substrats lors d'une réaction.

La réaction d'acylation de Friedel-Crafts est une transformation importante dans l'industrie chimique en particulier pour la fonctionnalisation de dérivés aromatiques. Elle est utilisée afin d'obtenir des intermédiaires pour de nombreuses applications comme dans les produits pharmaceutiques, les additifs pour peintures, les parfums, les plastifiants ou encore les colorants [56].

Cette réaction fut décrite pour la première fois en 1877, par Charles Friedel et James Crafts [94]. Elle est de type substitution électrophile aromatique, mettant en jeu un cycle aromatique et un agent d'acylation (Figure 94) ou un agent d'alkylation en présence d'un catalyseur.

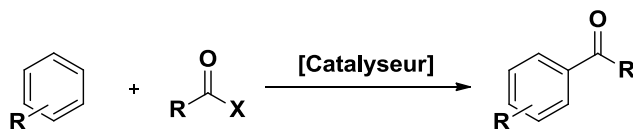


Figure 94 Acylation de Friedel-Crafts

Historiquement, cette réaction a été réalisée en utilisant comme médiateur un excès de AlCl_3 . A l'heure actuelle, les catalyseurs utilisés pour ce type de réaction sont les triflates métalliques (CF_3SO_3^- ^+M) ou les triflimidures métalliques ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^+\text{M}$) [33]. Ces deux catalyseurs présentent tout de

même quelques inconvénients comme leurs coûts, ainsi que leurs préparations parfois délicates. En effet, les acides trifliques (TfOH ou $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) et triflimidique (TFSI ou $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$) sont très corrosifs, ce qui rend difficile leur utilisation pour la préparation de sels métalliques au niveau industriel. De plus, ces catalyseurs ne peuvent pas être utilisés en présence de nombreux substrats. Leur forte acidité peut entraîner une polymérisation ou une dégradation des réactifs de départ ainsi que des produits de réaction [95].

Ces dernières années, le laboratoire s'est intéressé à la préparation de triflates et triflimidures métalliques de manière anhydre et trois méthodes de synthèse de ces sels ont été développées, une voie oxydative [96], une voie électrochimique [97] et une voie sonochimique [32,98]. D'autres sels d'acides plus faibles ont aussi été préparés par voie sonochimique, tels que des dérivés d'acides carboxyliques ou de bis(sulfonyl)imides [99].

Le but de notre travail a été de préparer des catalyseurs de type acide de Lewis dérivés d'acides plus faibles que l'acide triflique ou l'acide triflimidique, moins corrosifs, moins onéreux et disponibles. Notre choix s'est porté sur deux acides, l'acide *p*-toluènesulfonique et l'acide méthanesulfonique, comme le montre la Figure 95.



Figure 95 Acide méthanesulfonique et acide *p*-toluènesulfonique

Certains sels métalliques de type tosylate ou mésylate sont connus (généralement hydratés), mais leur activité catalytique n'a pas encore été très explorée. Des sels de différents métaux ont pu être préparés de manière anhydre dans le cadre de ce travail et l'efficacité de ces catalyseurs a pu être évaluée sur la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Par la suite, des polymères contenant des acides sulfoniques et des sulfonates métalliques (Figure 96) ont également été préparés et leurs efficacités catalytiques, ainsi que leurs recyclages ont pu être évalués sur la même réaction.

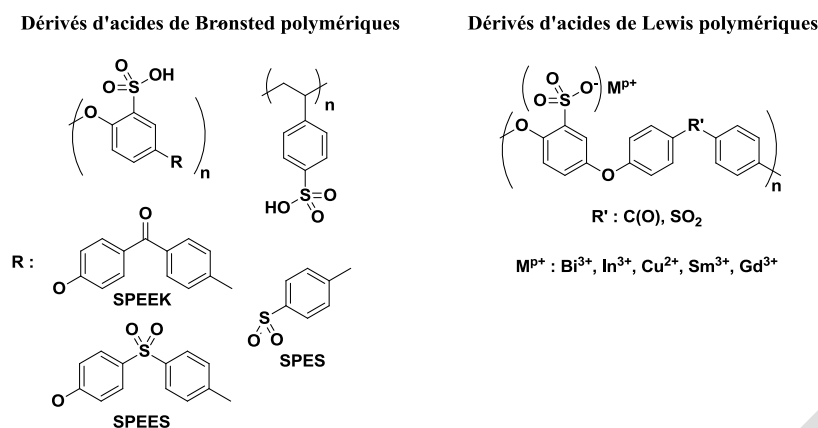


Figure 96 Acides de Brønsted et de Lewis polymériques préparés et étudiés

II. Bibliographique

Dans cette partie bibliographique, nous nous sommes concentrés sur la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Les points suivants ont donc été traités :

- Catalyse de l'acylation de Friedel-Crafts, par des acides de Lewis classiques, par des acides et superacides de Brønsted et par des superacides de Lewis, en milieu homogène :
- Catalyse de la réaction de Friedel-Crafts, par différents catalyseurs supportés et par des sulfonates polymériques, en milieu hétérogène
- Méthodes de préparation d'acides de Lewis.

II.1. Catalyse d'acylation de Friedel-Crafts en milieu homogène

➤ Acides de Lewis classiques :

De nombreuses réactions de chimie organique sont réalisées en présence d'acides de Lewis, tels que AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 ou encore $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ comme médiateurs. Ils permettent de réaliser des réactions de type alkylation de Friedel-Crafts, d'isomérisation ou encore de polymérisation [100]. Ces acides de Lewis dits « classiques », sont généralement utilisés en quantité stœchiométrique voire sur-stœchiométrique, ce qui entraîne une augmentation du coût de retraitement des déchets. De plus, ils sont souvent peu sélectifs. Ces médiateurs présentent tout de même quelques avantages tels que leurs relativement faibles coûts et leurs disponibilités.

La bibliographie concernant la réaction d'acylation de Friedel-Crafts catalysée par du AlCl_3 est très fournie [100]. Nous avons donc choisi deux publications récentes, afin de montrer le développement toujours d'actualité de cette réaction. Une autre publication, qui décrit la réaction d'acylation de Friedel-Crafts par des chlorures d'acides catalysée par du ZnO , sera également discutée. En effet, cette

méthode de synthèse est proche de la réaction que nous souhaitons développer pour l'étude de l'efficacité des catalyseurs.

Ainsi, en 2013, l'équipe de F. Damkaci a mis au point l'acylation du toluène par différents anhydrides en présence de AlCl_3 en quantité stœchiométrique assistée par micro-ondes [101]. Cette réaction a été réalisée avec des rendements allant de 62 % à 76 % en 15 min, avec la formation d'un seul régioisomère en position *para* comme le montre la Figure 97.

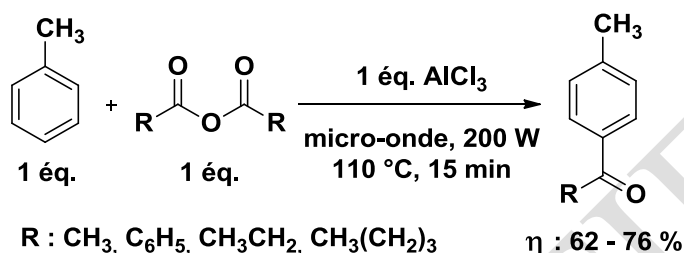


Figure 97 Acylation de Friedel-Crafts du toluène par des anhydrides

Des travaux réalisés en 2002 par l'équipe de T. Wang, décrivent la réaction d'acylation d'azaindoles, comme le montre la Figure 98 [102]. Ces azaindoles acylés en position 3 sont des composés qui possèdent de nombreuses propriétés biologiques [103]. La faible nucléophilie de cette position 3 par rapport aux indoles par exemple, rend difficile les réactions sur cette position [104]. L'ajout d'un excès d' AlCl_3 , permet d'augmenter la nucléophilie du carbone en position 3 du motif indole et donc de réaliser l'acylation. Une large gamme de dérivés d'azaindoles a pu être décrite avec des rendements compris entre 35 % et 94 %.

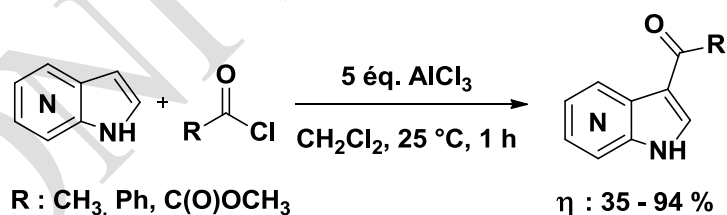


Figure 98 Acylation en C-3 d'azaindoles par des chlorures d'acides

L'acylation de Friedel-Crafts catalysée par de l'oxyde de zinc a été décrite par l'équipe de Sharghi en 2004 comme le montre la Figure 99 [105]. Cette réaction a été réalisée en catalyse hétérogène ce qui permet de faciliter la séparation du produit de réaction et du catalyseur par simple filtration. Cette réaction d'acylation n'a été observée qu'avec des chlorures d'acide comme agents d'acylation. En effet, lorsque des anhydrides ont été utilisés, aucune réaction n'a été observée. L'hypothèse émise est que du chlorure de zinc se forme *in situ* au cours de la réaction et c'est cette espèce qui permet de catalyser la réaction en phase homogène.

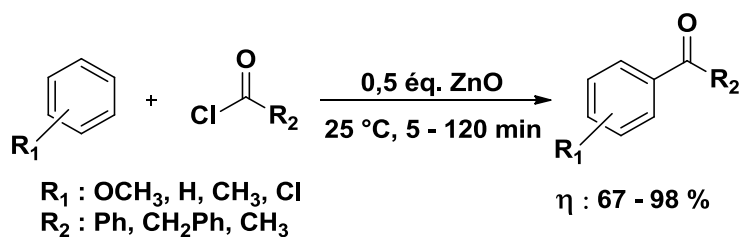


Figure 99 Acylation de Friedel-Crafts avec des chlorures d'acides catalysée par du ZnO

La réaction d'acylation de Friedel-Crafts, à l'aide de chlorures ou d'oxydes métalliques, ne peut généralement pas être réalisée en présence d'une quantité catalytique de ceux-ci. Il est nécessaire d'utiliser une quantité stœchiométrique voire sur-stœchiométrique de médiateurs de type MX_n . En effet, le métal peut se coordonner aux agents d'acylation ainsi qu'aux produits d'acylation (Figure 100), ce qui inhibe l'activité de ce type de catalyseur, qui n'est libéré que lors du traitement final de la réaction [106].

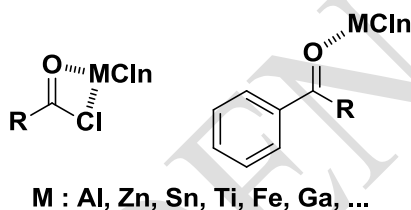


Figure 100 Coordination du métal aux agents d'acylation et aux produits de réaction

Le traitement final nécessite généralement l'hydrolyse des complexes, ce qui peut conduire à la dégradation du catalyseur sous la forme d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques.

* * *

Les avantages principaux de l'utilisation de catalyseurs de type acide de Lewis, outre leur activité comme médiateurs, sont leur disponibilité ainsi que leur relativement faible coût.

Des efforts ont été réalisés dans le but de diminuer les quantités de déchets et d'améliorer la sélectivité des catalyseurs dit « classiques ».

➤ Acides et superacides de Brønsted :

Le développement de la catalyse par des acides de Brønsted est une des solutions pour pallier la faible efficacité des acides de Lewis classiques comme le AlCl_3 ou le ZnCl_2 qui sont généralement utilisés en quantité catalytique dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts.

L'acide *p*-toluènesulfonique et l'acide méthanesulfonique ont été peu étudiés en tant que catalyseurs. Une publication dans laquelle ils sont utilisés, entre autres, dans des réactions

d'estérification [107]. Ces deux acides de Brønsted ne sont généralement pas utilisés comme catalyseurs pour des réactions de type Friedel-Crafts, du fait de leur faible efficacité.

Une alternative pour augmenter l'efficacité des acides protiques est l'utilisation de superacides de Brønsted. Un superacide est défini comme un acide protique ayant une acidité plus forte que l'acide sulfurique concentré [108], c'est-à-dire un acide ayant un pKa inférieur à -2. Les superacides possèdent généralement une constante d'acidité de Hammett (H_0) inférieure à -12 [109].

Les superacides de Brønsted ont été utilisés comme catalyseurs dans de nombreuses réactions comme par exemple les réactions de Diels-Alder, de Mannich, d'hydrogénation, de formation d'esters, de formation d'acétals ou encore d'alkylation de Friedel-Crafts [110]. Les superacides de Brønsted les plus couramment utilisés sont l'acide triflique, l'acide triflimidique et leurs dérivés [111] comme représenté dans la Figure 101 [112].

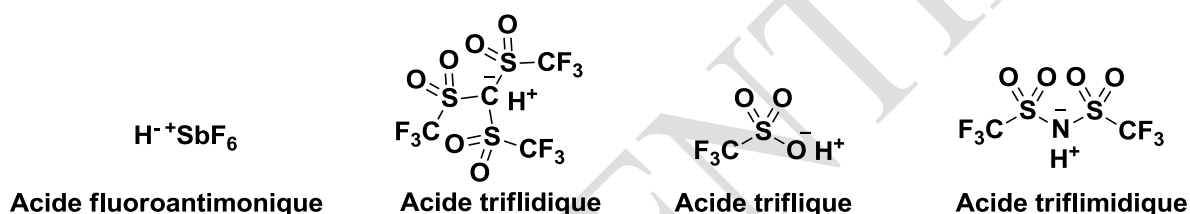


Figure 101 Structures de différents superacides de Brønsted

Dans le cadre de l'acylation de Friedel-Crafts, à titre d'exemple, l'équipe de S. Shimada a décrit la réaction entre le *p*-xylène et des acides carboxyliques catalysée par différents acides protiques, comme le montre la Figure 102 [113]. Cet article montre l'acylation d'un composé aromatique tel que le *p*-xylène par l'acide heptanoïque catalysée par différents acides de Brønsted sous haute température. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acide triflimidique. L'acide *p*-toluènesulfonique, qui est l'acide le moins fort étudié, ne catalyse pas cette réaction. En effet, après 24 h de réaction aucun produit d'acylation n'a été observé. L'utilisation de Nafion comme catalyseur donne un rendement inférieur à 20 %.

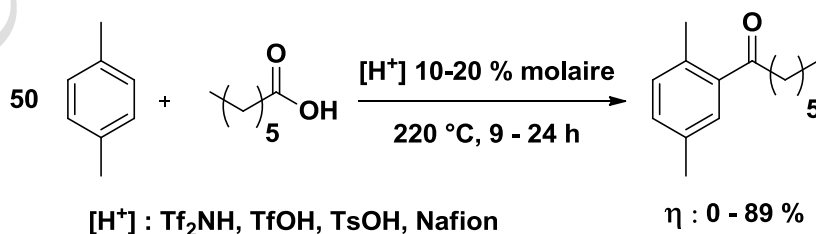


Figure 102 Acylation de Friedel-Crafts du *p*-xylène par l'acide heptanoïque catalysée par des acides de Brønsted

Les superacides de Brønsted sont très efficaces comme catalyseurs mais sont souvent difficiles à manipuler et à stocker car ils sont très hygroscopiques et corrosifs. Cela entraîne des difficultés d'utilisation, notamment à l'échelle industrielle. L'activité corrosive de l'acide triflique, de l'acide triflimidique ou encore de l'acide triflidique provient de leur forte acidité. En effet, la forte électronégativité du groupement trifluométhanesulfonyle (CF_3SO_2 ou triflile) rend les protons en α de cette fonction très dissociés, par conséquent très acides.

➤ *Superacides de Lewis :*

Le proton des superacides de Brønsted tels que les acides triflique, triflimidique ou triflidique peut être substitué par un cation métallique et ainsi former des superacides de Lewis, comme le montre la Figure 103 [114]. Un acide de Lewis peut être considéré comme un superacide de Lewis, si l'acide de Brønsted dont il est issu est un superacide [108].

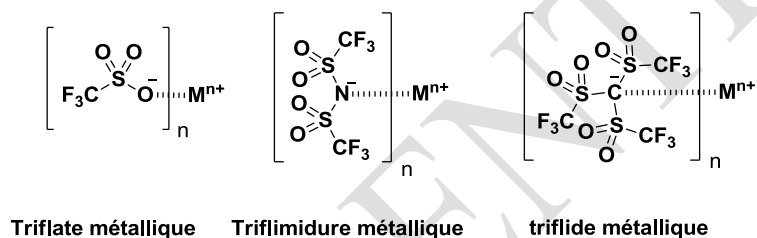


Figure 103 Structures des sels métalliques de triflates, triflimidures et triflidures

Les superacides de Lewis décrits ci-dessus sont utilisés comme catalyseurs pour un très grand nombre de réactions comme par exemple les réactions de cycloaddition, d'hydrocarbonylation, de cycloisomérisation et encore les réactions de Friedel-Crafts [33,114].

J. R. Desmurs et ses collaborateurs ont décrit en 1997, l'utilisation de triflate de bismuth (III) comme nouveau catalyseur pour la réaction d'acylation de Friedel-Crafts comme le montre la Figure 104 [115]. Des rendements en produit d'acylation supérieurs à 75 % ont été obtenus avec de bonnes régiosélectivités. Ce catalyseur présente plusieurs avantages : il est stable dans l'eau, ce qui facilite le traitement de la réaction. Il permet également l'acylation de composés aromatiques désactivés, tel que le fluorobenzène. Une meilleure réactivité a été observée avec ce catalyseur, en comparaison à celle d'autres triflates métalliques, comme le triflate d'aluminium (III), de gallium (III), de lanthane (III) ou encore de scandium (III).

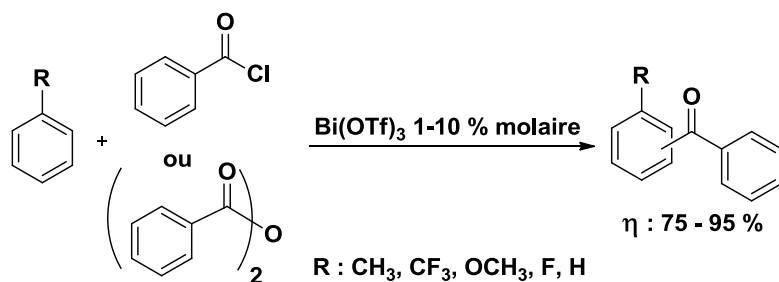
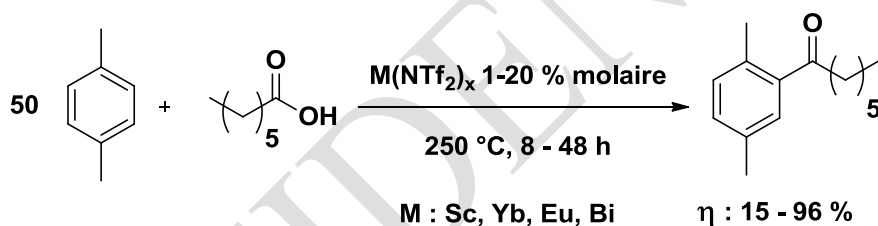
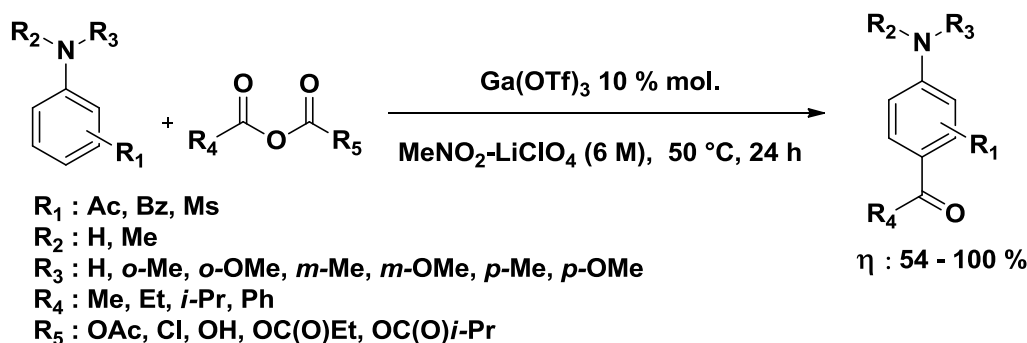


Figure 104 Acylation de Friedel-Crafts catalysée par le triflate de bismuth (III)

L'équipe de D. M. Cui s'est intéressée à la réaction d'acylation du *p*-xylène par l'acide heptanoïque catalysée par les acides de Lewis dérivés de l'acide triflimidique comme le montre la Figure 105 [113]. L'influence du métal a été étudiée et a permis de diminuer le pourcentage molaire de catalyseur engagé dans la réaction jusqu'à 1 % molaire, en utilisant du triflimidure de bismuth (III). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le triflimidure d'euprium (III) à 15 % molaire et une exemplification a été réalisée avec ce catalyseur sur différents substrats et des rendements allant jusqu'à 96 % ont été obtenus.

Figure 105 Acylation de Friedel-Crafts du *p*-xylène par l'acide heptanoïque par des acides de Lewis dérivés de l'acide triflimidique

Au début des années 2000, S. Kobayashi et son équipe ont proposé une nouvelle méthode de préparation de dérivés de *p*-cétoanilines catalysée par les triflates métalliques, comme le montre la Figure 106 [116]. Ces composés, difficiles à synthétiser, présentent de nombreuses propriétés biologiques. L'acylation de Friedel-Crafts est catalysée par le triflate de gallium (III) dans un mélange de CH_3NO_2 - LiClO_4 . Il s'avère que cette réaction ne fonctionne qu'en présence d'un additif en excès comme le LiClO_4 . En effet, lorsque la réaction est effectuée dans le CH_3NO_2 sous additif, seulement 3 % de rendement est obtenu. Une exemplification a été réalisée avec les conditions optimisées et a permis d'obtenir des rendements allant de 54 à 100 %.

Figure 106 Préparation de *p*-cétoanilines par acylation de Friedel-Crafts de dérivés d'aniline

L'équipe de J. Xiao a montré le fort potentiel du triflate de cuivre (II) comme catalyseur pour réaliser la réaction d'acylation de Friedel-Crafts sur l'anisole en présence de chlorure de benzoyle comme le montre la Figure 107 [117]. L'originalité de la procédure est l'utilisation d'un liquide ionique tel que le [bmim][BF₄], comme solvant. Ce solvant permet d'obtenir des rendements quantitatifs, ce qui n'est pas le cas dans des solvants comme l'acétonitrile ou le dichloroéthane, où les rendements descendent respectivement à 64 et 73 %. Les liquides ioniques améliorent également la régiosélectivité en position *para*. L'inconvénient majeur de l'utilisation des liquides ioniques comme solvants est leur recyclage ainsi que celui du catalyseur.

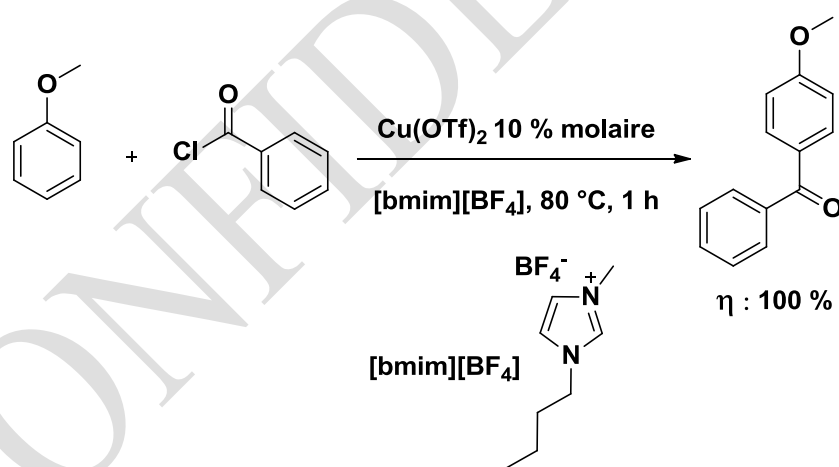


Figure 107 Acylation de l'anisole catalysée par le triflate de cuivre (II)

* * *

L'utilisation des superacides de Lewis permet de réaliser des acylations de Friedel-Crafts avec des quantités catalytiques et de très bons rendements et de bonnes régiosélectivités. Les dérivés de triflates et triflimidures métalliques sont utilisables dans de nombreux solvants comme par exemple l'eau, le nitrométhane ou encore les liquides ioniques.

* * *

A notre connaissance, les tosylates ou mésylates métalliques n'ont pas été décrits dans la bibliographie comme catalyseurs de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Il serait donc intéressant d'évaluer l'activité catalytique de ces sels métalliques sur cette réaction. En effet, ces catalyseurs pourraient remplacer les acides trifliques et triflimidiques souvent coûteux et difficiles à recycler. La catalyse en phase hétérogène et plus particulièrement l'utilisation de catalyseurs supportés sur polymères pourrait permettre un meilleur recyclage.

II.2. Catalyse de la réaction l'acylation en milieu hétérogène

Dans cette partie de l'étude bibliographique, nous nous sommes intéressés aux catalyseurs supportés et nous allons brièvement aborder trois aspects :

- L'utilisation de zéolites ou de Nafion
- L'utilisation de catalyseurs polymériques dans la réaction de Friedel-Crafts
- L'utilisation de catalyseurs polymériques dérivés d'acide sulfonique.

➤ *Zéolites ou de résines Nafion :*

De nombreuses réactions d'acylation de Friedel-Crafts en milieu hétérogène protique ont été décrites dans la bibliographie. G. Sartori et R. Maggi ont rapporté un grand nombre de ces réactions et de catalyseurs dans une revue de 2011 [100], qui montre les avantages et les limites de l'utilisation de catalyseurs comme les zéolites ou encore le Nafion.

Les zéolites ont été décrites comme étant de très bons catalyseurs de la réaction de Friedel-Crafts. L'inconvénient majeur de l'utilisation de ce type de catalyseur est que ce sont des matériaux poreux, rendant parfois difficile la récupération et la purification des produits d'acylation [100].

Les résines Nafion sont des produits dérivés d'acide sulfonique supportés sur des polymères perfluorés. Leur forte acidité pourrait en faire de bons catalyseurs, mais généralement la conversion en produit acylé reste faible, car les Nafion ont une très faible surface de contact [100].

Une autre alternative est de supporter des motifs protiques sur des polymères. En effet, l'utilisation de catalyseurs polymériques devrait permettre de faciliter le recyclage et la réutilisation de ces catalyseurs.

➤ *Catalyseurs supportés pour la réaction d'acylation:*

Un des polymères les plus étudiés dans ce domaine est le polystyrène, de par sa disponibilité, sa facilité d'utilisation et son faible prix.

En 2010, l'équipe de K. Parvanak-Boroujeni a utilisé un catalyseur supporté sur un polymère pour réaliser une réaction d'acylation de Friedel-Crafts [118]. Ce catalyseur est un dérivé du polystyrène réticulé avec du triflate d'aluminium (III) qui a été décrit en 2006 par cette même équipe [119]. L' $\text{Al}(\text{OTf})_3$ n'est pas fixé de façon ionique au polymère mais simplement adsorbé. Cela peut entraîner des problèmes lors du recyclage si le catalyseur est éliminé. Afin d'étudier l'efficacité catalytique du $\text{PS-Al}(\text{OTf})_3$, une réaction d'acylation du toluène par l'acide benzoïque a été réalisée comme le montre la Figure 108.

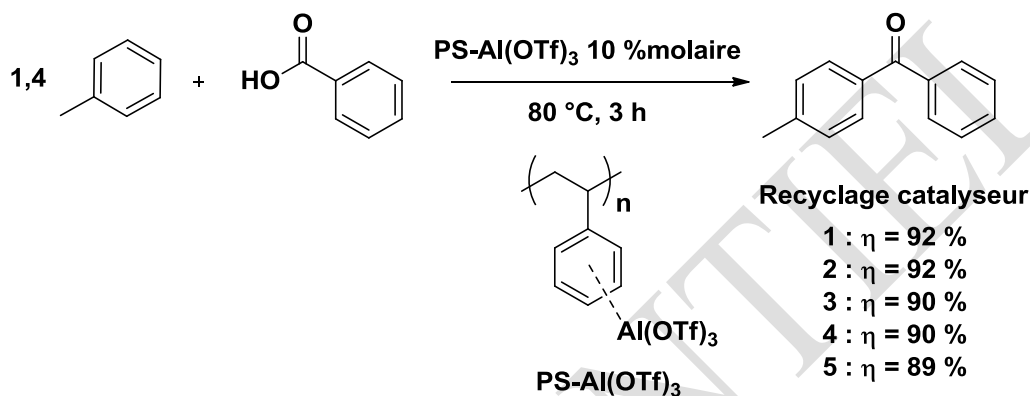


Figure 108 Acylation de Friedel-Crafts du toluène catalysée par le $\text{PS-Al}(\text{OTf})_3$

Cette réaction a été réalisée sans solvant en milieu hétérogène en utilisant 10 % molaire de $\text{PS-Al}(\text{OTf})_3$. Un grand nombre d'exemples ont été décrits avec différents substrats aromatiques et différents acides carboxyliques. Le recyclage du catalyseur a également été mis en évidence : le $\text{PS-Al}(\text{OTf})_3$ a été réutilisé sur cinq cycles catalytiques sans perte significative de rendement.

W. B. Yi et son équipe ont développé un nouveau catalyseur à partir de l'amberliste-21 [120]. Ce polymère, à base de polystyrène a été traité par du perfluoroctanesulfonate d'ytterbium pour former le catalyseur $\text{A-21-Yb}(\text{OPf})_3$ comme représenté dans la Figure 109.

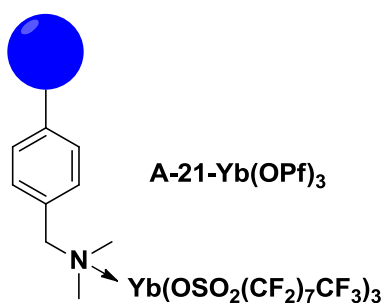


Figure 109 $\text{A-21-Yb}(\text{OPf})_3$

L'efficacité catalytique du A-21-Yb(OPf)₃ a été démontrée sur une réaction d'acylation entre l'anisole et l'anhydride benzoïque dans le chlorobenzène, comme illustrée dans la Figure 110. De très bons rendements en produits acylés ont été obtenus. L'étude de trois autres réactions telles que la nitration de groupement aromatique, la condensation d'aldol et l'estérification a été réalisée afin de valider l'activité catalytique de ce polymère. Le recyclage du catalyseur sur la réaction d'estérification a montré que le A-21-Yb(OPf)₃ était recyclable sur cinq cycles catalytiques.

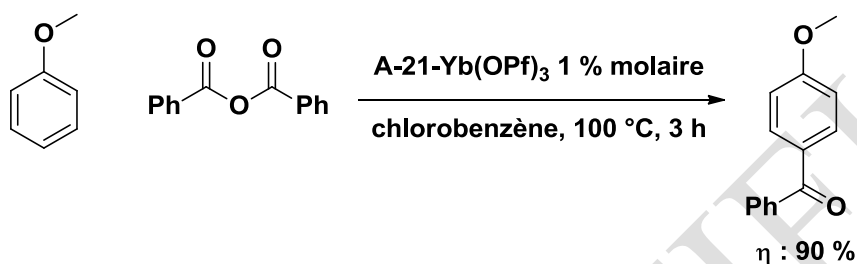


Figure 110 Acylation de Friedel-Crafts de l'anisole par le A-21-Yb(OPf)₃

Les catalyseurs à base de polystyrène fonctionnalisé sont répandus et pas seulement pour la réaction de Friedel-Crafts. En effet, ils peuvent être utilisés, entre autres, sur des réactions de type Biginelli [121] ou d'addition de Michael [122], en utilisant des dérivés d'imidazoline [121] (Figure 111).

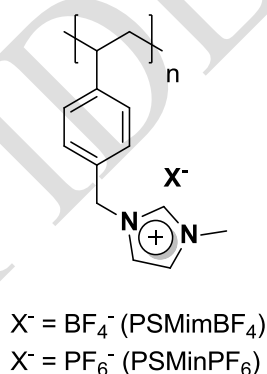


Figure 111 Sels d'imidazoline greffés sur du polystyrène

➤ *Sulfonates métalliques supportés sur polymères*

L'utilisation de sulfonates métalliques greffés sur des supports polymériques a été décrite en 2013. L'équipe de W. Vervoom a développé un polymère à base de sulfonate de polystyrène, fixé sur une surface de silice comme le montre la Figure 112 [123], dans le but de former des micro-canaux.

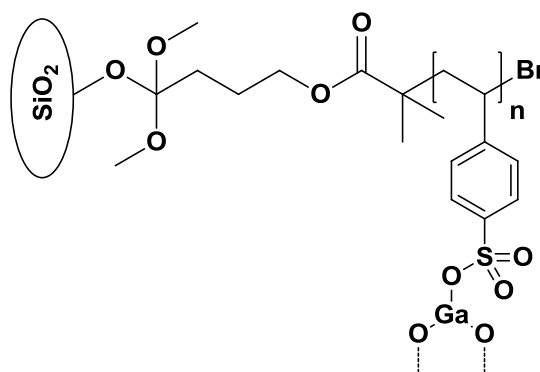


Figure 112 Gallium(III) supporté sur du sulfonate de polystyrène greffé sur silice

Afin d'évaluer l'activité catalytique de ces composés, la réaction de déshydratation d'oximes en nitriles a été examinée, comme le montre la Figure 113. Une bonne conversion et un rendement de 62 % ont été obtenus en 13 min. Pour atteindre des rendements comparables en produit de déshydratation dans une réaction effectuée dans un réacteur classique, environ 16 h de réaction ont été nécessaires. L'activité de ces micro-canaux semble donc efficace et peut être maintenue par réactivation périodique par du chlorure de gallium. La déshydratation de diverses oximes avec des conversions allant jusqu'à 95 % a été décrite.



Figure 113 Déshydratation d'oximes par du gallium(III) supporté sur polymère

* * *

De nombreux travaux ont été réalisés sur la préparation de catalyseurs supportés et sur l'étude de leurs efficacités catalytiques. Diverses réactions ont été étudiées comme les réactions de réduction, d'oxydation, d'addition ou encore de cycloisomérisation et ont été rapportées par K. D. Janda en 2001 [124]. Ces catalyseurs supportés sont généralement insolubles, ce qui facilite leur recyclage.

* * *

Dans la bibliographie, aucune réaction utilisant des dérivés de PEEK comme catalyseur n'a été décrite, à notre connaissance. D'autres sulfonates sur des supports polymériques ont tout de même été étudiés et ont montré de bonnes activités [123]. En revanche, avec des catalyseurs de type acides de Lewis supportés, la réaction de Friedel-Crafts n'a pas été décrite.

II.3. Méthodes de préparation d'acides de Lewis

Depuis le milieu des années 90, la préparation de superacides de Lewis est basée sur la dissolution en milieu aqueux de carbonates [125], d'oxydes [126] ou encore d'hydroxydes [127] métalliques avec des superacides de Brønsted tels que l'acide triflique et l'acide triflimidique (Figure 114). Cette méthode de préparation est efficace, mais présente un inconvénient majeur : la réaction se fait en milieu aqueux et par conséquent les sels obtenus sont sous la forme hydratée.

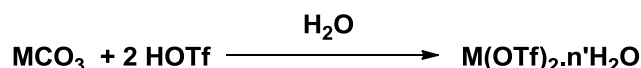


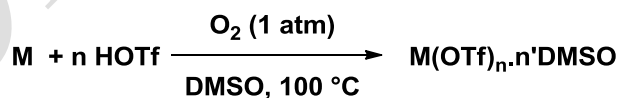
Figure 114 Préparation de triflates métalliques par réaction en milieu aqueux en présence de carbonates

Les sels métalliques dérivés d'acide *p*-toluènesulfonique et d'acide méthanesulfonique sont généralement préparés par cette méthode. De nombreux sels métalliques de ces deux acides ont été préparés, entre autres, les mésylates de La (III), Nd (III), Eu (III), Sm (III), Co (II), Cu (II) [128]. Ces sels peuvent être utilisés comme catalyseurs dans des réactions d'estérification par exemple [129]. Un inconvénient de cette méthode de préparation est que les sels sont difficiles à rendre anhydres, puisque les synthèses sont souvent réalisées dans l'eau.

Notre laboratoire s'est intéressé au développement de nouvelles méthodes de préparation de superacides de Lewis anhydres. Trois méthodes ont été développées : la voie oxydative, la voie électrochimique et la voie sonochimique.

➤ Voie oxydative

La méthode dite « voie oxydative » consiste en la dissolution de poudres métalliques en présence d'acide triflique dans le DMSO sous une atmosphère d'O₂ comme le montre la Figure 115 [96].



M : Cu, Sn, Bi, In, Fe, W, Al, Sm, Mg, Ca

Figure 115 Préparation de triflates métalliques par voie oxydative

Elle permet de préparer facilement de nombreux triflates de métaux avec des potentiels d'oxydo-réduction très variés, allant de métaux très réducteurs comme le calcium (- 2,87 V vs ESH) jusqu'à des métaux peu réducteurs comme le cuivre (+0,34 V vs ESH), avec des rendements quasi-quantitatifs. Cette méthode permet d'obtenir des sels non hydratés, mais solvatés. Elle peut aussi être appliquée à la préparation de triflimidures métalliques [96].

➤ Voie électrochimique

La préparation de triflates et triflimidures métalliques peut aussi être réalisée par voie électrochimique. C'est une méthode simple, douce et efficace [97]. Dans une cellule électrochimique à compartiment unique, sont placés une anode métallique, une cathode inerte en fibre de carbone ou en acier inoxydable ainsi qu'un superacide comme l'acide triflique ou l'acide triflimidique dans un solvant comme le DMF, le CH₃CN le CH₃NO₂ comme le montrent les équations électrochimiques de la Figure 116.

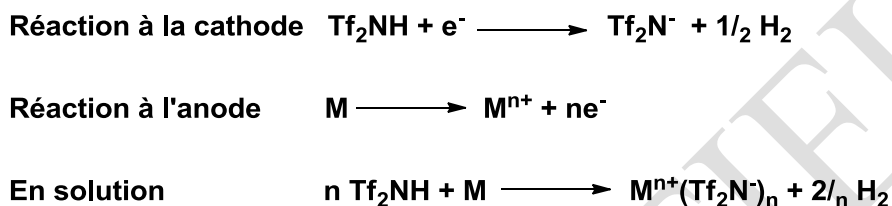


Figure 116 Equations électrochimiques de la réaction entre l'acide triflimidique et un métal zéro-valent

Un avantage de la voie électrochimique est que les préparations de ces catalyseurs se font à température ambiante de manière propre, le seul co-produit étant le dihydrogène. Cette méthode de préparation donne des rendements quasi-quantitatifs avec de nombreux métaux.

➤ Voie sonochimique

Le troisième procédé de synthèse d'acides de Lewis est la voie sonochimique. C'est une méthode d'activation d'un métal par ultrasons qui a été mise au point plus récemment au laboratoire [32,98]. Elle consiste à mettre en jeu un acide protique fort et une poudre métallique. Le milieu réactionnel est ensuite mis sous ultrasons comme le montre la Figure 117.



Figure 117 Préparation de superacides de Lewis par activation aux ultrasons

La méthode présente de nombreux avantages, comme la possibilité d'utilisation de nombreux solvants classiquement utilisés en synthèse organique. Elle permet surtout de préparer des sels métalliques de dérivés d'acides plus faibles que l'acide triflique. La réaction peut être réalisée avec des quantités stœchiométriques en formant un seul co-produit de réaction qui est le dihydrogène.

La préparation, ainsi que l'utilisation comme catalyseurs de type acides de Lewis ont été étudiées au sein de notre laboratoire pour une série de sels de bismuth (III) dérivés d'acides carboxyliques et de bis(sulfonyl)imides [98]. L'activité catalytique de divers catalyseurs a été analysée, par exemple, sur

une réaction d'alkylation intramoléculaire comme le montre la Figure 118 [98]. Les résultats obtenus ont montré que cette réaction était catalysée par les sels de bismuth (III) dérivés de superacides ($\text{Bi}(\text{OTf})_3$ et $\text{Bi}(\text{NTf}_2)_3$). En revanche, les sels d'acides carboxyliques plus faibles ou d'autres bis(sulfonyl)imides ne permettent pas de mener à bien la formation catalytique de la liaison C-C.

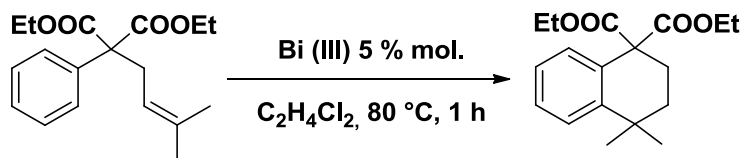


Figure 118 Alkylation intramoléculaire catalysée par des sels de bismuth (III)

L'utilisation de triflate ou de triflimidure de bismuth (III) donne des rendements quantitatifs en produit cyclisé dans les conditions décrites ci-dessus.

* * *

Nous nous sommes intéressés à la préparation et à l'étude de nouveaux catalyseurs métalliques anhydres, dérivés d'acides protiques comme l'acide *p*-toluènesulfonique et l'acide méthanesulfonique (Figure 119). Ces deux acides ont été choisis pour leur faible coût, leur disponibilité et surtout car ce sont des analogues des polymères portant des acides sulfoniques que nous avons préparé dans le premier chapitre. Des catalyseurs polymériques ou non ont été préparés et leur activité catalytique a été examinée.

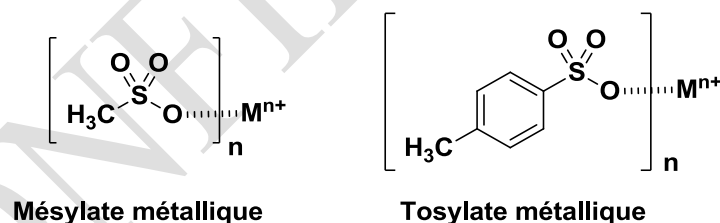


Figure 119 Structures de mésylates et tosylates métalliques

L'efficacité de ces catalyseurs a été évaluée sur la réaction d'acylation de Friedel-Crafts (Figure 120).

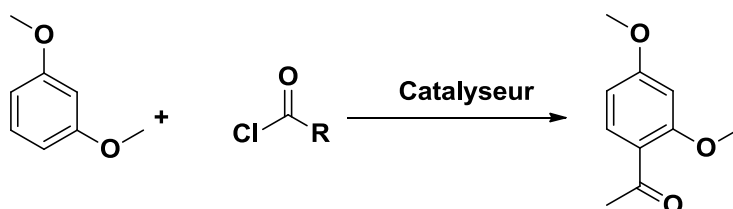


Figure 120 Réaction d'acylation de Friedel-Crafts

Dans un second temps, nous avons souhaité préparer de nouveaux catalyseurs polymériques contenant des fonctions acides de Brønsted ou de Lewis (Figure 121), en utilisant l'expérience acquise sur la sulfonation de polymères contenant des noyaux aromatiques. Nous avons ensuite étudié l'efficacité de ces deux types de catalyseurs supportés sur la même réaction de Friedel-Crafts (Figure 120). Une étude de recyclage, des catalyseurs polymériques les plus efficaces, a également été effectuée.



Figure 121 Représentation schématique de polymères supportant des acides de Brønsted et de Lewis

III. Résultats et discussions

La réaction d'acylation de Friedel-Crafts du 1,3-diméthoxybenzène par le chlorure d'acétyle a été choisie pour mettre en évidence l'activité catalytique des acides de Lewis préparés, comme l'illustre la Figure 122.

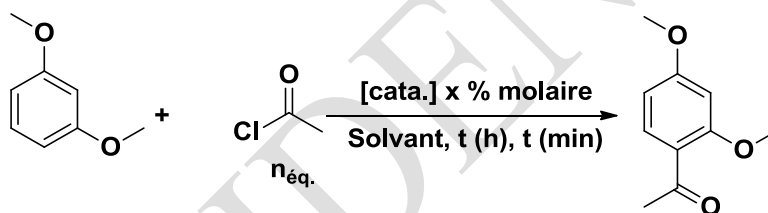


Figure 122 Schéma général de la réaction d'acylation du 1,3-diméthoxybenzène par le chlorure d'acétyle

Nous avons suivi le même protocole pour toutes les réactions d'acylation effectuées, afin de pouvoir comparer l'activité des différents catalyseurs entre eux.

Cette réaction présente plusieurs avantages pour la réalisation d'une étude de l'activité catalytique des divers catalyseurs. En effet, le composé de départ, ainsi que le produit de réaction, sont simples à analyser en chromatographie gazeuse. De plus, un seul co-produit se forme, du HCl, qui peut être éliminé par simple lavage/extraction.

Pour examiner l'activité catalytique, nous avons choisi de réaliser des suivis cinétiques par chromatographie gazeuse, en présence d'un témoin interne. Cette méthode permet de comparer l'avancement des réactions et donc de conclure sur l'efficacité catalytique des différents acides de Lewis.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la catalyse par des acides de Brønsted en milieu homogène. Puis nous avons réalisé la préparation ainsi que l'étude de l'activité catalytique d'acides de Lewis dérivés d'acide méthanesulfonique et d'acide *p*-toluènesulfonique.

Dans un second temps, nous avons étudié la catalyse en milieu hétérogène. Pour cela, nous avons préparé de nouveaux catalyseurs contenant des fonctions acides sulfoniques et des fonctions sulfonates métalliques supportées sur polymères. L'efficacité catalytique ainsi que le recyclage de ces polymères ont été évalués sur la même acylation de Friedel-Crafts.

III.1. Catalyse en phase homogène

III.1.1. Catalyse de la réaction de Friedel-Crafts par des acides de Brønsted

Différents acides de Brønsted ont été utilisés pour l'acylation, comme le montrent la Figure 123 et la Figure 124.

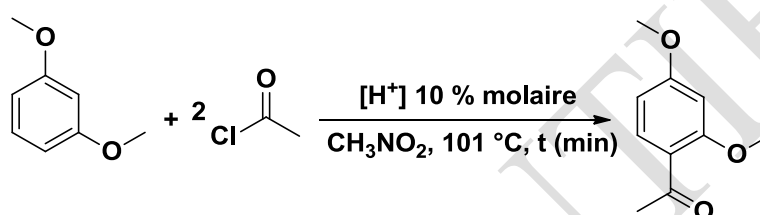


Figure 123 Schéma réactionnel de l'acylation de Friedel-Crafts catalysée par différents acides de Brønsted

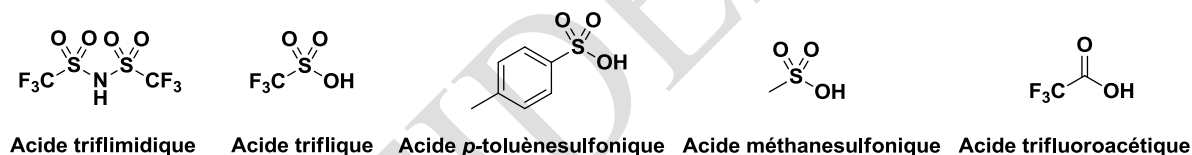


Figure 124 Structures des acides utilisés comme catalyseur de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts

Ces acides ont été choisis pour leur différente acidité [130] (Figure 125), afin de pouvoir déterminer l'influence du pKa sur les vitesses de réaction.

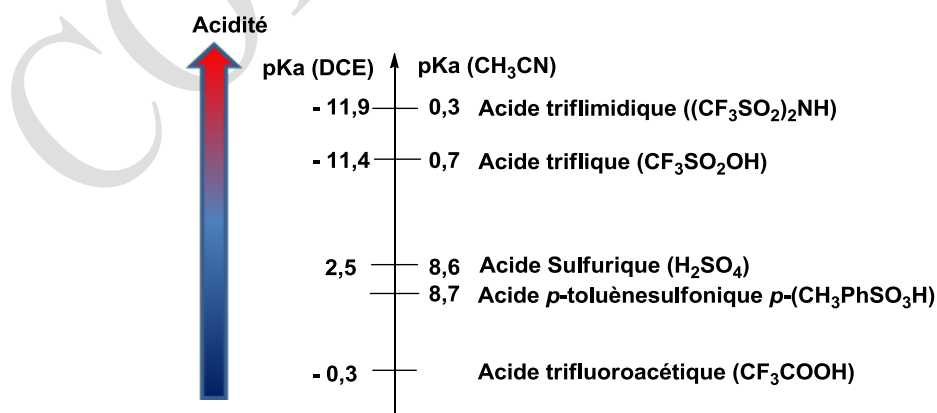


Figure 125 Echelle de pKa dans le 1,2-dichloroéthane (DCE) et dans l'acétonitrile (CH₃CN) [130]

On peut donc en déduire que le Tf₂NH et le TfOH sont les acides les plus forts et que le CF₃COOH est le plus faible. De plus, l'acidité du H₂SO₄ et du TsOH sont comparables. Les acidités de l'acide méthanesulfonique dans ces deux solvants n'ont pas été décrites ses conditions de mesure. Mais on peut estimer que son acidité sera peu différente de celle du TsOH.

Ces différents acides ont été utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'acylation. Ces cinq acides utilisés sont solubles dans le nitrométhane et la réaction se déroule en milieu homogène. Les cinétiques de réaction sont rapportées dans la Figure 126.

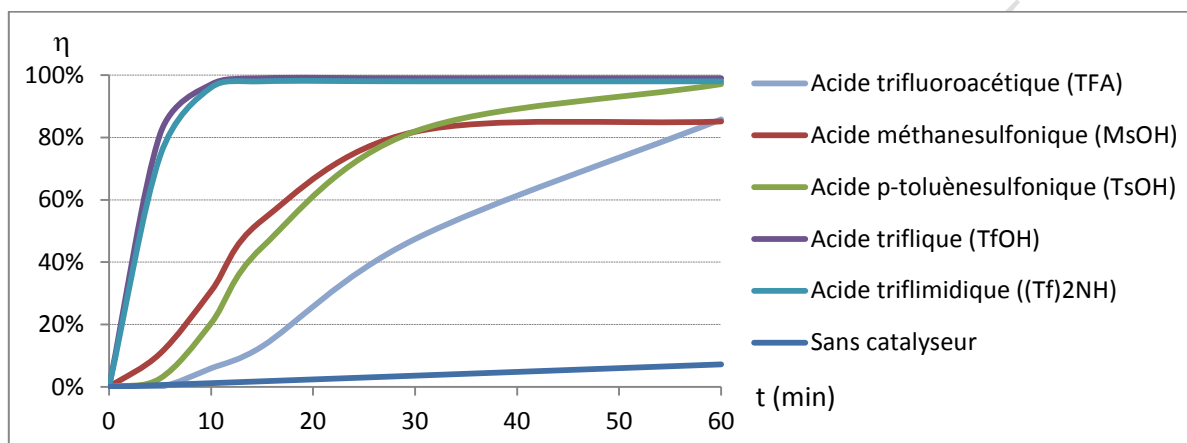


Figure 126 Suivi cinétique de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts catalysée par différents acides de Brønsted à 10% molaire

On peut constater que sans catalyseur la réaction entre les deux substrats est très lente. Après 1 h de réaction à reflux, moins de 5 % de rendement en produit d'acylation a été obtenu. L'utilisation d'acides très forts comme l'acide triflimidique ou l'acide triflique a permis d'obtenir des rendements quantitatifs en produit acylé en moins de 10 minutes. La manipulation de ces acides reste délicate, car ce sont des composés fumants au contact de l'air, irritants et très hygroscopiques. L'utilisation d'acides moins forts tels que l'acide *p*-toluènesulfonique et l'acide méthanesulfonique permet d'obtenir des rendements supérieurs à 80 % en produit de réaction en moins de 1 h. Enfin, la vitesse de réaction, lorsque l'on utilise l'acide trifluoroacétique comme catalyseur, est la plus lente. Toutes ces observations sont en accord avec l'échelle de pKa décrite dans la Figure 125.

* * *

Plus l'acidité de Brønsted est forte et plus la réaction est rapide. La manipulation des deux acides les plus forts est difficile tandis que l'utilisation d'acides plus faibles est plus simple mais offre des vitesses de réaction plus lentes.

III.1.2. Préparation des acides de Lewis par voie sonochimique

Des acides de Lewis dérivés de l'acide *p*-toluènesulfonique et de l'acide méthanesulfonique ont été préparés afin de comparer l'efficacité de des sels métalliques par rapport aux acides protiques.

Pour la préparation des sels métalliques anhydres, nous avons choisi la voie sonochimique. Ce procédé consiste à une activation par ultrasons d'un métal en présence d'un acide de Brønsted. Cette méthode a été choisie pour deux raisons principales :

- De nombreux solvants peuvent être utilisés, ce qui permet d'obtenir des sels métalliques anhydres [131]
- Une grande gamme de métaux peut être activée par ultrasons [99].

Le nitrométhane a été choisi comme solvant de réaction car c'est un solvant très peu coordonnant [131], ce qui permet d'obtenir des sels métalliques peu solvatés. De plus, le nitrométhane a une température d'ébullition de 101 °C, ce qui permet de limiter l'évaporation du solvant durant le traitement aux ultrasons.

Nous nous sommes intéressés à divers métaux. Les métaux ont été choisis sur trois critères : leurs faibles coûts, leurs disponibilités et aussi avec des potentiels d'oxydoréduction variés (Figure 127) [132]. Des sels d'indium (III), de bismuth (III), de cuivre (II), de zinc (II), de gallium (III), de scandium (III), d'étain (IV) et d'aluminium (III) ont aussi été préparés.

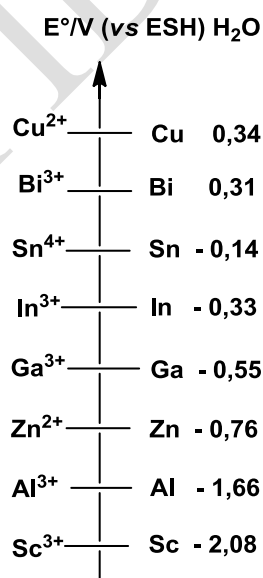


Figure 127 Potentiel d'oxydo-réduction en solution aqueuse

Pour la synthèse des acides de Lewis dérivés de l'acide *p*-toluènesulfonique et de l'acide méthanesulfonique, nous avons suivi le schéma réactionnel décrit dans la Figure 128.

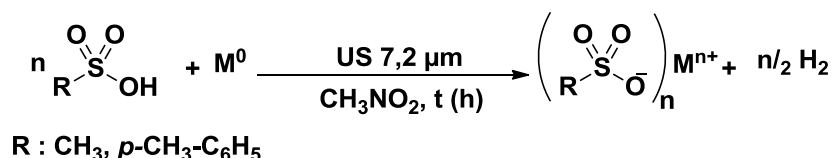


Figure 128 Préparation d'acides de Lewis par voie sonochimique

Les résultats obtenus pour la préparation de ces sels métalliques sont rapportés dans le Tableau 15.

Tableau 15 Préparation d'acides de Lewis dérivés d'acide *p*-toluènesulfonique et d'acide méthanesulfonique par voie sonochimique

Entrée	R	M ⁿ⁺	t (h)	η (%)
1	<i>p</i> -CH ₃ Ph-	In ³⁺	1,5	Quant.
2	<i>p</i> -CH ₃ Ph-	Bi ³⁺	3	92
3	<i>p</i> -CH ₃ Ph-	Cu ²⁺	11,5	Quant.
4	<i>p</i> -CH ₃ Ph-	Zn ²⁺	9	92
5	<i>p</i> -CH ₃ Ph-	Ga ³⁺	5	85
6	CH ₃ -	In ³⁺	1,5	Quant.
7	CH ₃ -	Bi ³⁺	3,5	84
8	CH ₃ -	Sc ³⁺	40	71
9	CH ₃ -	Zn ²⁺	4	30
10	CH ₃ -	Sn ⁴⁺	16	31
11	CH ₃ -	Al ³⁺	12	31

Tous les sels obtenus, aussi bien les tosylates que les mésylates métalliques, ne contiennent pas de nitrométhane coordonné. Ces différents sels ont été caractérisés par RMN du ¹H et du ¹³C, ainsi que par infrarouge. Le traitement de la réaction a été réalisé par simple filtration et par lavage du sel obtenu par du nitrométhane.

Les entrées 1-5 rapportent les résultats obtenus avec l'acide *p*-toluènesulfonique. Des rendements supérieurs à 85 % ont été obtenus. Pour les sels d'indium (III) et de cuivre (II) des rendements quantitatifs ont été observés. Les temps de préparation des tosylates métalliques sont compris entre 1 h 30 à 11 h 30. Ces temps de réaction ne sont pas corrélés directement avec les potentiels d'oxydo-réduction. En effet, on aurait pu s'attendre à ce que les métaux les plus réducteurs, en l'occurrence, le zinc et le gallium, réagissent le plus rapidement. Les temps de réaction les plus courts ont été obtenus pour l'indium et le bismuth. On peut envisager que la nature physique du métal joue également un rôle important. En effet, le cuivre, le zinc et le gallium étaient sous forme de billes dures, tandis que l'indium et le bismuth se présentent respectivement sous la forme d'une bille molle et d'une poudre. La surface de contact, plus importante, pour ces deux derniers métaux peut expliquer les temps de réaction plus courts observés.

Les entrées 6-11 rapportent les résultats obtenus avec l'acide méthanesulfonique. Pour les sels de mésylate d'indium (III) et de bismuth (III), les mêmes résultats que ceux que nous avons obtenus avec

l'acide *p*-toluènesulfonique ont été observés, aussi bien au niveau du temps de réaction que du rendement. En revanche, le sel de zinc (II) a été obtenu avec un rendement de 30 %, rendement plus faible que celui observé avec l'acide *p*-toluènesulfonique notamment car la réaction a été stoppée au bout de 4 h. Les autres métaux comme l'étain, le scandium et l'aluminium donnent des rendements plus faibles. En effet, pour obtenir 71 % de rendement en mésylate de scandium (IV), il faut un traitement aux ultrasons pendant 40 h. Le mésylate d'étain (IV) et le mésylate d'aluminium (III) ont été obtenus avec des rendements d'environ 30 % avec des temps de réaction respectivement de 12 h et 16 h.

Un sel de trifluoroacétate d'indium (III) a pu également être préparé par voie sonochimique comme le montre la Figure 129.

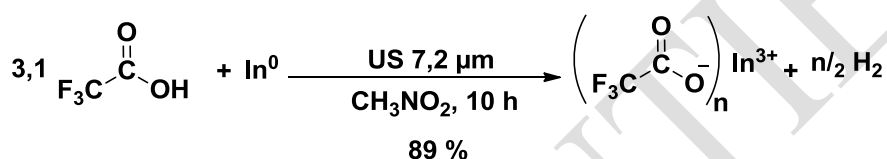


Figure 129 Préparation d'acétate d'indium (III) par voie sonochimique

Après 10 h de réaction sous activation par ultrasons un rendement de 89 % a été obtenu. Ce temps de réaction est plus long que pour la préparation de tosylates ou mésylates métallique et cela peut s'expliquer par la plus faible acidité de l'acide trifluoroacétique.

* * *

La préparation par voie sonochimique de tosylates métalliques donne globalement de meilleurs rendements que celle des mésylates correspondant. De plus, les métaux ayant une grande surface de contact permettent d'augmenter les vitesses de réaction.

V.1.1. Catalyse de la réaction de Friedel-Crafts par des acides de Lewis

Le schéma général de la réaction étudiée est décrit dans la Figure 130.

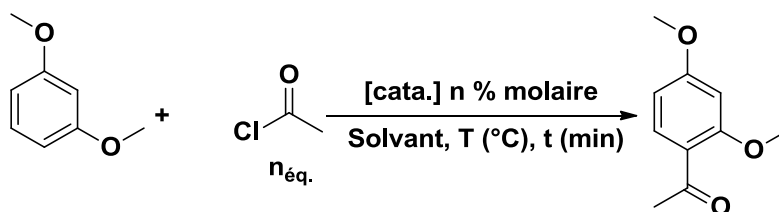


Figure 130 Schéma réactionnel général de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts

La Figure 131 représente l'étude cinétique de la réaction de Friedel-Crafts à 101 °C dans du nitrométhane, catalysée par différents sels d'indium (III).

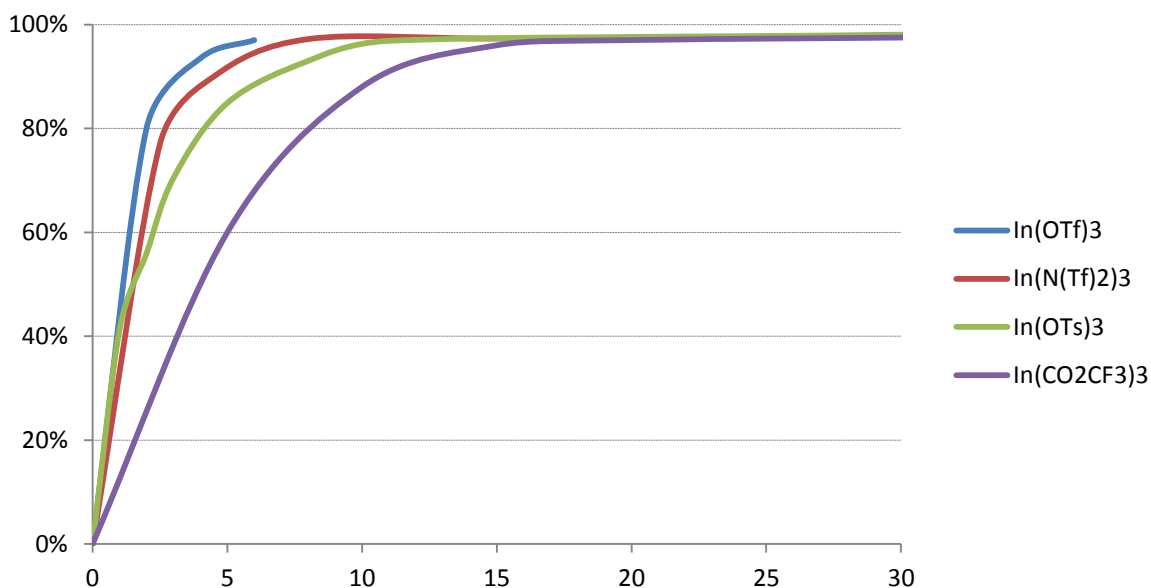


Figure 131 Acylation de Friedel-Crafts du 1,3-diméthoxybenzène par différents sels d'indium (III)

Pour les quatre sels testés, le trifluoroacétate d'indium (III) ($\text{In}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_3$) montre la vitesse de réaction la plus lente, il faut attendre 11 min pour atteindre 90 % de rendement. Après 7 min de réaction, le rendement en produit acylé est de 90 % lors de l'utilisation de tosylate d'indium (III) comme catalyseur. Ce rendement de 90 % est atteint après 2 min et 4 min respectivement pour les sels de triflate et de triflimidure.

L'acylation du 1,3-diméthoxybenzène par le chlorure d'acétyle a été réalisée afin d'évaluer l'efficacité catalytique de ces catalyseurs dérivés de l'acide *p*-toluènesulfonique et de l'acide méthanesulfonique. Tout d'abord, une mise au point des conditions expérimentales a été effectuée en faisant varier la nature du solvant, la température, le nombre d'équivalents en chlorure d'acide, ainsi que le pourcentage molaire en catalyseur.

➤ Influence du solvant

La réaction d'acylation entre le chlorure d'acétyle et le 1,3-diméthoxybenzène catalysée par 10 % molaire de tosylate d'indium a été effectuée avec différents solvants à reflux. L'influence de quatre solvants a été étudiée ; le dichlorométhane, le dichloroéthane, l'acétonitrile et le nitrométhane. Les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure 132.

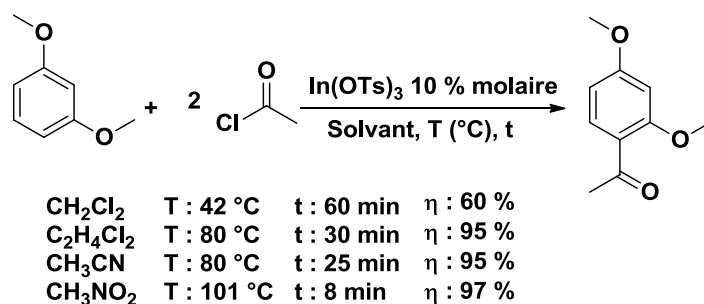


Figure 132 Influence du solvant dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts en présence de 10 % molaire de tosylate d'indium (III)

Un rendement de 97 % en produit acylé a été obtenu au reflux du nitrométhane après 8 min de réaction. Lors de l'utilisation d'acétonitrile et de dichloroéthane au reflux, des rendements et des temps de réaction comparables ont été observés. Un temps de 1 h a tout de même été noté pour la réaction à reflux du dichloroéthane. La température joue un rôle dans cette réaction, en effet, le dichlorométhane et le dichloroéthane ont des polarités proches et à température plus élevée, la vitesse de réaction ainsi que le rendement sont plus importants.

* * *

Nous avons retenu le nitrométhane, car les meilleurs rendements ainsi que les temps de réaction les plus lents ont été obtenus avec ce solvant.

➤ Influence de la température

L'influence de la température a été examinée dans le nitrométhane en utilisant comme catalyseur le tosylate de bismuth (III) à 10 % molaire. La réaction d'acylation a été réalisée à trois températures différentes et les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure 133.

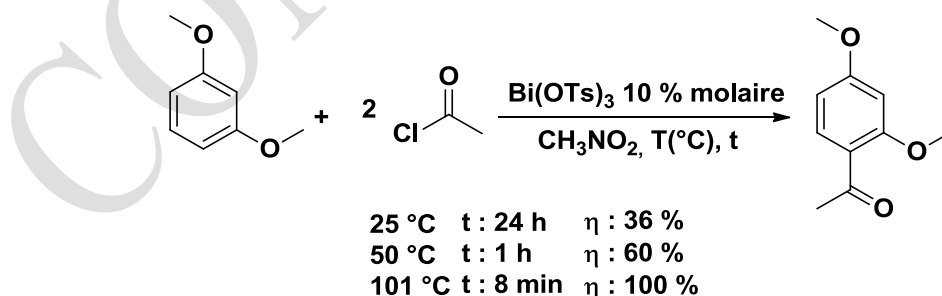


Figure 133 Influence de la température dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts en présence de 10 % molaire de tosylate de bismuth (III)

A 25 °C, la réaction d'acylation du 1,3-diméthoxybenzène est très lente. En effet, après 24 h, seulement 36 % de rendement en produit d'acylation a été obtenu. Un rendement de 60 % en produit

de réaction a été obtenu à 50 °C en 1 h. En revanche, la réaction à reflux du nitrométhane conduit à un rendement quantitatif en produit acylé en 8 minutes.

➤ Influence du nombre d'équivalents d'agent d'acylation

L'influence du nombre d'équivalents de chlorure d'acide a été étudiée dans le nitrométhane à reflux en utilisant comme catalyseur le tosylate d'indium (III) à 10 % molaire. La réaction a été réalisée avec 1 ou 2 équivalents de chlorure d'acétyle et les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure 134.

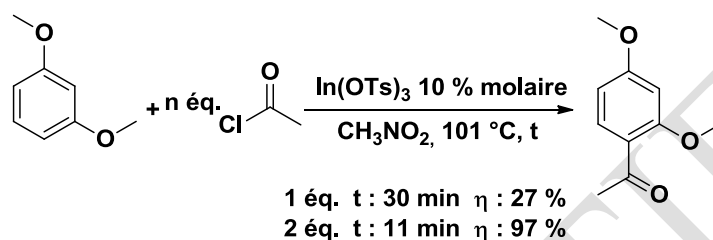


Figure 134 Influence du nombre d'équivalents en chlorure d'acide dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts en présence de 10% molaire de tosylate d'indium (III)

L'utilisation d'un équivalent de chlorure d'acétyle a permis d'obtenir un rendement de 27 % en produit acylé après 30 min de réaction. Par contre, en se servant de deux équivalents d'agent d'acylation, la vitesse et le rendement d'acylation sont considérablement augmentés. En effet, après seulement 11 minutes, un rendement de 97 % de rendement été obtenu.

Pour la suite de l'étude, deux équivalents de chlorure d'acide seront systématiquement utilisés.

➤ Influence de la nature de l'anion de l'acide de Lewis

Une étude de l'influence de la nature de l'anion de l'acide de Lewis a été réalisée en présence de tosylates et de mésylates d'indium (III) et de bismuth (III). Les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure 135.

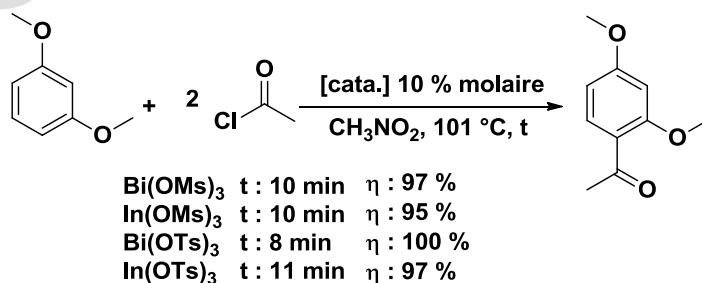


Figure 135 Influence de l'anion de l'acide de Lewis dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts

Pour les quatre sels des rendements et des temps de réaction proches ont été obtenus.



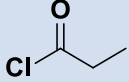
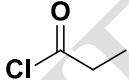
* * *

Pour la suite de l'étude nous nous sommes concentrés sur les dérivés de tosylates car leurs préparations donnent de meilleurs résultats (Tableau 15) et également car leurs structures sont proches des polymères étudiés.

➤ *Influence du pourcentage molaire en catalyseur*

Pour l'étude de l'impact du pourcentage molaire en catalyseur sur la réaction d'acylation, du tosylate d'indium (III) à 1 et 10 % molaire a été utilisé. La réaction a été réalisée avec deux équivalents d'agent d'acylation, le chlorure d'acétyle ainsi que le chlorure de propionyle, en présence de 1,3-diméthoxybenzène dans le nitrométhane à reflux. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 16.

Tableau 16 Influence du pourcentage molaire en catalyseur dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts en présence de tosylate d'indium (III)

Entrée	Agent d'acylation	x % molaire In(OTs) ₃	Temps	η (%)
1		1	2 h	100
2		10	11 min	97
3		1	30 min	95
4		10	15 min	98

Avec l'ajout de 1 % molaire de tosylate d'indium (III) (entrée 1), un rendement quantitatif a été observé après 2 h de réaction. Avec 10 % molaire en tosylate d'indium (III) (entrée 2), la réaction est nettement plus rapide, un rendement de 97 % a été obtenu après seulement 11 min.

L'utilisation de chlorure de propionyle (entrées 3 et 4) a permis d'obtenir des rendements supérieurs à 95 %. La réaction avec 1 % de tosylate d'indium (III) s'effectue plus rapidement avec le chlorure de propionyle qu'avec le chlorure d'acétyle.

➤ *Influence du cation métallique*

L'étude de l'influence du cation métallique de l'acide de Lewis a été réalisée pour les tosylates métalliques à 1 et 10 % molaire. Différents sels métalliques ont été étudiés et les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure 136 et la Figure 137, qui représentent respectivement les cinétiques de réaction de chacun des acides de Lewis à 1 % molaire et 10 % molaire.

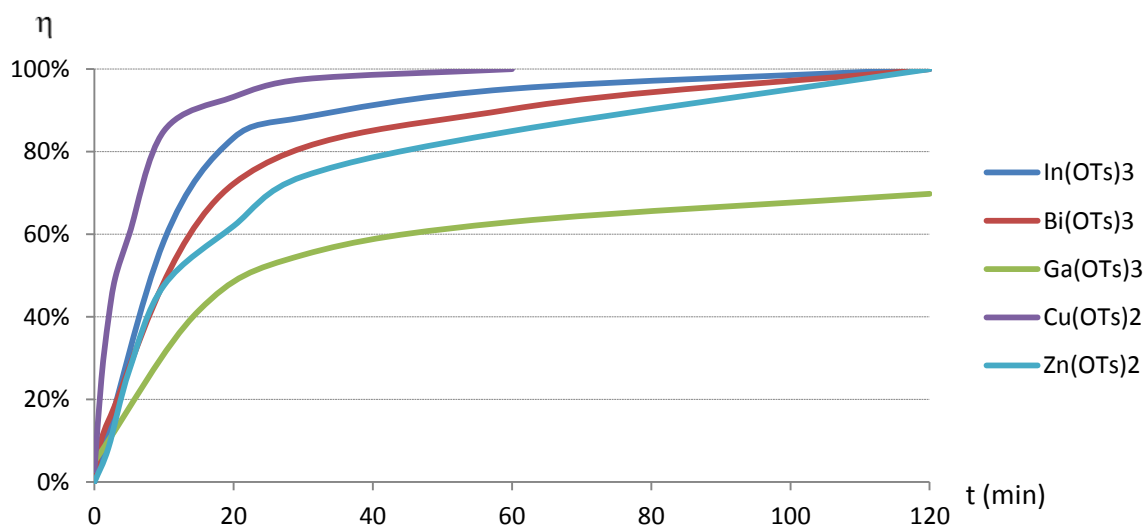


Figure 136 Influence du tosylate métallique sur réaction d'acylation du 1,3-diméthoxybenzène : suivi cinétique en présence d'un 1 % molaire de catalyseur

Ces cinétiques de la Figure 136 montrent que tous les tosylates métalliques permettent d'obtenir des rendements quantitatifs sauf pour le sel de gallium (III) qui montre une vitesse de réaction plus faible que les quatre autres sels (In (III), Bi (III), Cu (II), et Zn (II)). La vitesse de réaction la plus élevée a été observée pour le sel de cuivre (II). En effet, après une heure de réaction un rendement quantitatif a été obtenu. Les tosylates d'indium (III) et de bismuth (III) permettent d'obtenir des rendements supérieurs à 90 % après une heure de réaction.

Une étude comparable a été menée en augmentant la quantité de tosylate métallique à 10 % molaire. La Figure 137 présente les résultats obtenus.

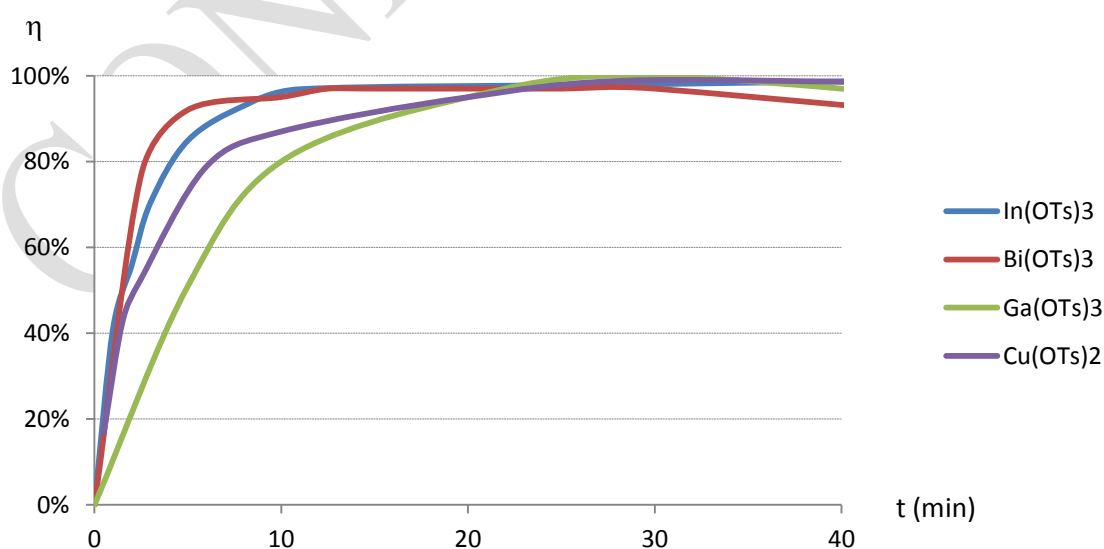


Figure 137 Influence du métal de l'acide de Lewis dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts : suivi cinétique en utilisant 10% molaire en catalyseur

Ces cinétiques montrent que les tosylates de cuivre (II) et de gallium (III) donnent les vitesses de réaction plus faibles que les tosylates de bismuth (III) et d'indium (III). Après 30 minutes de réaction les rendements sont quasi quantitatifs pour les quatre sels.

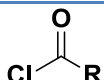
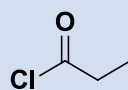
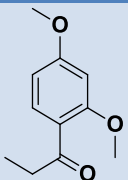
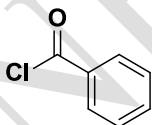
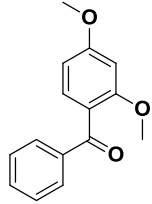
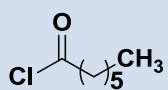
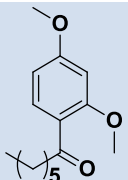
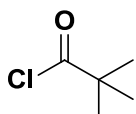
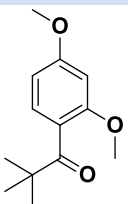
* * *

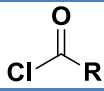
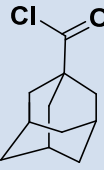
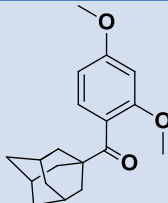
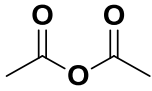
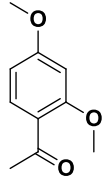
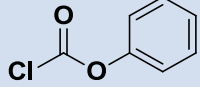
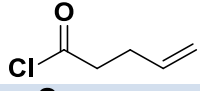
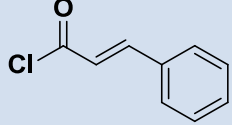
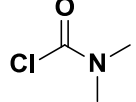
Le suivis cinétiques montrent que trois sels semblent être prometteurs, pour la suite de l'étude, les tosylates de cuivre (II), de bismuth (III) et d'indium (III). Le sel d'indium (III) a été choisi pour poursuivre l'étude car sa préparation est la plus simple à réaliser.

➤ *Extension de la méthode*

Les conditions expérimentales mises au point pour la réaction d'acylation du 1,3-diméthoxybenzène ont été appliquées en faisant varier l'agent d'acylation et les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 17.

Tableau 17 Réaction de Friedel-Crafts avec différents agents d'acylation en présence de 10 % molaire de tosylate d'indium (III)

Entrée		t (min)	Produit	η (%)
1		15		98
2		120		70
3		60		90
4		120		85

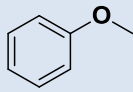
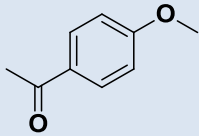
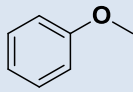
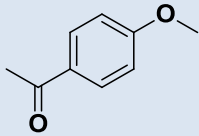
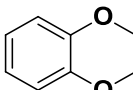
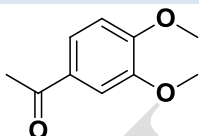
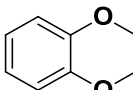
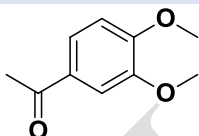
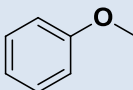
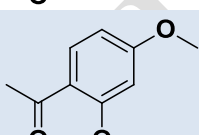
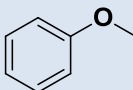
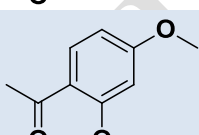
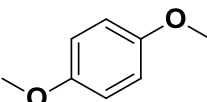
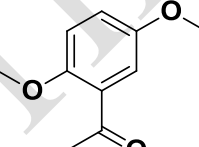
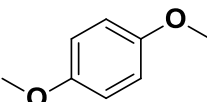
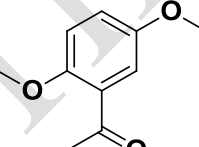
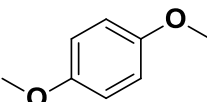
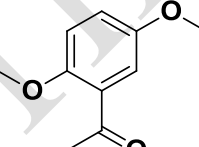
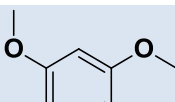
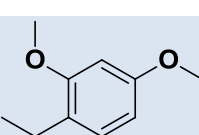
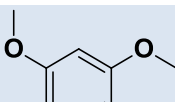
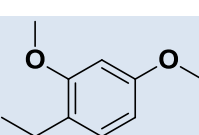
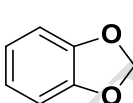
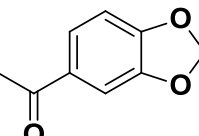
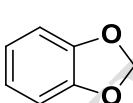
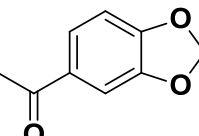
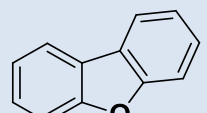
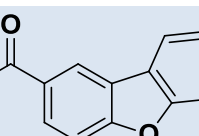
Entrée		t (min)	Produit	η (%)
5		20		75
6		180		63
7		120	/	/
8		120	/	/
9		120	/	/
10		120	/	/

Les résultats rapportés dans le tableau ci-dessus permettent de montrer que les conditions expérimentales optimisées sont applicables à différents chlorures d'acides. En effet, l'utilisation d'agents d'acylation contenant un groupement propionyle (entrée 1), aromatique (entrée 2), aliphatique (entrée 3) ou *t*-butyle (entrée 4) donne des rendements allant de 70 à 98 % pour des temps de réaction compris entre 1 h et 2 h. La réaction avec le chlorure d'adamantyle (entrée 5) conduit à un rendement de 75 % en produit d'acylation après 20 min. Lors de l'utilisation d'anhydride acétique (entrée 6) la réaction est plus lente, après 3 h à reflux un rendement de 63 % à être obtenu.

Malheureusement, aucune réaction n'a été observée avec les quatre agents d'acylation utilisés : le chloroformiate (entrée 7), les chlorures d'acides insaturés (entrée 8 et 9) ou encore le chlorure de carbamoyle (entrée 10), après 24 h de réaction.

L'acylation de différents dérivés aromatiques par deux équivalents d'agent d'acylation a été réalisée. La réaction a été effectuée à reflux du nitrométhane en utilisant comme catalyseur le tosylate d'indium (III) et les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 18.

Tableau 18 Réaction d'acylation par le chlorure d'acétyle avec différents diméthoxybenzènes en présence de tosylate d'indium (III)

Entrée	Substrat	x % molaire	T	Produit	η (%)
1		1	16 h		12
2		10	1 h		100
3		1	3 h		9
4		10	1 h		100
5		1	2 h		100
6		10	11 min		97
7		1	4,5 h		/
8		10	17 h		9
9*		10	4 h		/
10		1	2 h		76
11		10	2 h		82
12		1	18 h		/
13		10	2,5 h		94
14		10	1 h		21

* Chlorure d'acétyle est utilisé en tant que solvant.

Un rendement quantitatif a été obtenu lors de la réaction entre le chlorure d'acétyle et l'anisole après une heure en utilisant 10 % molaire de catalyseur (entrée 2). En revanche, l'utilisation de 1 % molaire de catalyseur diminue considérablement la vitesse de réaction (entrée 1), en effet, après 16 h de réaction, seulement 12 % en produit acylés a été observé.

L'acylation du 1,2-diméthoxybenzène par le chlorure d'acétyle en présence de 10 % molaire de tosylate d'indium (III) a permis d'obtenir un rendement quantitatif en produit acylé après 1 h de réaction (entrée 4). En se servant de 1 % molaire de catalyseur pour réaliser cette réaction (entrée 3), après 3 h de réaction, seulement 9 % de rendement en dérivé acylé a été obtenu. En comparant, ces

résultats avec ceux obtenus avec le 1,3-diméthoxybenzène (entrées 5 et 6), on peut voir que la vitesse de réaction est plus faible avec le 1,2-diméthoxybenzène.

En revanche, l'acylation du 1,4-diméthoxybenzène n'a pas été observée lorsque 1 % molaire de catalyseur a été utilisé (entrée 7). En se servant de 10 % molaire de tosylate d'indium (III), un rendement de 9 % en produit acylé a été observé en 17 h de réaction (entrée 8). L'utilisation du chlorure d'acétyle comme solvant (entrée 9) en présence de 10 % molaire de catalyseur n'a pas permis d'augmenter le rendement de réaction, après 4 h, aucun produit d'acylation n'a été observé.

La réaction mettant en jeu le 1,3,5-diméthoxybenzène et le chlorure d'acétyle a donné des rendements en produit d'acylation respectivement de 76 % et 82 % en utilisant 1 % molaire (entrée 10) et 10 % molaire (entrée 11) de tosylate d'indium (III). On aurait pu s'attendre à augmenter considérablement la vitesse de réaction, car la position 2 est activée par les trois groupements méthoxy. Ce résultat peut probablement être expliqué par l'encombrement stérique du 1,3,5-diméthoxybenzène.

Le 1,3 benzodioxole (entrée 12 et 13) peut être comparé au 1,2-diméthoxybenzène en termes de réactivité et les résultats observés sont sensiblement identiques à ceux obtenus avec ce substrat. En effet, lorsque 1 % molaire de catalyseur est utilisé, la vitesse de réaction est très faible, aucun produit d'acylation n'a été observé. L'utilisation de 10 % molaire de tosylate d'indium (III) permet d'obtenir un rendement de 94 % en produit acylé en 2 h 30 de réaction.

Un rendement de 21 % après 1 h de réaction lors de l'acylation du dibenzofurane (entrée 14) avec le chlorure d'acétyle a été obtenu.

* * *

La réaction d'acylation de Friedel-Crafts est réalisable sur des substrats aromatiques activés en utilisant 10 % molaire de tosylate d'indium (III). Ce catalyseur n'est pas suffisamment efficace pour des substrats aromatiques peu activés comme le 1,4-diméthoxybenzène ou encore le dibenzofurane.

III.2. Catalyse supportée sur polymères

III.2.1. Préparation de nouveaux acides de Brønsted supportés sur polymères

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la fonctionnalisation de trois polymères, le PEEK, le PEES, le PES par une fonction acide sulfonique a été réalisée. Nous avons utilisé, ce savoir-faire pour aborder l'application comme catalyseurs polymériques.

La préparation du SPEEK-OH, SPEES-OH et SPES-OH a été réalisée en deux étapes respectivement à partir du PEEK, du PEES et du PES en passant par un intermédiaire chlorosulfoné qui a ensuite été

hydrolysé. Nous nous sommes aussi attelés à la préparation de polystyrène sulfoné, afin d'évaluer son activité catalytique. Nous avons donc mis au point une synthèse en milieu non aqueux comme le montre la Figure 138, en nous inspirant des conditions mises au point pour les PAE.

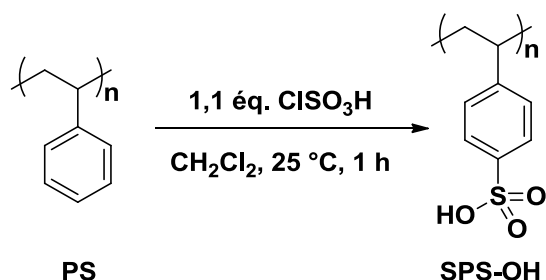


Figure 138 Préparation de SPS-OH

Le PS que nous avons utilisé est un composé avec un nombre de motifs d'environ 330 (Sigma-Aldrich). Il se présente sous la forme de granules marron clair translucide solubles dans le tétrahydrofurane et de dichlorométhane. La réaction pouvant donc être réalisée en milieu homogène, nous avons choisi de réaliser la sulfonation du PS avec une quantité stœchiométrique d'acide chlorosulfonique. Le polymère portant une fonction acide sulfonique précipite, ce qui facilite le traitement. En effet, par simple filtration et lavage au dichlorométhane, une poudre jaune est obtenue avec un rendement massique de 100 %.

V.1.2. Etude de l'activité catalytique des acides de Brønsted supportés

L'acidité de ces quatre polymères est comparable à l'acidité de l'acide *p*-toluènesulfonique (Figure 139)

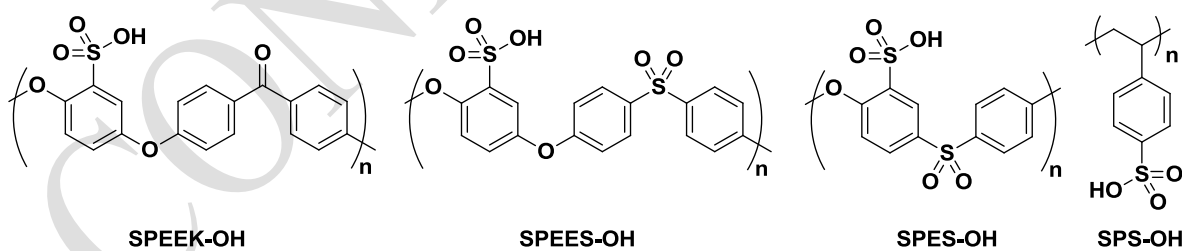


Figure 139 Acides de Brønsted supportés sur des polymères aromatiques

L'évaluation de l'activité catalytique de ces quatre polymères a été effectuée comme précédemment sur la réaction d'acylation de Friedel-Crafts du 1,3-diméthoxybenzène par le chlorure d'acétyle, selon le schéma réactionnel décrit dans la Figure 140.

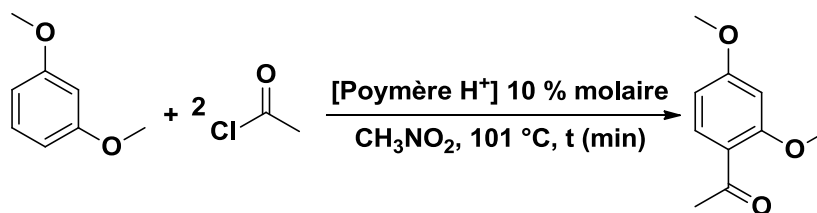


Figure 140 Acylation de Friedel-Crafts catalysée par des acides de Brønsted supportés

Le pourcentage molaire est calculé en nombre de mol par rapport au motif monomère.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 141. La cinétique obtenue précédemment avec l'acide *p*-toluènesulfonique a été ajoutée à titre de comparaison.

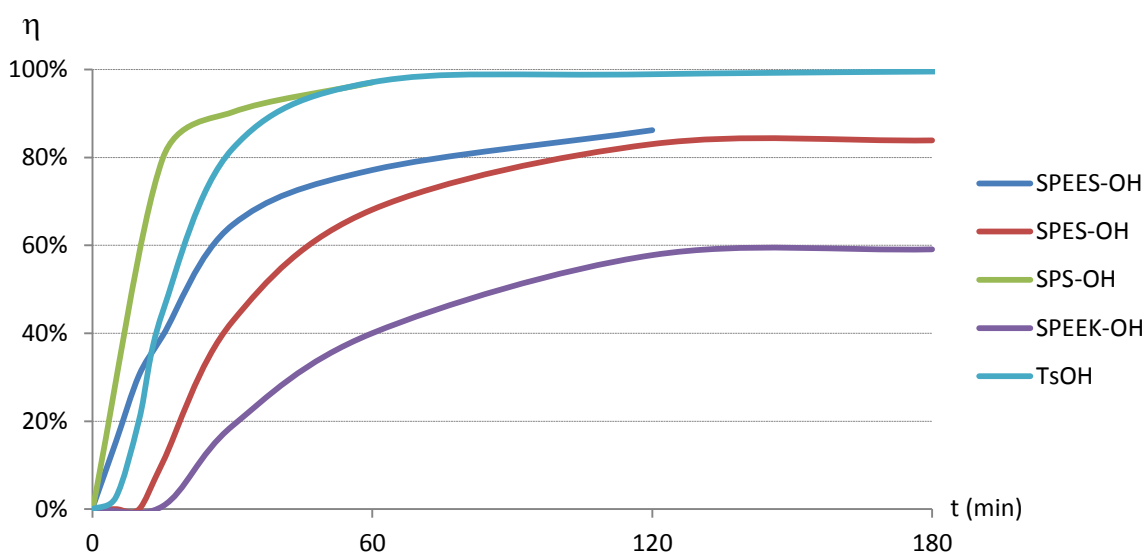


Figure 141 Suivi cinétique de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts catalysée par différents acides de Brønsted supportés sur polymère à 10 % molaire

Il est important de souligner que lors de la réaction, les polymères sont insolubles dans le nitrométhane, même à reflux. C'est-à-dire que la réaction est réalisée en milieu hétérogène. Tous les polymères ont catalysé la réaction. Une analyse plus précise a permis d'observer que le SPES-OH a une vitesse de réaction supérieure à celle de l'acide *p*-toluènesulfonique, pourtant soluble dans le nitrométhane. Après 1 h de réaction, un rendement quasi-quantitatif a été obtenu en produit d'acylation. Les vitesses de réaction observées pour le SPEEK-OH, SPEES-OH et le SPES-OH sont plus faibles qu'avec l'acide *p*-toluènesulfonique. En effet, le rendement en produit d'acylation est d'environ 60 % pour le SPEEK-OH et supérieur à 80 % pour le SPEES-OH et le SPES-OH après 2 h de réaction.

Les catalyseurs polymériques ont montré des vitesses de réaction plus faibles que pour l'acide *p*-toluènesulfonique, sauf pour le polystyrène portant la fonction acide sulfonique.

III.2.2. Préparation de nouveaux acides de Lewis supportés sur polymères

La préparation de sels métalliques polymériques dérivés du SPEEK-OH a tout d'abord été étudiée. En effet, la synthèse du SPEEK-OH a été réalisée sur une dizaine de grammes, cela a permis de préparer des quantités suffisantes de catalyseurs pour l'étude de l'efficacité catalytique de ces sels.

La préparation des sels polymériques a été réalisée par activation aux ultrasons comme le montre la Figure 142.

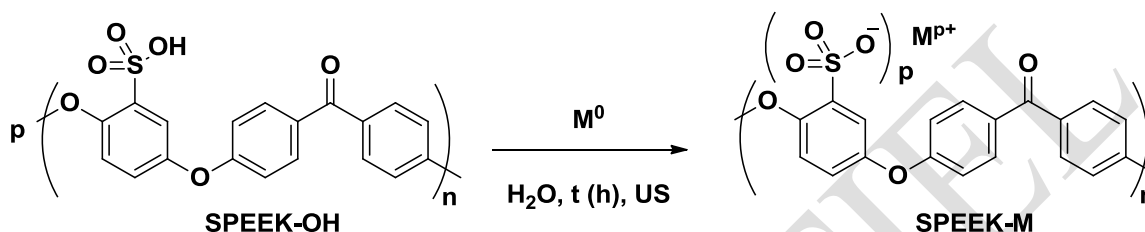


Figure 142 Préparation de SPEEK-M par voie sonochimique

Les poudres métalliques étant insolubles dans les solvants organiques, il est important que le polymère le soit, afin de favoriser la réaction. Le SPEEK-OH est un polymère très peu soluble dans les solvants organiques. Des tests de solubilité, à environ 1 g/L, de ce dernier ont été réalisés dans différents solvants tels que le pentane, l'éther, le dichlorométhane, le THF, l'acétate d'éthyle, l'éthanol, le DMF, le DMSO et l'eau. Le SPEEK-OH n'est soluble que dans l'éthanol, le DMSO et l'eau. Le DMSO est un solvant très coordinant et difficile à évaporer, nous avons choisi de ne pas le retenir. Un essai de préparation de sels a été réalisé dans l'éthanol, mais le polymère sous ultrason s'agglomère pour former un bloc insoluble. Un essai de préparation de sels d'indium (III) polymériques a été réalisé dans le nitrométhane où le SPEEK-OH est insoluble. Après 24 heures de réaction aucune évolution de la réaction n'a été observée. Nous avons donc décidé réaliser les synthèses en solution aqueuse même s'il sera plus difficile d'obtenir des sels polymériques anhydres.

La préparation de cinq sels métalliques d'indium (III), de bismuth (III), de cuivre (II), de samarium (III) et de gadolinium (III) a été réalisée. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 19.

Tableau 19 Préparation de sels métalliques dérivés du SPEEK-OH

M^0	t (h)	η (%)	Produit
In	12	92	SPEEK-In ³⁺
Bi	18	97	SPEEK-Bi ³⁺
Cu	18	95	SPEEK-Cu ²⁺
Sm	12	Quant.	SPEEK-Sm ³⁺
Gd	14	99	SPEEK-Gd ³⁺

Le suivi de réaction a été réalisé visuellement, en observant la disparition du métal. Une fois la totalité du métal consommé, le sel obtenu, insoluble dans l'eau, est filtré et lavé successivement par de l'eau et du nitrométhane, puis séché sans vide à 10^{-2} mbar pendant 24 h.

Les rendements en sels métalliques obtenus sont supérieurs ou égaux à 92 %. Les temps de réaction sont compris entre 12 h à 18 h. La réaction dans l'eau présente un avantage car les sels métalliques formés y sont insolubles. Cela permet d'obtenir des produits purifiés par simple filtration et lavage à l'eau. La caractérisation des polymères est réalisée par RMN du proton et par spectroscopie infrarouge.

A titre d'exemple, la Figure 143 et la Figure 144 représentent les spectres de la RMN du ^1H du SPEEK-OH et du SPEEK-Sm $^{3+}$.

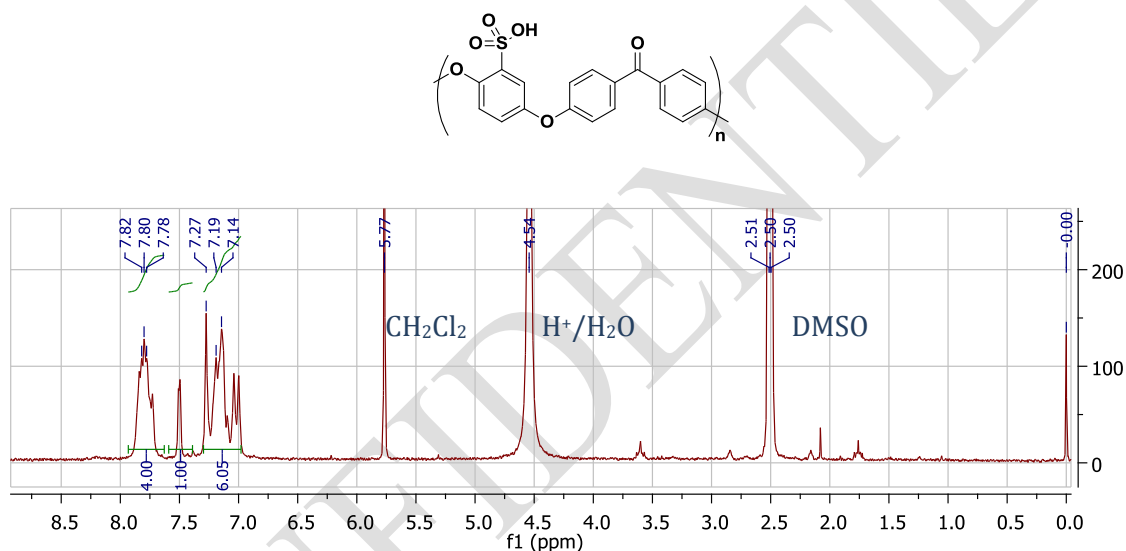
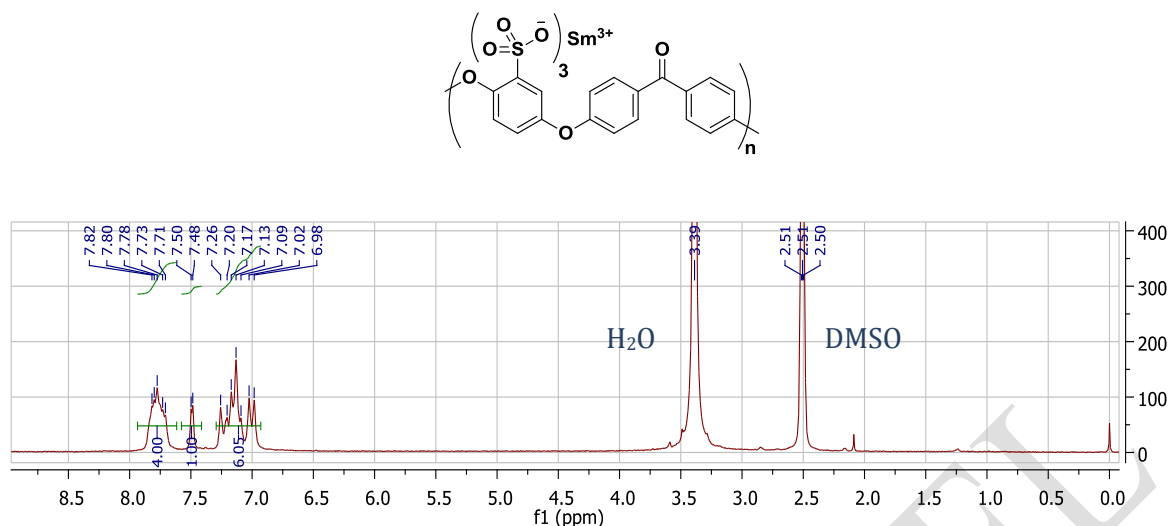


Figure 143 RMN du ^1H du SPEEK-OH

Dans le spectre RMN du ^1H du SPEEK-OH (Figure 143), les pics ayant un déplacement allant de 6,5 à 8,5 ppm correspondent aux onze protons aromatiques du polymère. Le proton acide de la fonction acide sulfonique s'échange avec les protons de l'eau présente dans le DMSO- d_6 et ont un déplacement chimique à 4,54 ppm.

Figure 144 RMN du ^1H du SPEEK- Sm^{3+}

La Figure 144 représente le spectre de la RMN du ^1H du SPEEK- Sm^{3+} . On remarque peu de différence au niveau des déplacements chimiques des onze protons aromatiques. Par contre, le pic du proton acide observé à 4,54 sur le spectre du SPEEK-OH n'apparaît plus. On observe un pic à 3,39 ppm qui est en accord avec le déplacement des protons de l'eau.

La Figure 145 et Figure 146 représentent les spectres infrarouges ATR du SPEEK-OH et du SPEEK- Sm^{3+} .

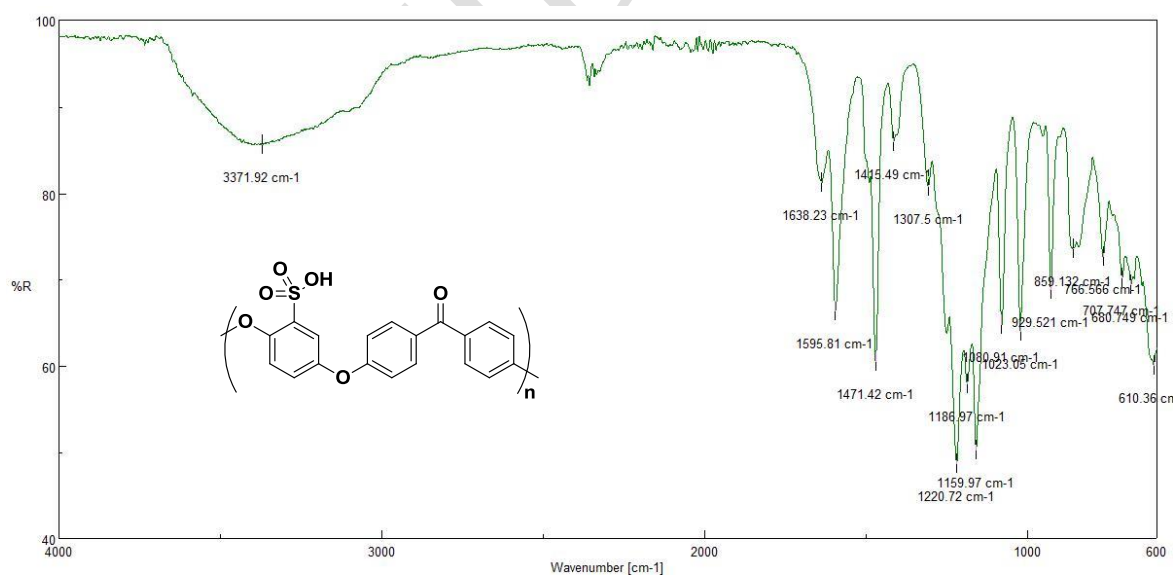
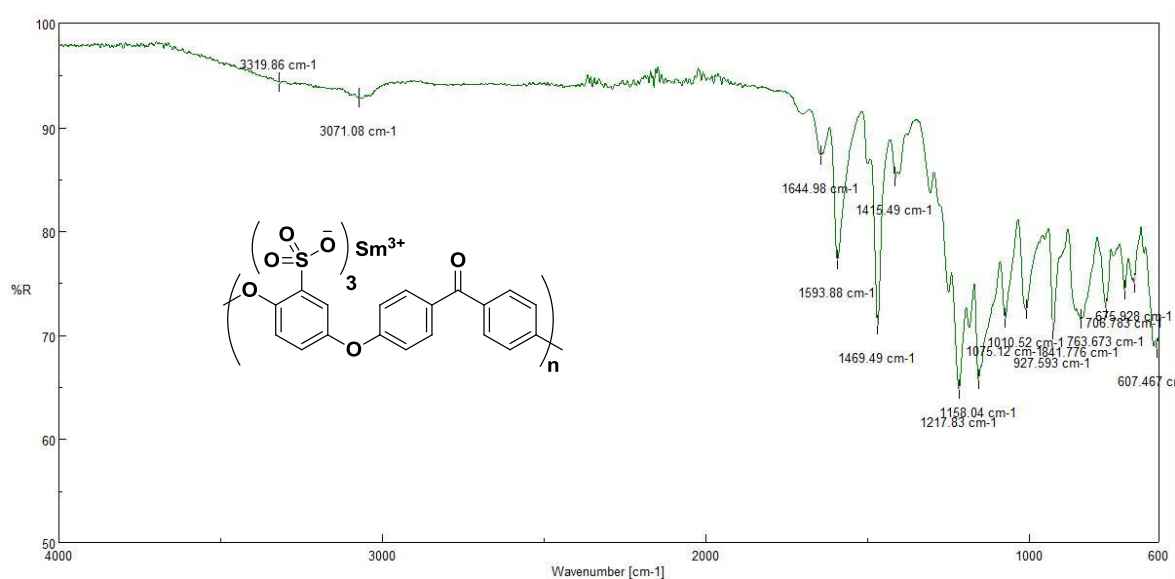


Figure 145 Spectre infrarouge du SPEEK-OH

Une bande est observée à 3372 cm^{-1} , qui correspond à la vibration d'élongation de la fonction OH de l'acide sulfonique et des bandes à 1307 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} qui peuvent être assimilées respectivement à l'élongation asymétrique et symétrique d'une liaison S=O.


 Figure 146 Spectre infrarouge du SPEEK-Sm³⁺

Le spectre infrarouge du SPEEK-Sm³⁺ montre des bandes proches au SPEEK-OH mis à part la disparition de la bande correspondant à la vibration de la fonction OH. Cela nous indique l'absence de la fonction -OH.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la préparation de sels métalliques dérivés du SPEES-OH.

La préparation de sels dérivés du SPEES-OH a été réalisée comme le montre la Figure 147. La préparation des sels polymériques a été effectuée dans les mêmes conditions que pour le SPEEK-OH, c'est-à-dire dans l'eau avec un léger excès de polymère de 1,03 équivalent.

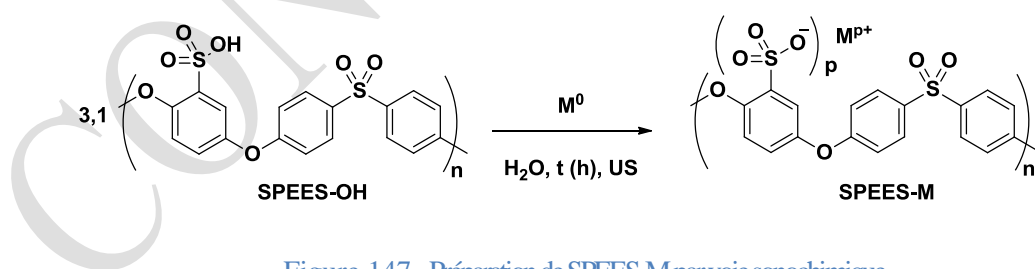


Figure 147 Préparation de SPEES-M par voie sonochimique

La préparation de trois sels métalliques d'indium (III), de bismuth (III), de cuivre (II), a été réalisée. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 20.

Tableau 20 Préparation de sels métalliques dérivés du SPEES-OH

M ⁰	t (h)	η (%)	Produit
In	16	98	SPEES-In ³⁺
Bi	16	92	SPEES-Bi ³⁺

Cu	16	94	SPEES-Cu ²⁺
----	----	----	------------------------

Comme pour les sels de SPEEK-OH, de bons rendements de l'ordre de 92 % à 98 % ont pu être obtenus en dérivés de SPEES-OH. La caractérisation de ces polymères a été réalisée par RMN du ¹H et par spectroscopie infrarouge. On observe la disparition du pic du proton acide en RMN du ¹H et en spectroscopie infrarouge on remarque la disparition de la bande OH.

La préparation de sels polymériques dérivée du SPES-OH n'a pas été réalisée. En effet, les vitesses de réaction observées lors de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts catalysée par les polymères protiques étant très proches du SPEES-OH, nous avons estimé que les résultats seraient peu différents avec les acides de Lewis correspondants.

En revanche, nous avons tenté de préparer des sels polymériques dérivés du SPS-OH. Ce polymère étant insoluble dans l'eau, nous avons réalisé une étude de solubilité. Différents solvants ont été testés tels que le pentane, l'éther, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane, l'acétate d'éthyle, l'éthanol, le DMF, le DMSO et le toluène. Malheureusement, aucun solvant ne solubilise totalement le SPS-OH mis à part le toluène dans lequel nous avons observé une solubilisation partielle. La préparation des sels métalliques dans ce solvant n'a pas pu aboutir. En effet, le SPS-OH sous ultrasons s'agglomère pour former un solide-visqueux insoluble dans le toluène.

* * *

Nous avons pu préparer huit sels polymériques, cinq dérivés du SPEEK-OH et trois dérivés du SPEES-OH.

III.2.3. Étude de l'activité catalytique des acides de Lewis supportés

➤ Acylation du 1,3-diméthoxybenzène

Comme pour les tosylates métalliques, l'étude de l'efficacité catalytique des sels polymériques a été réalisée sur la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Nous avons repris les mêmes conditions mises au point précédemment, comme le montre la Figure 148.

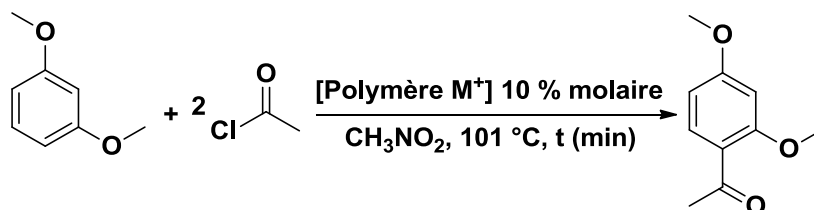


Figure 148 Acylation du 1,3-diméthoxybenzène catalysée par des acides de Lewis supportés

La réaction d'acylation a tout d'abord été catalysée par les cinq dérivés métalliques du PEEK à 10 % molaire (Cu^{II} , Bi^{III} , In^{III} , Sn^{III} , Gd^{III}). La Figure 149 représente les cinétiques pour chaque polymère.

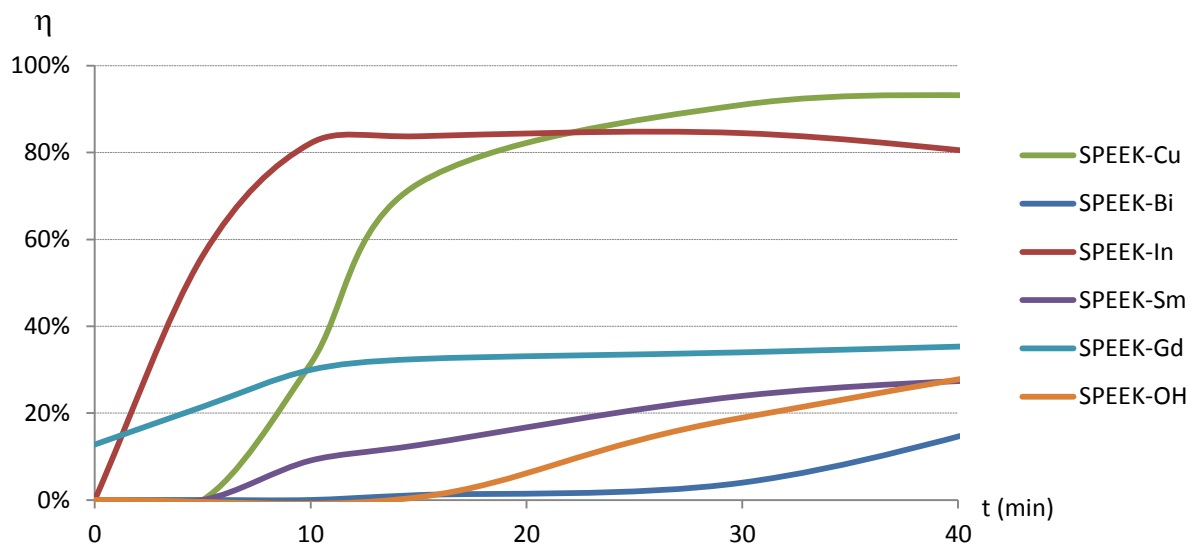


Figure 149 Suivi cinétique de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts catalysée par différents sulfonates métalliques dérivés du PEEK à 10% molaire

Les réactions catalysées par les sels de cuivre (II) et d'indium (III) sont les plus efficaces. En effet, le SPEEK- In^{3+} permet d'obtenir en 10 min un rendement de 85 %. Un maximum de rendement est obtenu après 30 min de réaction pour le SPEEK- Cu^{2+} , ce rendement atteint 92 %. On observe pour le SPEEK- Bi^{3+} une vitesse de réaction comparable à celle observée lors de la réaction avec le SPEEK-OH. Les sels de samarium (III) et de gadolinium (III) donnent sensiblement les mêmes résultats, mais les cinétiques sont plus faibles que pour le SPEEK-OH.

Nous avons ensuite étudié l'activité catalytique des trois dérivés du PEES et la Figure 150 représente les cinétiques des polymères fonctionnalisés avec du bismuth (III), de l'indium (III) et du cuivre (II).

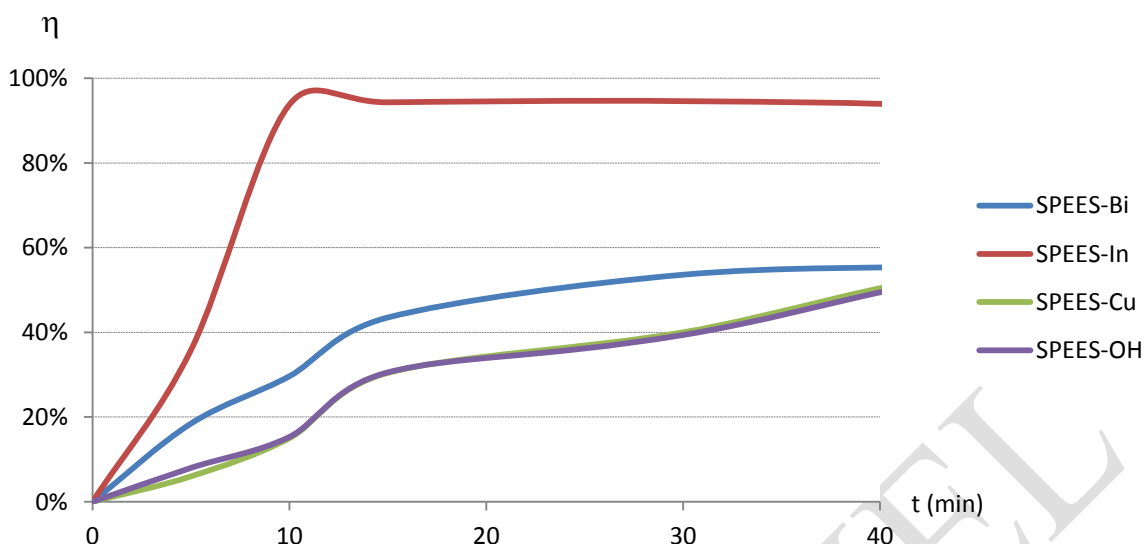


Figure 150 Suivi cinétique de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts catalysée par différents sulfonates métalliques dérivés du PEES à 10 % molaire.

L'utilisation de SPEES-In³⁺ a permis d'observer la vitesse de réaction la plus élevée. Après 10 min de réaction, plus de 90 % de rendement a été observé. Les sels de cuivre (II) et de bismuth (III) ont des vitesses de réaction plus faibles que le SPEES-OH.

Comparativement, les dérivés métalliques du SPEEK permettent d'obtenir des vitesses de réaction plus élevées que les sels métalliques dérivés de SPEES pour l'acylation examinée.

Certains sels tels que le SPEEK-Cu²⁺, le SPEEK-In³⁺ et le SPEES-In³⁺ ont montré des vitesses de réaction plus élevées que leurs acides protiques polymériques correspondants. Les deux sels les plus prometteurs semblent être le SPEEK-Cu²⁺ et le SPEEK-In³⁺. Les cinétiques avec ces deux sels sont comparables à celles avec du SPS-OH, qui est le meilleur acide protique polymérique étudié.

Les sels métalliques polymériques sont insolubles et les résultats obtenus dans l'acylation en phase hétérogène sont comparables à ceux observés précédemment avec les sels métalliques dérivés de l'acide *p*-toluènesulfonique ou avec des superacides de Brønsted tels que l'acide triflique ou l'acide triflimidique.

➤ Acylation de différents substrats

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'extension de la catalyse par le SPEEK-In³⁺ à d'autres substrats organiques. Dans un second temps, l'efficacité du SPS-OH, du SPEEK-In³⁺ et du SPEEK-Cu²⁺ vis-à-vis de deux autres substrats, l'anisole et le 1,2-diméthoxybenzène, a été étudiée.

La Figure 151 représente les vitesses d'acylation de Friedel-Crafts de quatre différents substrats aromatiques, catalysée par 10 % molaire de SPEEK-In³⁺.

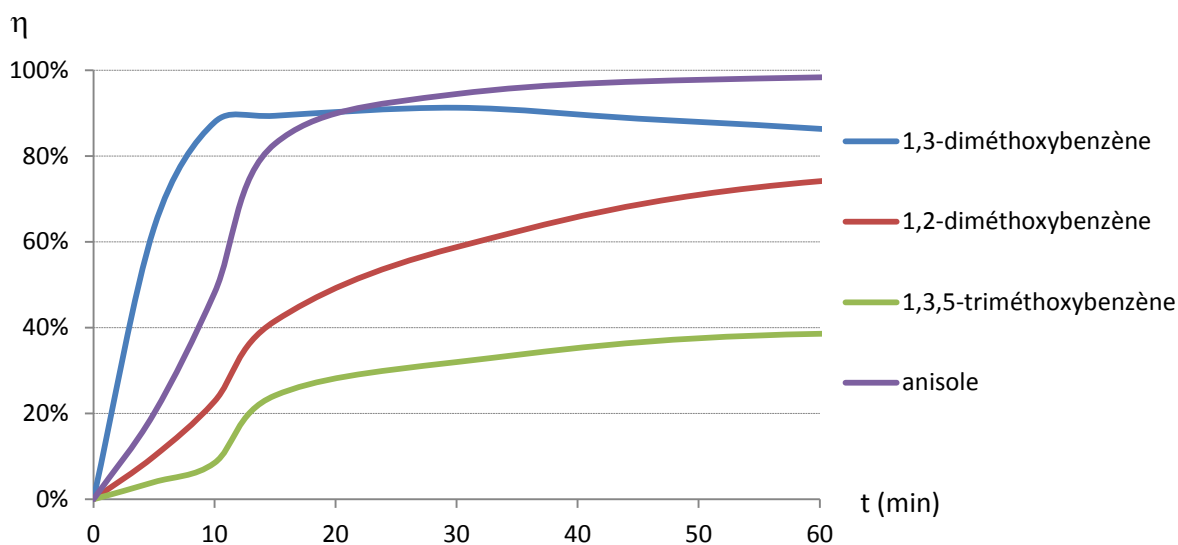


Figure 151 Cinétique de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts catalysée par le SPEEK-In³⁺ à 10 % molaire de différents substrats aromatiques (CH₃NO₂, reflux)

L'acylation de l'anisole est très efficace avec le sel polymérique d'indium (III), après environ 1 h de réaction, un rendement quantitatif a été obtenu. Le produit d'acylation du 1,2-diméthoxybenzène est obtenu avec un rendement de 80 % après 1 h de réaction. Un rendement de 40 % en produit acylé a été obtenu lors de l'acylation du 1,3,5-diméthoxybenzène après 1 h de réaction.

La réaction d'acylation de l'anisole et du 1,2-diméthoxybenzène par le chlorure d'acétyle dans le nitrométhane à reflux a été réalisée avec différents catalyseurs polymériques. Les suivis cinétiques de réaction obtenus sont représentés dans la Figure 152 et Figure 153.

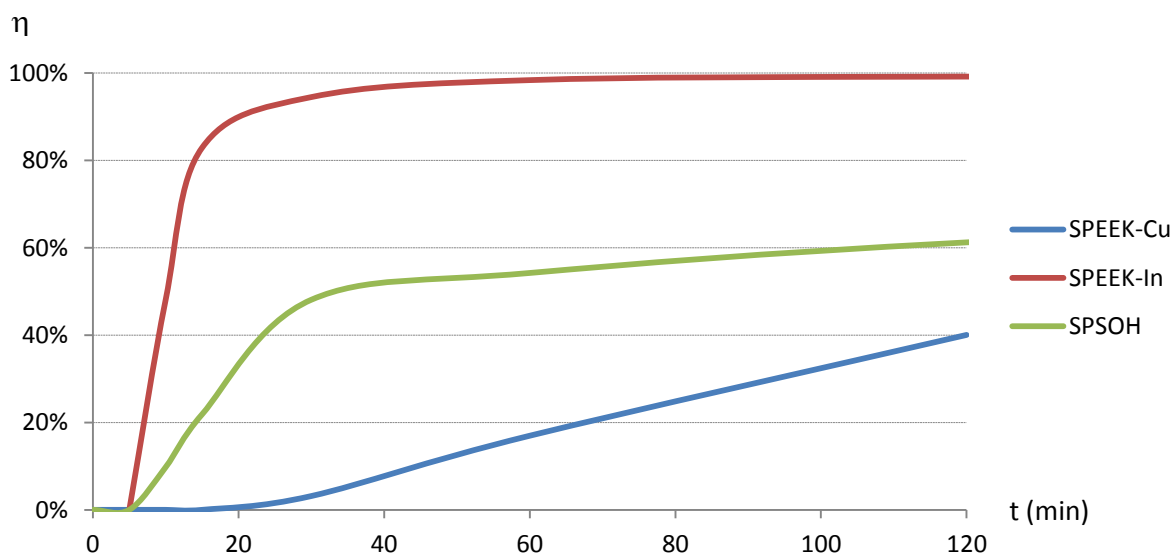
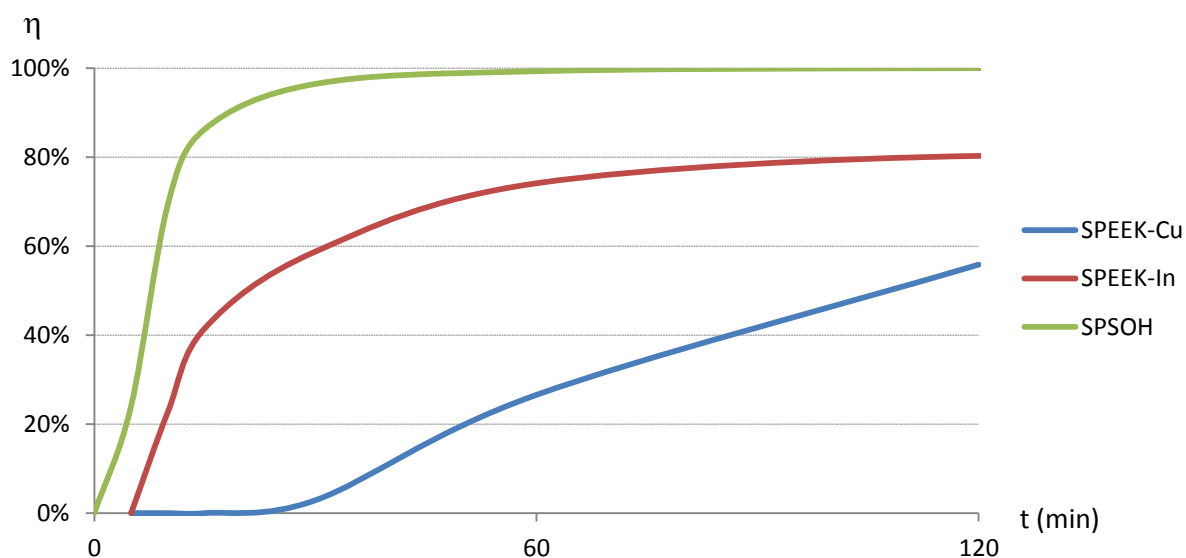


Figure 152 Suivi cinétique de la réaction d'acylation de l'anisole catalysée par différents catalyseurs polymériques à 10 % molaire (CH_3NO_2 , reflux)

Le SPEEK- In^{3+} donne la vitesse de réaction la plus élevée. En 10 minutes de réaction un rendement supérieur à 90 % a été atteint. Les deux autres catalyseurs montrent des vitesses de réaction plus faibles avec des rendements, après 2 h de réaction de 60 % et 40 % respectivement pour le SPS-OH et SPEEK- Cu^{2+} . Une différence importante a été observée entre les deux sels métalliques d'indium (III) et de cuivre (II), ce qui montre l'importance du métal sur la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. La même observation, lors de l'utilisation de tosylate à 10 % molaire avait pu être observée, mais avec une plus faible différence de vitesse de réaction.

Figure 153 Suivi cinétique de la réaction d'acylation du 1,2-diméthoxybenzène catalysée par différents catalyseurs polymériques à 10 % molaire (CH_3NO_2 , reflux)

La réaction d'acylation du 1,2-diméthoxybenzène par rapport à l'anisole présente des différences selon le catalyseur utilisé. En effet, le SPS-OH donne la vitesse de réaction la plus élevée, en 45 min un rendement quantitatif a été obtenu. Après 2 h de réaction, un rendement de 80 % est observé avec le SPEEK- In^{3+} . L'utilisation du SPEEK- Cu^{2+} comme catalyseur montre un résultat similaire à celui observé avec l'anisole comme substrat.

* * *

Ces divers suivis cinétiques ont montré que le SPEEK- Cu^{2+} était un catalyseur intéressant pour l'acylation de substrats activés comme le 1,3-diméthoxybenzène. Le SPS-OH est un catalyseur efficace pour les substrats moins activés comme l'anisole ou le 1,2-diméthoxybenzène. Le SPEEK- In^{3+} est le catalyseur qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats, puisqu'il permet d'acyler avec de bons

rendements et des temps de réaction courts aussi bien des substrats activés que des substrats moins activés.

III.2.4. Recyclage de catalyseurs polymériques

L'étude du recyclage du catalyseur a été réalisée sur deux polymères, le SPEEK-OH et le SPEEK-In³⁺. La réaction d'acylation du 1,3-diméthoxybenzène par le chlorure d'acétyle dans le nitrométhane à reflux comme le montre la Figure 154 a été sélectionnée pour cette étude.

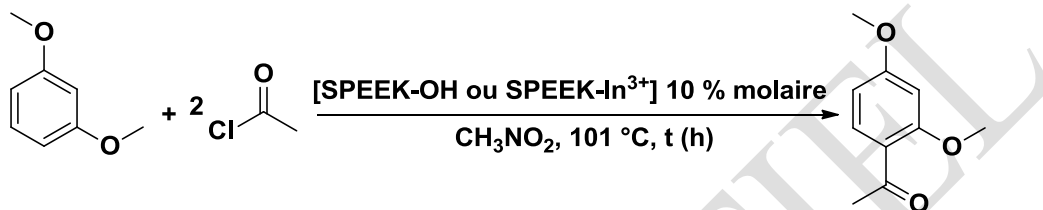


Figure 154 Acylation de Friedel-Crafts du 1,3-diméthoxybenzène catalysée par un catalyseur supporté

Pour l'évaluation du recyclage du SPEEK-OH, nous avons choisi de réaliser la réaction en 23 h, pour des raisons pratiques. Le même protocole a été appliqué lors de chaque utilisation, c'est-à-dire qu'un premier prélèvement est effectué à $t = 0$ min et un second à 23 h. Puis le polymère est filtré et réutilisé à quatre reprises, les résultats obtenus lors de ces recyclages sont consignés dans la Figure 155.

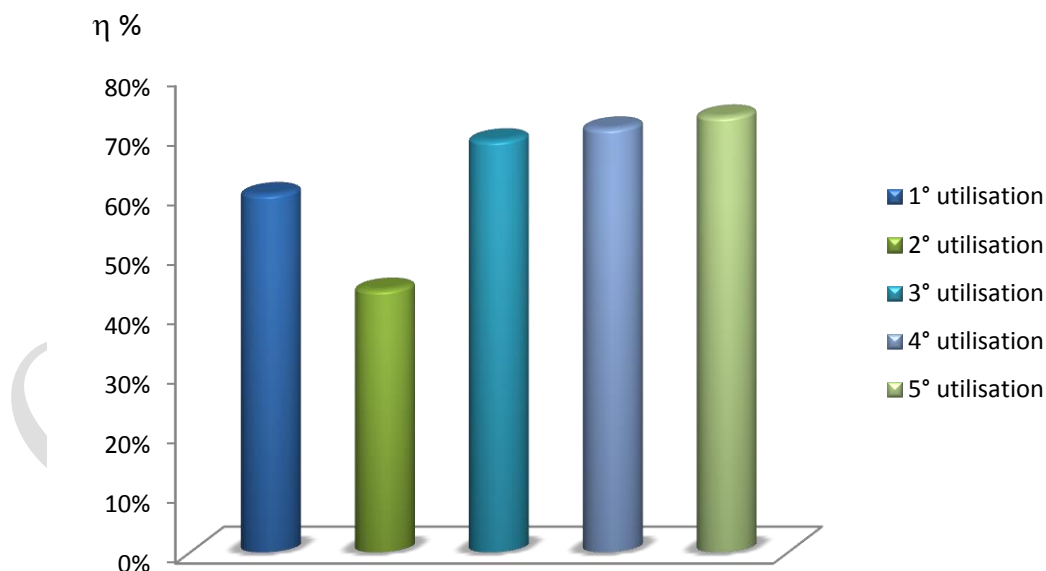


Figure 155 Evaluation du recyclage du SPEEK-OH lors de l'acylation du 1,3-diméthoxybenzène par le chlorure d'acétyle

L'activité du SPEEK-OH est maintenue après cinq cycles de réaction. Une légère diminution est observée lors de la deuxième utilisation. Les trois cycles suivants donnent des rendements compris

entre 70 et 75 % de rendement. La conclusion est que le SPEEK-OH est un catalyseur recyclable et réutilisable pour la réaction d'acylation de Friedel-Crafts.

L'évaluation du recyclage du SPEEK-In³⁺ pour la même réaction d'acylation est présentée dans la Figure 156. Dans cette étude les réactions ont été stoppées après 10 minutes en accord avec les résultats antérieurs.

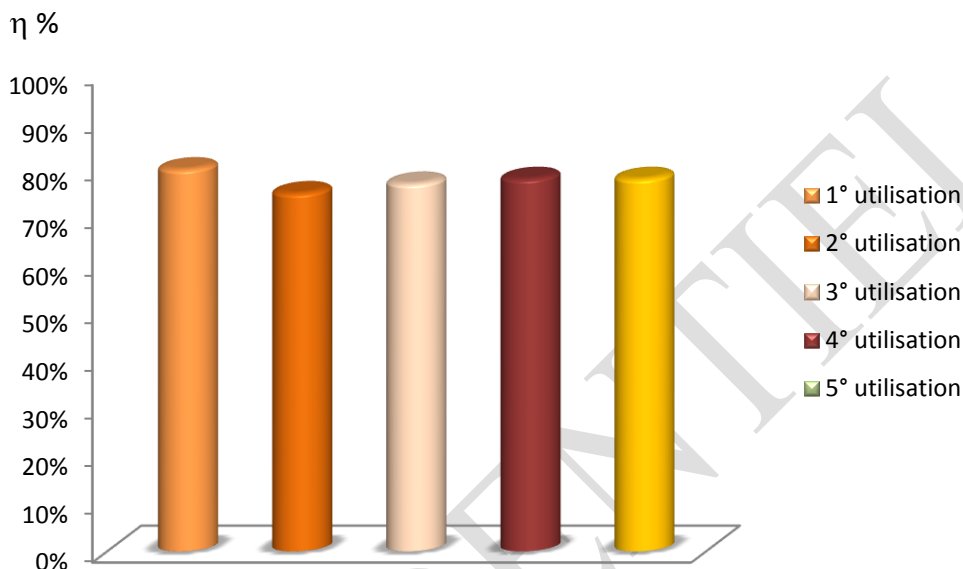


Figure 156 Evaluation du recyclage du SPEEK-In³⁺ lors de l'acylation du 1,3-diméthoxybenzène par le chlorure d'acétyle

L'efficacité du SPEEK-In³⁺ a été maintenue après 5 cycles de réaction sans perte significative de rendement. Des rendements allant de 75 % à 80 % ont pu être obtenus.

* * *

L'étude de l'efficacité catalytique du SPEEK-OH et SPEEK-In³⁺ a montré que ces catalyseurs étaient recyclables et réutilisables.

L'avantage de l'utilisation de ces polymères en tant que catalyseurs est leur utilisation en milieu hétérogène, qui permet de faciliter le recyclage.

VI. Conclusions et perspectives

Des sels métalliques dérivés de l'acide *p*-toluènesulfonique et de l'acide méthanesulfonique ont été préparés de manière anhydre par activation aux ultrasons. Cette méthode de préparation d'acides de Lewis est efficace car la synthèse de sels avec des métaux très peu réducteurs comme le cuivre (0,34 V) et le bismuth (0,31 V) a pu être réalisée. Ces composés ont été obtenus avec de très bons rendements.

L'efficacité catalytique des acides de Lewis dérivés de l'acide *p*-toluènesulfonique et de l'acide méthanesulfonique a été étudiée pour la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Ces catalyseurs ont donné des vitesses de réaction comparables aux superacides de Brønsted tels que l'acide triflique ou l'acide triflimidique. Les sels métalliques dérivés de l'acide *p*-toluènesulfonique et de l'acide méthanesulfonique sont plus faciles d'utilisation et moins onéreux que ces derniers.

Le catalyseur le plus efficace est le tosylate d'indium (III), une exemplification a été réalisée avec ce dernier et a permis de préparer une douzaine de produits d'acylation différents, en faisant varier les agents d'acylation et les substrats aromatiques. L'acylation est réalisable sur des composés peu activés, comme par exemple l'anisole.

De nouveaux catalyseurs supportés dérivés de polymères composés de groupements aromatiques portant une fonction sulfonique ou sulfonate métallique ont été préparés. Ces sels polymériques métalliques ont été préparés par activation aux ultrasons dans l'eau avec des rendements supérieurs à 90 %. L'efficacité de ces catalyseurs a été étudiée sur l'acylation de Friedel-Crafts. Ces catalyseurs polymériques en milieu hétérogène ont montré des efficacités comparables aux sels dérivés de l'acide *p*-toluènesulfonique et de l'acide méthanesulfonique.

Les sels métalliques polymériques sont recyclables et réutilisables au moins sur 5 cycles catalytiques pour le SPEEK-OH et pour le SPEEK-In³⁺.

Ce travail pourra être complété par la préparation d'autres catalyseurs supportés et par l'étude d'autres réactions comme la cycloisomérisation, par exemple. Ces polymères pourraient également être utilisables pour la « flow » chemistry. En effet, ces polymères étant insolubles dans de nombreux solvants, la conception de cartouches chargés en catalyseurs polymériques serait envisageable.

CONFIDENTIEL

**Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation de
nouveaux polymères pour des applications en
cosmétique**

CONFIDENTIEL

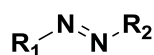
I. Introduction

De nombreux polymères peuvent être utilisés dans le domaine de la cosmétique. L'introduction de polymères peut avoir une influence sur la texture ou l'apparence du produit fini. Ils peuvent aussi apporter des propriétés hydratantes [133], antioxydant [134] ou encore antimicrobiennes [135]. Les produits finis cosmétiques (mascara, rouges à lèvres, vernis, ...) étant très différents, les polymères utilisés en cosmétique sont très variés. Ces derniers peuvent être triés selon plusieurs grandes classes de polymères tels que les polysaccharides, polyamides (dont les protéines), silicones, composés polyacryliques, composés polyvinyliques, polyéthylèneglycol. Les structures générales de ces macromolécules ainsi que leurs propriétés et leurs utilisations seront brièvement décrites dans ce chapitre.

L'utilisation spécifique de composés polymériques en cosmétique a un intérêt tout particulier par rapport à d'autres composés, tout simplement car ils ne pénètrent pas dans la peau. Plus précisément, il est décrit que la masse molaire minimum considérée pour qu'un composé ne traverse pas la peau est de 500 g.mol^{-1} [136]. La plupart des macromolécules rentre dans cette catégorie.

A l'heure actuelle, les polymères sont utilisés, quasiment exclusivement, en tant que matrices. Il n'existe que très peu de polymères utilisés qui soient chimiquement modifiés par fonctionnalisation ou polymérisation avec des ingrédients pour la cosmétique.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de polymère par des colorants et plus précisément la fonctionnalisation de dérivés de SPEEK-OH. Les colorants qui ont été choisis font partie de la famille des colorants azoïques dont la structure générale est décrite dans la Figure 157.



Colorants azoïques

Figure 157 Fonction azoïque présente dans de nombreux colorants

Quatre colorants ont principalement été étudiés, à savoir, le Yellow 5, le Red 33, le Blue 1 et le Red 6, qui sont des composés couramment utilisés dans le domaine de la cosmétique. La préparation, ainsi, que certaines propriétés de ces polymères colorés seront abordées dans ce chapitre. La structure générale de ces nouveaux composés est représentée dans la Figure 158.

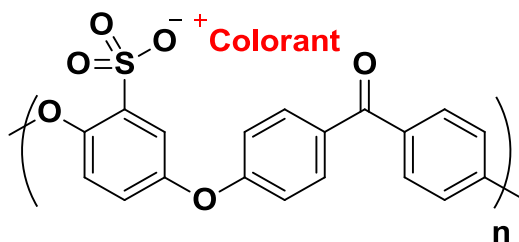


Figure 158 Structures générales des polymères colorés

II. Bibliographie

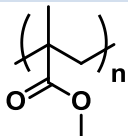
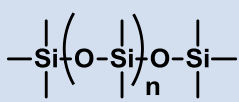
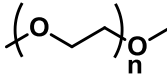
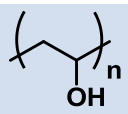
Nous nous sommes intéressés aux différents polymères utilisés en cosmétique, leurs apports dans ce domaine ainsi qu'aux colorants utilisés au cours de ces travaux.

II.1. Les polymères en cosmétique : propriétés et utilisations

Le Tableau 21 représente les grandes familles de polymères utilisées en cosmétique, ainsi que leurs propriétés et leurs utilisations dans les produits finis.

Tableau 21 Polymères utilisés dans le domaine des cosmétiques

Structure	Propriétés	Utilisation	Références
 Polysaccharide	Hydratants Filmogène, Gélifiant Contrôle de la viscosité	Crème Shampoing Vernis à ongles	[133]
 Polyamide	Antimicrobiennes Antibactériennes Opacifiant Hydratant	Crème Shampoing Vernis à ongles Rouge à lèvres	[135]
 Polyacrylamide	Antistatique Liant Filmogène Agent de fixation capillaire	Shampoing	[137]
 Acide polyacrylique	Liant Stabilisateur d'émulsion Filmogène Gélifiant Contrôle de la viscosité	Crème Shampoing	[138]

Structure	Propriétés	Utilisation	Références
 <p>PMMA</p>	Filmogène	Maquillage Crème Shampooing	[139]
 <p>Silicone</p>	Hydratantes Emollientes Anti-mousse	Shampooing Maquillage Crème Rouge à lèvres	[140]
 <p>Polyéthylène glycol</p>	Emulsifiant Solubilisant	Crème	[141]
 <p>Alcool polyvinylique</p>	Filmogène Contrôle de la viscosité	Maquillage Rouge à lèvres Vernis à ongles	[142]

Ces polymères sont essentiellement utilisés en tant que matrices dans les formules cosmétiques. En d'autres termes, ils sont utilisés comme composants à part entière et ne se substituent pas au rôle d'autres composés. A titre d'exemple, l'ajout d'alcool polyvinylique, de polysaccharide ou de polyacrylique à la formulation permet d'introduire, des propriétés filmogènes.

II.2. Colorants utilisés en cosmétique

Les molécules colorantes sont appelées chromogènes, leur partie active est le chromophore, groupement d'atomes responsables de leur couleur. Dans la majorité des cas, la coloration est due aux doubles liaisons conjuguées : le rayonnement incident active les chromophores du colorant, la molécule absorbe une partie de ce rayonnement et en restitue une autre partie sous forme de couleur [143].

Les colorants utilisés en cosmétique sont principalement issus de trois grandes familles de composés : les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques et les colorants xanthéniques [144]. Les motifs les plus simples associées à ces trois familles sont représentés dans la Figure 159.

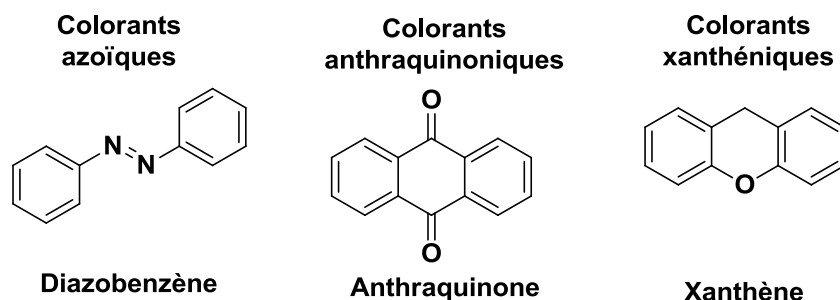


Figure 159 Motifs de trois grandes familles de colorants utilisés en cosmétique

Dans le domaine des cosmétiques, les propriétés de solubilité sont très importantes selon l'application envisagée. Par exemple, dans certains maquillages, les colorants hydrosolubles sont peu intéressants car ils colorent le produit en masse mais apportent peu de couleur à l'application. Dans ce cas-là on dira qu'il n'a pas de couvrance. De plus, ils ont tendance à colorer la peau de façon permanente. Il est donc nécessaire de les insolubiliser sur un support ayant une certaine couvrance pour augmenter leur « force colorante ». La principale technique utilisée aujourd'hui par les industriels de la cosmétique est de former des pigments dits « organiques », autrement appelés laques. Une laque est obtenue par précipitation d'un colorant hydrosoluble sur un substrat inorganique type alumine [145]. La maîtrise de la solubilité des colorants est donc une priorité pour les industriels de la cosmétique.

La mise sur le marché de nouvelles molécules entraîne de longues démarches de validation portant notamment sur la toxicité, la sécurité et l'environnement. La formation de liaisons covalentes directement sur ces colorants entraîne une modification chimique de la molécule et le motif colorant est alors assimilé à une nouvelle molécule, ce qui engendre de longues démarches avant utilisation. Cependant, la formation de liaisons ioniques, avec par exemple la formation de sels avec le colorant, ne sera pas considérée comme une modification de la molécule et n'engendrera pas de longues démarches de validation.

Notre choix s'est donc porté prioritairement sur la formation de sels, en particulier par de liaisons de type sulfonates d'ammonium dérivés de SPEEK-OH. De nouveaux polymères ont ainsi été préparés avec quatre colorants différents.

III. Résultats et discussions

III.1. Etude préliminaire de fonctionnalisation par des colorants

Avant la fonctionnalisation par des colorants, nous avons réalisé des tests préliminaires de fonctionnalisation du SPEEK-OH avec des amines.

➤ *Fonctionnalisation du SPEEK-OH par des amines*

Deux amines, la triéthylamine et la Me-morpholine, ont été choisies pour réaliser la fonctionnalisation du SPEEK-OH, pour former des sulfonates d'ammonium, comme le montre la Figure 160.

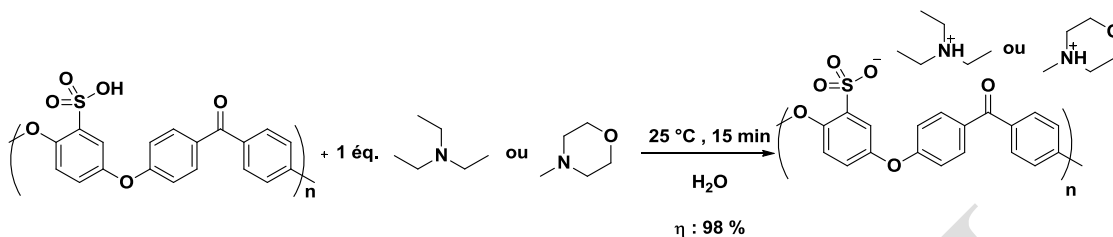


Figure 160 Formation de sulfonates d'ammoniums polymériques

Cette réaction, en milieu homogène, a été réalisée dans l'eau à température ambiante pendant 15 min. La formation de ces sels d'ammonium a été observée avec des rendements massiques de l'ordre de 98 %. L'analyse de ces structures a été effectuée par RMN du proton. En effet, les déplacements chimiques des protons en α et β d'un groupement ammonium sont très différents par rapport à l'amine correspondante non protonée.

* * *

Ces deux essais permettent de montrer que la préparation de sulfonates d'ammonium à partir d'amines secondaires et tertiaires du SPEEK-OH était réalisable de manière quantitative. Par la suite nous nous sommes donc concentrés sur des colorants contenant des fonctions de type amine.

➤ *Fonctionnalisation du SPEEK par des colorants*

Nous nous sommes initialement intéressés à deux colorants, le rouge de méthyle et le violet de méthyle. Ces composés ont été choisis car ce sont des indicateurs colorés couramment utilisés et contiennent une fonction amine tertiaire, comme le montre la Figure 161.

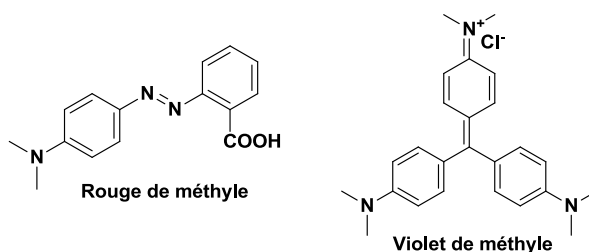


Figure 161 Structures de colorants étudiées

Ces deux colorants ont été mis en présence de SPEEK-OH en différentes proportions par rapport au polymère, afin d'obtenir différents taux de greffage, comme le montre la Figure 162.

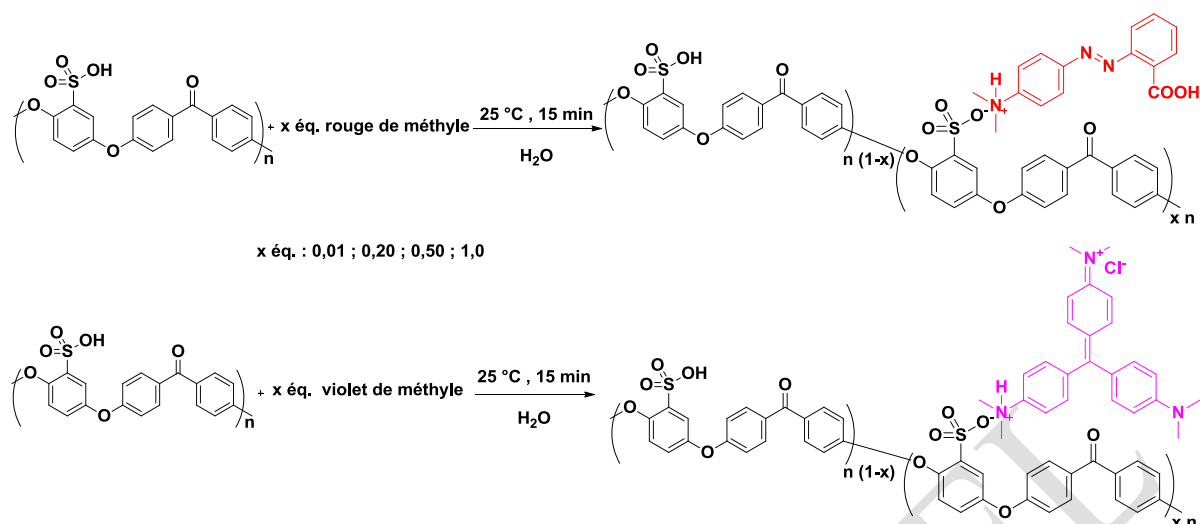


Figure 162 SPEEK-OH en présence de colorants

Pour réaliser cette synthèse, une solution aqueuse de SPEEK-OH a été préparée. Les colorants, peu solubles dans l'eau, ont été ajoutés sous la forme de poudre à la solution de polymère. Une solubilisation totale du colorant a été observée après 5 min. Après 15 min, la solution est évaporée et des poudres colorées ont été obtenues. Quelques exemples de ces poudres sont illustrés dans la Figure 163.

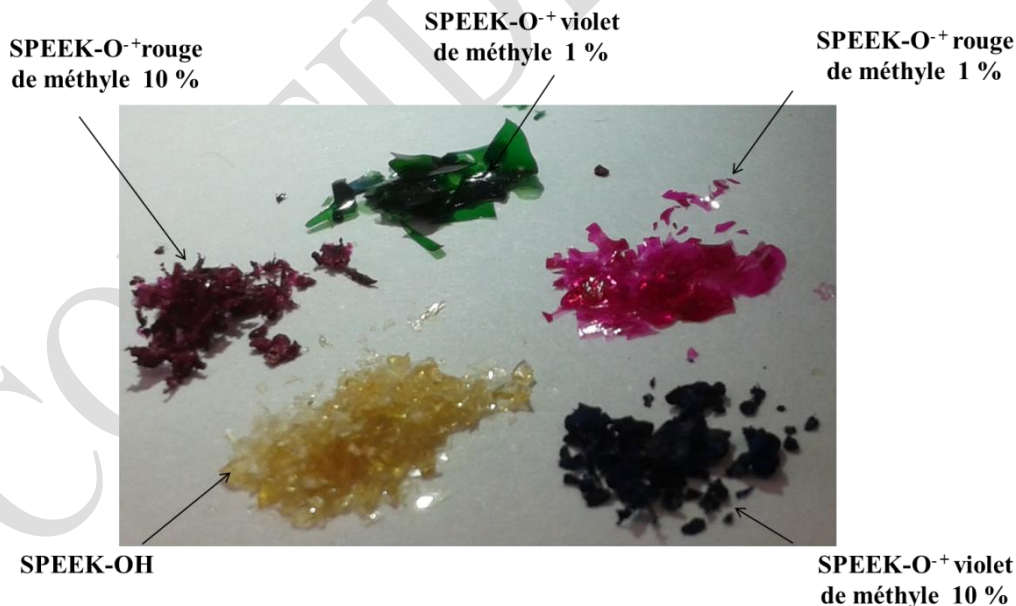










Figure 163 Poudres de polymères colorés obtenues

Les poudres obtenues se sont avérées très brillantes avec des teintes de couleurs très différentes selon le taux de greffage. Par exemple le SPEEK-O⁺violet de méthyle à 1 % est de couleur vert et à 10 % de taux de greffage le polymère est bleu.

Le SPEEK-OH étant filmogène, nous avons voulu voir si le fait d'ajouter un colorant permettait de maintenir cette caractéristique. Le Tableau 22 montre les photos des films obtenus dans le DMSO.

Tableau 22 Films de polymères fonctionnalisés par des colorants

Colorants	1 %	20 %	50 %	100 %
Rouge de méthyle				
Violet de méthyle				

* Avant évaporation du DMSO

Ces films ont été obtenus en solubilisant environ 100 mg de polymère dans 5 mL de DMSO, puis cette solution a été coulée dans une boîte de Petri et laissée évaporée pendant une nuit sur une plaque chauffante (50 °C). Tous les polymères ont permis d'obtenir des films mis à part pour les SPEEK-O⁺rouge de méthyle à 100 %.

Ces résultats se sont révélés intéressants, particulièrement pour les films ayant des taux de fonctionnalisation supérieurs ou égaux à 20 %. En effet, un aspect visuel métallique a été observé, alors que ce sont des composés qui ne contiennent pas de métaux.

Les films obtenus à 1 % de taux de fonctionnalisation sont transparents ainsi qu'à 20 % de fonctionnalisation pour le rouge de méthyle.

Afin d'approfondir dans ce domaine en 2014, la fonctionnalisation de colorants s'est enrichie avec un stage de recherche de 6 mois qui a été réalisé par G. Mossand.

III.2. Fonctionnalisation du SPEEK-OH par des colorants utilisés dans le domaine des cosmétiques

III.2.1. Choix de colorant

La société Chanel nous a fourni une liste de colorants homologués dans le domaine des cosmétiques. Notre choix s'est porté sur quatre colorants susceptibles de réagir avec le SPEEK-OH. Les structures ainsi que l'aspect de ces composés sont illustrés dans le Tableau 23.

Tableau 23 Structure et aspect des colorants étudiés

Colorant	Structure	Poudre	Solution (0,02M dans l'eau)
Red 33			
Blue 1			
Yellow 5			
Red 6			

Le Red 33 est un composé portant entre autres, une fonction amine primaire et d'une fonction diazo. Ce dérivé a un fort pouvoir colorant comme on peut le voir dans le tableau ci-dessus. De plus, il est soluble dans l'eau.

Le Blue 1 est un dérivé soluble dans l'eau qui contient une amine tertiaire et a également un fort pouvoir colorant.

Des quatre molécules décrites dans le Tableau 23, c'est le composé Yellow 5 qui a le plus faible pouvoir colorant. Il comporte un groupement diazo et un groupement pyrazole.

Le dernier colorant utilisé, le red 6, très peu soluble dans l'eau et contient d'une fonction diazo.

Quatre taux de greffage ont été étudiés pour chacun de ces colorants et des films de ces nouveaux matériaux ont été réalisés.

III.2.2. Synthèse de nouveaux colorants polymériques et préparation de films

➤ Formation de nouveaux colorants polymériques

Le choix de la formation d'une liaison de type sulfonate d'ammonium avec le SPEEK-OH et les colorants a été retenu, comme le montre la Figure 164.

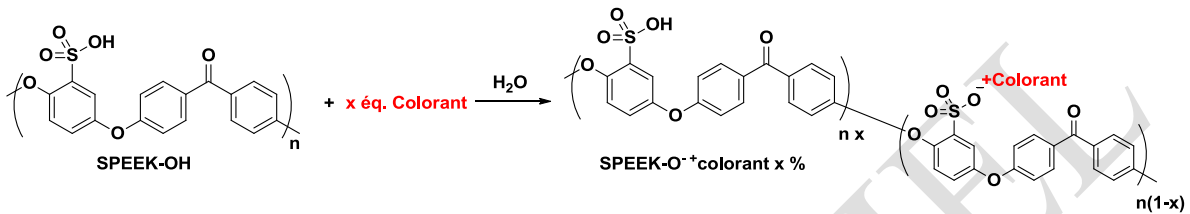


Figure 164 Schéma réactionnel générale de la préparation de colorants polymériques

Le taux de fonctionnalisation correspond au nombre d'équivalents de colorant ajoutés et sera exprimé en pourcentage molaire. Seize nouveaux matériaux ont ainsi été préparés à partir de ces quatre colorants avec des taux de fonctionnalisation de 1 %, 20 %, 50 % et 100 %.

Les taux de fonctionnalisation de ces composés ont été déterminés par RMN du proton. Ces quatre colorants contiennent, tout comme le SPEEK-OH, des protons aromatiques qui compliquent fortement l'analyse, plus particulièrement pour le Red 33, le Blue 1 et le Red 6. Toutefois, une différence de déplacement chimique entre le colorant libre et greffé est observée.

Pour le Yellow 5, une différence notable a été notée. La Figure 165 représente la superposition des spectres de RMN du proton du Yellow 5 « seul » en rouge et du SPEEK-O⁺Yellow 5 à 20% en bleu :

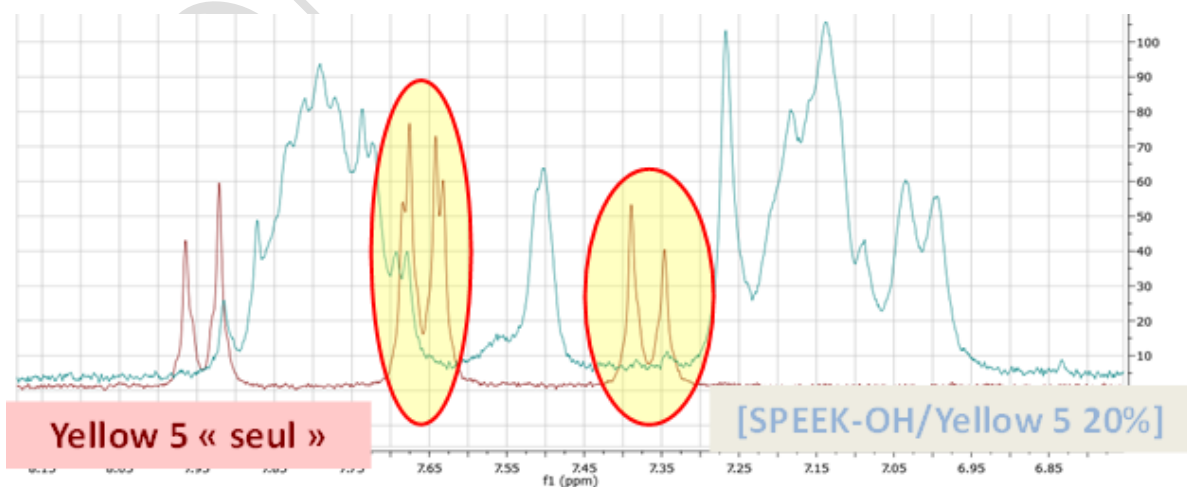


Figure 165 Comparaison des spectres RMN 1H entre le Yellow 5 et le SPEEK-O⁺Yellow 5 à 20%

Les pics du Yellow 5 entourés ne se superposent pas avec ceux du SPEEK-O⁺Yellow 5 à 20%. Cette modification de déplacement chimique de protons en RMN ¹H peut être la cause d'une modification d'une fonction chimique portée sur la molécule, typiquement due à la protonation d'un atome d'azote. Cette observation nous conforte sur l'hypothèse de la formation de liaisons ioniques entre le SPEEK-OH et le colorant.

➤ Formation de films colorés

Le DMSO n'étant pas un solvant compatible avec des applications dans le domaine des cosmétiques, des films dans l'eau ont aussi été réalisés. Afin de pouvoir comparer tout de même les résultats obtenus lors de l'étude préliminaire avec ceux observés avec les colorants cosmétiques, des films dans le DMSO ont été préparés. Le protocole suivi pour la préparation des films et de la poudre pour chacun des nouveaux polymères est décrit dans la Figure 166.

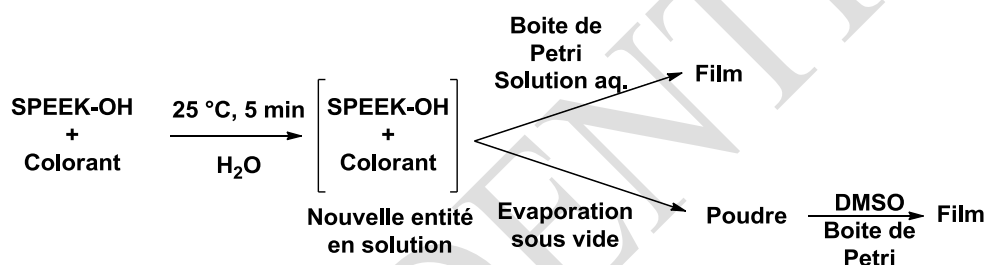


Figure 166 Protocole de formation de poudres et de films dans l'eau et dans le DMSO

Le SPEEK-OH et le colorant sont solubilisés dans de l'eau et agités à 25 °C pendant 5 min. De cette solution, une partie est coulée directement dans la boîte de Petri en verre puis évaporée dans une étuve ventilée à 50 °C pendant une nuit.




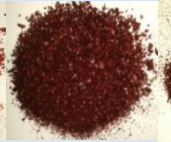









Le restant de la solution est évaporé sous vide afin d'obtenir une poudre. Une partie de cette poudre est solubilisée dans du DMSO puis la solution obtenue est déposée sur une boîte de Petri en verre et évaporée dans une étuve ventilée à 50 °C pendant une nuit.

Cette technique générale permet d'obtenir pour chaque composé polymérique un film après évaporation d'eau, un film après évaporation du DMSO et une poudre. Dans chacun des cas, la masse de film prévue est d'environ 200 mg pour les films dans l'eau et d'environ 100 mg pour les films dans le DMSO.

Obtention de poudres et films dérivés de Red 33

Le Tableau 24 représente les différents films et poudres obtenus lors de la fonctionnalisation du SPEEK-OH par différents taux de Red 33.

Tableau 24 Poudres et films de dérivés de Red 33 polymériques

Colorant	Forme	1 %	20 %	50 %	100 %
Red 33 	Poudre				
	Film dans l'eau				
	Film dans le DMSO				

La poudre de Red 33 est de couleur rouge très foncé. Un gradient de couleur peut être observé du plus clair pour le composé à 1 % au plus foncé pour le polymère à 100 %. La fonctionnalisation à 100 % donne une couleur très différente par rapport à la poudre de départ, ce qui semble montrer que le polymère a une importance pour l'obtention de cette coloration.

Les films obtenus après évaporation dans l'eau ou dans le DMSO sont très différents.

Les films réalisés dans l'eau ont tous un aspect cuivré plus ou moins prononcé selon le taux de fonctionnalisation. A 100 % de greffage, la couleur cuivrée est très intense, tandis qu'à 1 % la couleur est plus atténuée. Ce résultat est très surprenant, car ces polymères ne contiennent pas de trace métallique.

Les films préparés dans le DMSO sont totalement différents. Les teintes de couleur vont du rose clair au rouge foncé. Un effet très intéressant a été observé, les polymères à 50 % et à 100 % ont une couleur métallique et un effet miroir. Ce résultat est encore une fois très intéressant car un effet métallique sans métal est très intrigant.




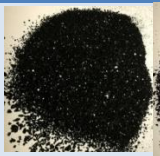



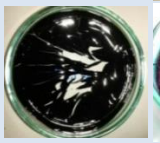


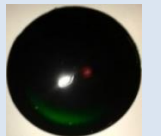


* * *

Le Red 33 permet d'obtenir des polymères filmogènes ayant des propriétés visuelles très intéressantes. Les films obtenus dans l'eau donnent des couleurs cuivrées et des couleurs métalliques avec un effet miroir ont été observées lorsque les films ont été préparés dans le DMSO.

Obtention de poudres et films dérivés de Blue 1

Le Tableau 25 illustre les différents films et poudres obtenues lors de la fonctionnalisation du SPEEK-OH par différents taux de Blue 1.

Tableau 25 Poudres et films de dérivés de Blue 1 polymériques

Colorant	Forme	1 %	20 %	50 %	100 %
Blue 1 	Poudre				
	Film dans l'eau				
	Film dans le DMSO				

Le Blue 1 ayant un pouvoir colorant très important, il est donc difficile de voir une différence significative dans le cas des poudres en fonction du taux de fonctionnalisation.

En revanche, la différence de tonalité est plus visible sur les films en passant du vert à 1 % à un bleu violacé à 10 % de fonctionnalisation. Peu de différences de couleur ont été observées entre les films préparés dans l'eau et dans le DMSO. Un aspect métallique, comme pour le Red 33, a pu être obtenu.

Les composés préparés sont moins filmogènes dans l'eau que dans le DMSO. En effet à partir de 50 % de fonctionnalisation, le polymère devient cassant lors de la préparation dans l'eau.

Parmi tous les films synthétisés, un de ces composés a retenu notre attention, il s'agit du SPEEK-O⁻Blue 1 1 % dans l'eau. Comme le montre la Figure 167, ce film change de couleur au cours du temps.

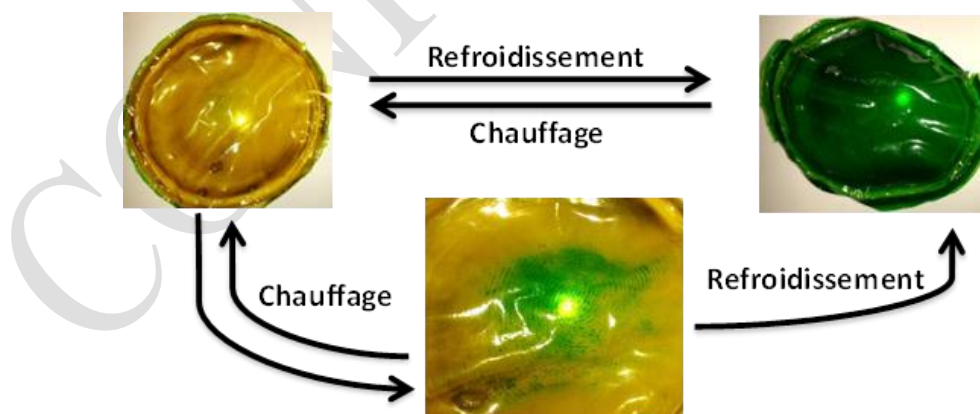


Figure 167 Influence de la température sur le film de SPEEK-OH Blue 1 à 1 % dans l'eau.

En sortie d'étuve, après évaporation de l'eau, le film de SPEEK-OH/Blue 1 1% obtenu est de couleur jaune, même couleur que le SPEEK-OH « seul ». Après l'avoir laissé refroidir 10 min à température ambiante, le film change de couleur et devient vert. Ce même film soumis de nouveau à un chauffage

(heat gun ou étuve à 50 °C) redevient jaune. Après avoir effectué l'opération plusieurs fois, nous pouvons confirmer que le phénomène observé est réversible.

Cet effet n'a pas été observé lors de la fonctionnalisation du SPEEK-OH par du Red 33. Nous avons donc voulu voir si ce phénomène était observable si l'on avait sur le même polymère deux colorants. La bi-fonctionnalisation du SPEEK-OH par 1 % de Blue 1 et 1 % de Red 33 a donc été réalisée comme illustré dans la Figure 168.

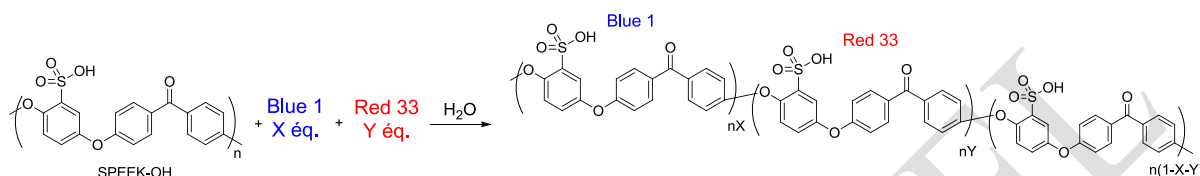


Figure 168 Bi-fonctionnalisation du SPEEK-OH par le Blue 1 et le Red 33

Cette expérience permet de montrer que les effets dus aux colorants sur les polymères mono-fonctionnalisés s'ajoutent lors de bi-fonctionnalisation, comme on peut l'observer sur la Figure 169.



Figure 169 SPEEK-OH/Blue 1 à 1 % et Red 33 à 1 % sortie d'étuve (gauche) et après 90 min à l'air (droite)

Pour le film réalisé dans l'eau, une teinte cuivrée a été observé comme dans le Red 33 et un changement de couleur au cours du temps a été mis en évidence, comme pour le Blue 1.

Les deux hypothèses, les plus probables, pouvant expliquer ce phénomène de changement de couleur peuvent être soit d'origine thermique, soit d'origine hygroscopique. Des expériences ont été menées afin de mieux comprendre cet effet.

SPEEK-OH/Blue 1 à 1% : effet hygroscopique

Les deux films (SPEEK-OH/ Blue 1 à 1 % et SPEEK-OH/Blue 1 à 1 % et Red 33 à 1 %) ont été placés dans une étuve à 50 °C pendant 1 h. Puis les films sont retirés de cette étuve et laissés à l'air libre. Des photos ainsi que des mesures de masse sont réalisés en fonction du temps. Les résultats obtenus sont retranscrits dans la Figure 170.

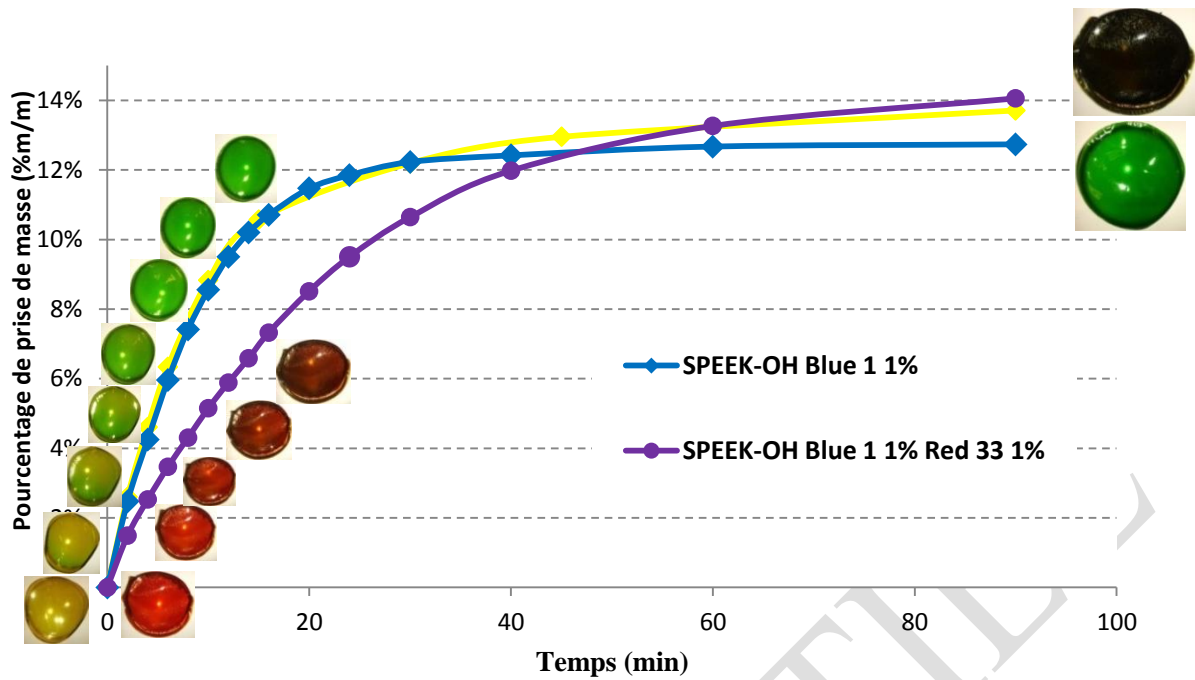


Figure 170 Comportement du SPEEK-OH/Blue 1 à 1% et du SPEEK-OH/Blue 1 à 1%/Red 33 à 1% en fonction de la température

Ces courbes permettent tout d'abord de montrer que même dans le cas d'une bi-fonctionnalisation, la présence de Blue 1 dans le polymère engendre un changement de couleur. De plus, on remarque qu'il y a prise de masse dans les deux cas. Cette prise de masse se fait très rapidement au début, puis ralentit jusqu'à atteindre un palier aux alentours de 13-15 % massique.

Le graphique permet également de voir le changement de couleur en fonction de la prise de masse et du temps. La vitesse de changement de couleur retranscrit bien la vitesse de prise de masse. On peut remarquer que dans le cas du SPEEK-OH/Blue 1 à 1%, la couleur verte est déjà atteinte après environ 16 min laissé à l'air libre (11 % de prise de masse), alors que dans le cas du SPEEK-OH/Blue 1 à 1%/Red 33 à 1% la couleur noirâtre n'est pas encore atteinte après 16 min (7 % de prise de masse).

Des analyses Infra-Rouge au cours du temps ont été réalisées en suivant le même protocole que précédemment, c'est-à-dire après sortie de l'étuve du polymère. La Figure 171 montre les spectres IR obtenus pour le film de SPEEK-OH/Blue 1 à 1% dans l'eau en fonction du temps.

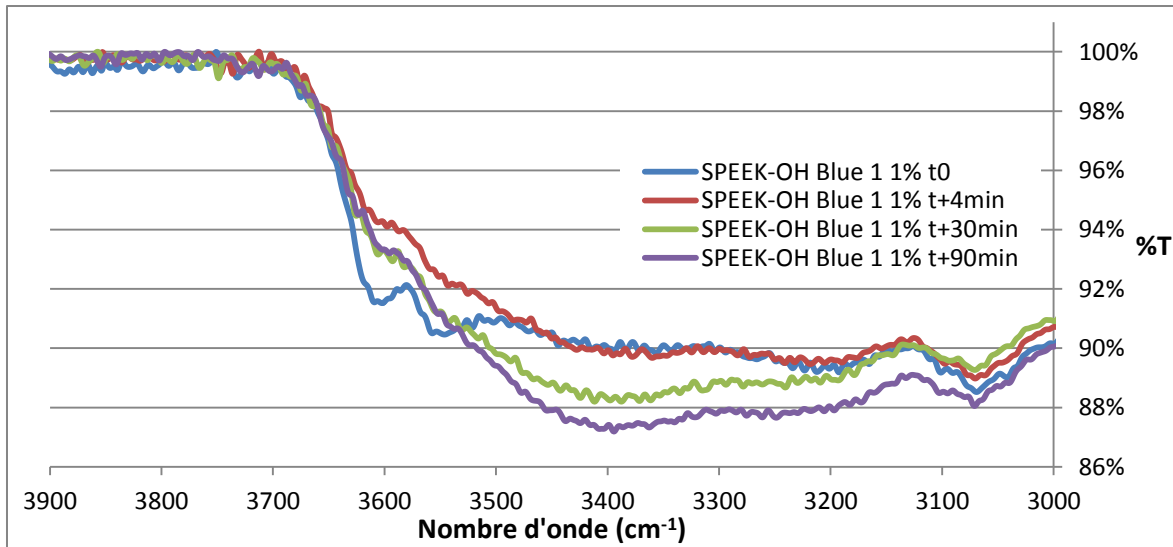


Figure 171 Mesures Infrarouge en fonction du temps

Nous pouvons en conclure que la prise de masse du film au cours du temps est bel et bien due à l'eau. En effet, au niveau de 3400 cm^{-1} , la bande caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons O-H augmente avec le temps.

* * *

Les diverses expériences réalisées ont permis de montrer que l'hydratation du polymère a une influence sur le changement de couleur.

SPEEK-OH/Blue 1 à 1% : effet thermique

Afin de voir si les phénomènes observés sont d'origine thermique, un essai a été réalisé. Après avoir sorti le film de SPEEK-OH/Blue 1 à 1% de l'étuve à 50 °C , il est immédiatement transféré dans une enceinte close sous atmosphère inerte à 4 °C pendant trente minutes. Aucun changement de couleur n'est observé, le polymère restant jaune. A l'inverse, toujours dans les mêmes conditions, le polymère est mis à 50 °C . Aucun changement de couleur n'est observé. Cette simple expérience permet d'écarter l'hypothèse d'effet thermique sur la couleur du polymère.

* * *

L'hypothèse d'un phénomène thermique étant écartée, on peut conclure que le changement de couleur est due à l'hydratation du matériau et que cette caractéristique est réversible lorsque le polymère est placé dans une atmosphère chauffée ou en présence de desséchant.

* * *



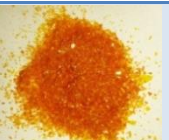








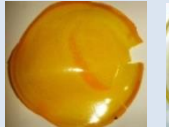

Le Blue 1 permet d'obtenir des polymères filmogènes ayant des propriétés visuelles très intéressantes. Les films obtenus ont des couleurs métalliques avec un effet miroir.

De plus, un phénomène hygroscopique permet au SPEEK-O⁺Blue 1 à 1 % de passer du jaune lorsqu'il est anhydre au vert lorsqu'il est hydraté.

Obtention de poudres et films dérivés du Yellow 5

Le Tableau 26 rapporte les différents films et poudres obtenus lors de la fonctionnalisation du SPEEK-OH par différents taux de Yellow 5.

Tableau 26 Poudres et films de dérivés de Yellow 5 polymériques

Colorant	Forme	1 %	20 %	50 %	100 %
Yellow 5 	Poudre				
	Film dans l'eau				
	Film dans le DMSO				





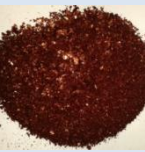

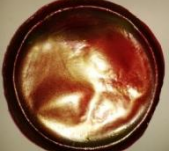
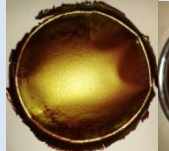


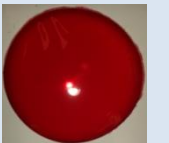


Une gamme de couleurs du jaune à l'orange a été obtenue pour les poudres. Ce nuancier de couleur est plus difficile à observer. Les films ayant un taux de fonctionnalisation inférieurs à 20 % ont des couleurs similaires aussi bien dans l'eau que dans le DMSO. Tous les films obtenus, aussi bien dans l'eau que dans le DMSO, sont transparents.

A partir de 50 % de fonctionnalisation, le polymère perd ses caractéristiques filmogènes.

Obtention de poudres et films dérivés de Red 6

Le Tableau 27 représente les différents films et poudres obtenus lors de la fonctionnalisation du SPEEK-OH par différents taux de Red 6.

Tableau 27 Poudres et films de dérivés de Red 6 polymériques

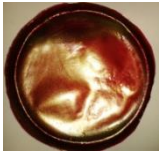
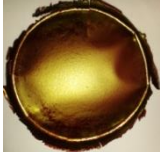


Colorant	Forme	1 %	20 %	50 %	100 %
Red 6 	Poudre				
	Film dans l'eau				
	Film dans le DMSO				

Comme pour le Red 33 et le Yellow 5, les poudres obtenues permettent d'obtenir une large gamme de couleurs, allant du rouge-orangé au rouge-cuivré. Les polymères obtenus sont tous filmogènes et comme pour le Red 33 une couleur cuivrée a été observée pour les films réalisés dans l'eau. Les films dans le DMSO sont translucides et très brillants, sauf pour le matériau fonctionnalisé à 100 % qui a une couleur cuivrée.

Les films obtenus dans le DMSO sont tous transparents sauf lors de la fonctionnalisation à 100 %. Le film à 1 % réalisé dans l'eau est lui aussi transparent.

Les films obtenus dans l'eau avec ce colorant ont une autre particularité, ils ont des faces de couleurs différentes. Les photos de ces films sont rapportées dans le Tableau 28.

Tableau 28 Aspect différents des faces d'un même film

Face	[SPEEK-OH/Red 6]	
	5 %	20 %
Face du dessus (A l'air)		
Face du dessous (En contact avec la boîte de Petri)		

La face en contact avec l'air lors de l'évaporation du solvant a des nuances cuivrées ou dorées. Par contre la face du côté de la boîte de Petri a un aspect mat et brillant. Des études de surface vont être

réalisées afin de comprendre ce phénomène qui pourrait être dû au différent taux d'humidité entre les deux faces.

* * *

Le solvant joue un rôle important sur les propriétés visuelles des matériaux sous forme de film. Les films obtenus dans l'eau et dans le DMSO sont différents en termes de couleur et d'aspect.

Une différence notable d'aspect et de couleur a également été observée entre les poudres et les films.

Ces polymères sont globalement plus filmogènes dans un solvant comme le DMSO dans l'eau.

Certains des polymères synthétisés ont un aspect brillant prononcé et certains films sont également dotés d'un pouvoir réfléchissant (« effet miroir » RED 33 et Blue 1 à 100 %).

L'effet brillant/métallique recherché a été trouvé dans certaines conditions pour les colorants Red 33, Blue 1 et Red 6 dans le DMSO. Des nuances cuivrées et dorées ont pu être obtenues lorsque les films ont été préparés dans l'eau.

Dans tous les cas, les polymères sous forme de poudres sont très facilement broyables. Cette observation est très intéressante pour une modification éventuelle de la granulométrie des poudres. Différentes tonalités de couleur peuvent être obtenues, parfois bien loin de la couleur initiale du colorant utilisé. En comparant la couleur du colorant « seul » avec la couleur des poudres synthétisées, on se rend compte de l'impact de la fonctionnalisation sur les propriétés visuelles des poudres.

IV. Conclusions et perspectives

La fonctionnalisation du SPEEK-OH par des colorants a permis de mettre en avant un fort potentiel de ce sujet. Différentes gammes de couleurs ont pu être obtenues avec différents effets : caractère filmogène, aspect métallique, cuivré, doré, couleur mate ou brillante, effet miroir, faces différentes, ... Le travail de multi-fonctionnalisation peut être envisagé, afin de mettre en place une large gamme de colorations.

La préparation de nouveaux matériaux colorés a pu être réalisée grâce à la fonctionnalisation de polymères par des colorants. Ces macromolécules ont montré des propriétés intéressantes aussi bien sous forme de poudre que sous forme de film.

Ce travail de fonctionnalisation a permis d'obtenir différentes teintes et effets, notamment l'obtention de polymères brillants avec des effets métalliques issus de matières premières uniquement organiques.

Des mesures de brillance ainsi que des études de surface seront réalisés par la suite, afin de mieux comprendre les phénomènes observés et particulièrement sur les films.

Ce sujet pourra être complété par un travail de fonctionnalisation de polymères par d'autres colorants, avec d'autres polymères de la famille des PAE (PEKK, PEES, PES, ...), à différents taux de fonctionnalisation.

Le greffage de différents motifs sur les polymères, en mode « multi-fonctionnalisation », permettra de mieux maîtriser la solubilité des composés. Ce travail de multi-fonctionnalisation pourra également être envisagé en greffant des composés, autres que des colorants, afin d'apporter de nouvelles propriétés aux polymères (adhésion, principes actifs, antibactérien,...).

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

**Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation de
nouveaux matériaux pour des applications comme
bactéricides**

CONFIDENTIEL

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de valoriser les réactions de fonctionnalisation réalisées sur les polymères et plus particulièrement des dérivés fonctionnalisés par des acides sulfoniques. En effet, la préparation de sels l'ammonium ou encore de sels métalliques à partir de ce type de groupement d'acide fort peut être envisagée. Les sels d'ammonium sont des composés connus comme étant de bons antibactériens [146]. Nous avons donc préparé une série de sels de sulfonates polymériques. Une évaluation de ces nouvelles macromolécules en tant que biocides a été effectuée. Des dérivés polymériques de sulfonamide ont aussi été préparées et leurs activités antimicrobiennes ont été également évaluées et comparées aux sels de sulfonates.

La recherche dans le domaine des matériaux biocides connaît un essor important, car il est devenu urgent de trouver de nouveaux agents antibactériens pour répondre aux problèmes de santé publique comme les infections par des microorganismes et des bactéries, par exemple. Du fait que les bactéries deviennent de plus en plus résistantes aux agents biocides utilisés actuellement, il est nécessaire de trouver de nouveaux composés alternatifs.

Dans de nombreux domaines, les infections microbiennes sont fréquentes, comme dans le secteur médical ou dentaire ou encore dans l'industrie agroalimentaire. Actuellement, la plupart des biocides utilisés sont des molécules de faible masse molaire. Toutefois, ces petites molécules présentent des inconvénients liés à leurs toxicités ou leurs faibles activités à long terme. La fonctionnalisation de polymères par ces agents antibactériens pourrait permettre de diminuer leur toxicité en diminuant, entre autres, leur pénétration à travers la peau tout en maintenant de bonnes activités à long terme.

La recherche dans le développement de polymères bactéricides représente un défi important pour la communauté scientifique, aussi bien académique qu'industrielle. Certaines fonctions chimiques ont montré leurs efficacités antibactériennes, comme par exemple, les groupements ammonium [146], phosphonium [146], ou encore les sels métalliques et particulièrement les sels de cuivre (II) [147] et d'argent (I) [148].

De nombreux polymères ont été étudiés afin de synthétiser ces biomatériaux et les dérivés de PEAK constituent des matériaux présentant des propriétés intéressantes pour cette application. En effet, ce type de macromolécule est stable chimiquement, insoluble dans les solvants organiques classiques ainsi que dans l'eau et surtout biocompatible. Ces matériaux n'ont pourtant jamais été étudiés en tant que biocides. Cela peut s'expliquer par une fonctionnalisation difficile à mettre en œuvre. Grâce au travail de fonctionnalisation réalisé en amont, il nous a semblé possible d'accéder à un ensemble de composés potentiellement antibactériens, en trois étapes à partir d'un polymère de type PAEK.

Dans cette partie, nous nous sommes donc intéressés à la préparation de matériaux potentiellement bactéricides dérivés de PEEK. Des fonctions de type sulfonate d'ammonium, sulfonimide d'ammonium, bis(sulfonyl)imide d'ammonium, sulfonamide ou encore sulfonate métallique ont pu être greffées sur ce polymère, comme le montre la Figure 172.

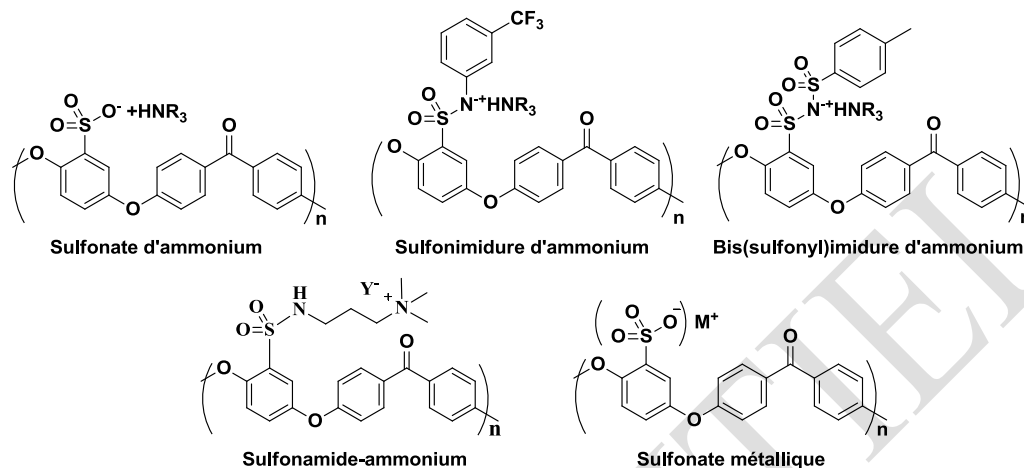


Figure 172 Structures de polymères pouvant présenter d'éventuelles activités antibactériennes

Nous discuterons par la suite de la préparation ainsi que de l'évaluation de l'activité bactéricide de ces familles de composés.

II. Bibliographie

Dans cette partie bibliographie, nous nous sommes intéressés tout d'abord aux agents antibactériens de faibles poids moléculaires couramment utilisés et à leurs limitations. Puis une étude des fonctions chimiques ainsi que des polymères permettant d'obtenir des matériaux avec des activités biocides sera effectuée.

Le contrôle de la croissance des microbes, comme les bactéries, les champignons, les levures ainsi que les algues présente une partie importante de la recherche. En effet, le traitement d'infections microbiennes est de plus en plus difficile. Un grand nombre de souches microbiennes est devenu résistant aux traitements actuels [149]. A titre d'exemple, *Staphylococcus aureus* est résistant à la méthicilline, une bactérie responsable de la majorité des infections nosocomiales [150]. Ces infections par les microorganismes sont parmi les premières causes de décès dans le monde [151]. C'est pour cela que la recherche de nouveaux agents antibactériens plus efficaces est devenue indispensable. Pour limiter au maximum ces infections et obtenir des matériaux stériles, il existe trois méthodes :

- La première au moyen de vapeur chaude ou de chaleur sèche.
- La seconde méthode consiste à traiter la surface d'un matériau par un agent antimicrobien de faible masse moléculaire.

- La troisième méthode est l'utilisation de matériaux ayant des propriétés antimicrobiennes.

La stérilisation au moyen de vapeur chaude ou de chaleur sèche est une méthode qui permet d'éliminer les bactéries d'une surface [152]. L'utilisation de ces matériaux reste limitée, car l'environnement où ils sont employés doit impérativement être stérile au risque d'être de nouveau colonisé par des microorganismes.

La seconde méthode consiste à traiter la surface d'un matériau par un agent antimicrobien. Ces agents sont des composés capables de détruire les microorganismes responsables d'infection [153]. L'utilisation de désinfectants, tels que l'hypochlorite ou le peroxyde d'hydrogène permet de traiter ces surfaces afin d'empêcher ou de diminuer au maximum la prolifération de microorganismes. Un des désinfectants les plus utilisés dans les produits d'hygiène ou d'entretien est le triclosan dont la structure chimique est représentée dans la Figure 173.

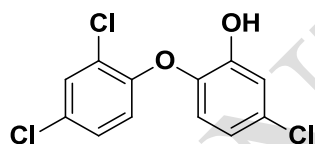


Figure 173 Structure chimique du triclosan

Ces matériaux une fois traités peuvent être utilisés dans un environnement non stérile mais pas sur de longues périodes. En effet, ces traitements ne sont pas permanents, car ces agents antimicrobiens ne sont pas fixés aux matériaux et peuvent donc être facilement éliminés. Cela entraîne deux problèmes majeurs. En premier lieu, il existe un risque d'infection en cas de contamination de la surface du matériau. L'utilisation fréquente de ces désinfectants pose également des problèmes environnementaux [154], particulièrement graves dans le cas de triclosan [155].

La troisième méthode est de se servir de matériaux ayant des propriétés antimicrobiennes. Ces matériaux antimicrobiens peuvent empêcher la croissance de microorganismes à leurs surfaces en les détruisant et donc en inhibant leur propagation.

L'utilisation de macromolécules antimicrobiennes présentent plusieurs avantages tels que la faible perméabilité au travers de la peau ou encore la diminution du risque de pollution de l'environnement. En effet, ces matériaux ont des masses moléculaires supérieures à 500 g.mol^{-1} , qui est la masse minimum nécessaire pour considérer que leur pénétration dans la peau est nulle [136]. Enfin, comme ces matériaux sont eux même antibactériens, il n'est pas utile de traiter leur surface, ce qui limite grandement les rejets dans l'environnement.

De ces trois types de stérilisation, l'utilisation de matériaux antimicrobiens semble être la solution la plus intéressante, mais la seconde méthode reste à l'heure actuelle la méthode la plus courante. Cela

peut s'expliquer par la quantité limitée de matériaux biocides disponibles. Il existe un certain nombre de publications relatant la formation de ce type de matériaux qui est rapporté dans une revue de J. C. Tiller [156].

Les premiers polymères ayant montré des propriétés biocides ont été découverts par Cornell et Dunraruma dans les années 1960. Ils ont montré le potentiel antimicrobien des dérivés des 2-méthacryloxytroponones [157]. La structure de ce polymère est présentée dans la Figure 174.

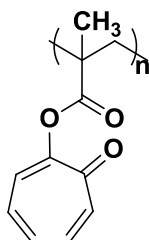


Figure 174 Structure générale des poly(2-méthacryloxytroponones)

Dans les années 1970, deux publications décrivent la préparation de polymères fonctionnalisés par des groupements ammonium quaternaire et ont montré l'efficacité de ce type de fonction chimique comme agent biocide [158].

Depuis les années 80, de nombreuses nouvelles macromolécules ayant des propriétés antimicrobiennes ont été décrites. Plusieurs revues rapportent les structures ainsi que les efficacités antimicrobiennes de ces matériaux [159, 160, 161, 162, 163]. Les polymères les plus couramment utilisés pour la préparation de ces composés sont des dérivés de poly(styrènes), de (méthacrylates), de poly(amides), de poly(saccharides), de poly(esters), de poly(alcool de vinyles) ou encore de poly(éthers) [159]. La structure du polymère influe peu sur le caractère biocide du matériau. On peut simplement le considérer comme un support de la fonction ayant des activités microbiennes. Le choix du polymère est tout de même important, car selon sa composition, il peut avoir des propriétés plus ou moins intéressantes, comme la stabilité dans le milieu où il est utilisé, la toxicité ou encore la solubilité.

Les fonctions chimiques présentes sur le matériau sont à la base de l'activité antibactérienne. Des motifs de type imidazole [159a], dopamine [160] ou encore guanidine [159c,161,164] ont montré de bons résultats en tant que biocides. Des fonctions chimiques courantes telles que les alcools, les acides carboxyliques ainsi que les halogénures, en particulier les chlorures ont aussi montré des activités antimicrobiennes [162]. Les groupements chimiques les plus efficaces et les plus décrits restent les sels d'ammonium, de phosphonium et de sulfonium comme présentés dans la Figure 175. Ces dérivés ont montré leurs capacités exceptionnelles à réduire le nombre de bactéries lorsqu'elles se trouvent en contact avec toutes sortes de matériaux [146,159,161,163,165].

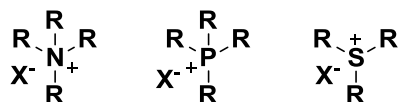


Figure 175 Structures de sels d'ammonium, de phosphonium et de sulfonium

Les sels métalliques, et particulièrement les sels de cuivre (II) [147] et d'argent (I) [148] sont également d'excellents biocides. En revanche, si ces composés ne sont pas des sels de haute masse moléculaire, ils peuvent être absorbés par les cellules de l'épiderme [166]. L'utilisation de sels métalliques fixés sur un polymère prend donc toute son importance.

L'utilisation de polymères comme agents antimicrobiens peut donc présenter plusieurs avantages [156] :

- Limitation de la toxicité des molécules de faible poids moléculaire par rapport aux matériaux polymériques
- Matériaux utilisables en milieu non stérile
- Activités antibactériennes plus résistante sur des durées longues.

Le polymère antimicrobien idéal devrait posséder les caractéristiques suivantes [159a] :

- Stable dans les conditions d'utilisation
- Insoluble en milieu aqueux
- Non toxique
- Activité antimicrobienne rapide et maintenue sur le long terme
- Propriétés antibactériennes sur un large spectre de microorganismes pathogènes

Dans le cadre de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la préparation de différentes macromolécules dérivées du PEEK. Des sels d'ammonium ainsi que des sels métalliques ont pu être fixés sur ce polymère. Ces fonctions ont été choisies pour deux raisons. Tout d'abord car elles offrent de bons résultats en tant qu'antibactériens selon la bibliographie. Ensuite, pour des raisons de facilité de mise en œuvre des synthèses.

L'activité de ces dérivés polymériques a été évaluée de manière préliminaire sur deux souches bactériennes, le *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus aureus*. Ces deux bactéries sont généralement résistantes aux antibiotiques et très répandues. Il nous a donc semblé intéressant de tester les nouveaux matériaux sur ces organismes afin de juger de leurs efficacités.

III. Résultats et discussions

Pour la préparation de nouveaux polymères ayant d'éventuelles activités antibactériennes, plusieurs voies de synthèse ont été développées. Dans un premier temps, des sels de sulfonate d'ammonium polymériques ont été préparés. Pour cela, le SPEEK-OH a été mis en jeu avec différents amines primaires, secondaires et tertiaires. Un aperçu de ces réactions a déjà été montré dans le chapitre 4.

Des sels de sulfonimide et de bis(sulfonyl)imide ont également été préparés à partir du SPEEK-Cl avec différents sels d'ammonium dans le but de déterminer l'influence de l'anion polymérique sur l'activité antibactérienne.

La préparation de sulfonates métalliques polymériques sera aussi effectuée à partir du SPEEK-OH.

Enfin, la préparation de polymères à base de groupements sulfonamide sera présentée. Ces polymères fonctionnalisés de façon covalente seront préparés à partir de SPEEK-Cl et pourront contenir ou non des motifs ioniques.

III.1. Synthèse de polymères en vue de leurs propriétés antibactériennes

➤ Préparation de sels de sulfonates polymériques

Le SPEEK-OH a été utilisé pour la préparation de sulfonates d'ammonium polymériques. Ces synthèses mettent en jeu ce polymère avec plusieurs amines différemment substituées comme le montre la Figure 176. Un sel dérivé du SPEES-OH a également été préparé.

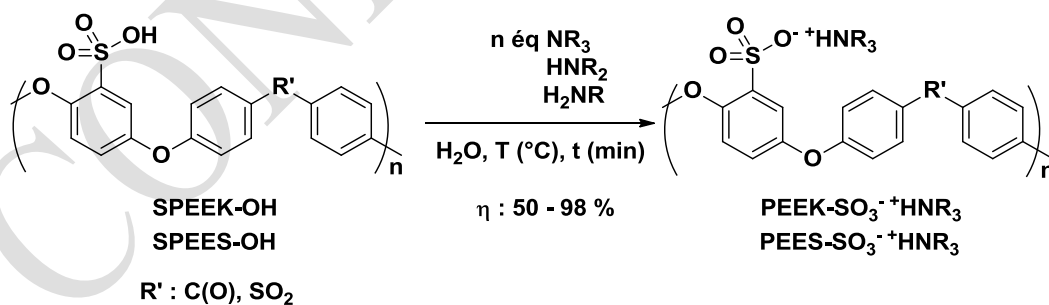
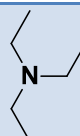
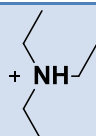
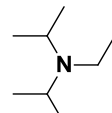
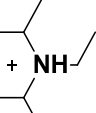






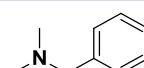
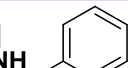
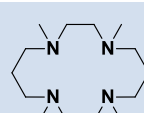
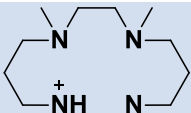
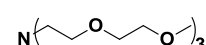
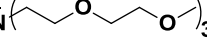
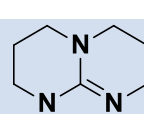
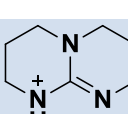
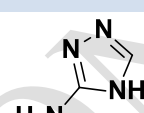
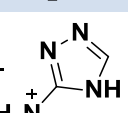


Figure 176 Préparation des sels d'ammonium dérivés du PEEK ou du SPEES

Dix amines ont été utilisées pour la préparation de sulfonates d'ammonium polymériques et les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 29.

Tableau 29 Préparation des sels d'ammonium dérivés du SPEEK-OH

Entrée	NR ₃	T (°C)	t (min)	η (%)	Polymère-SO ₃ ⁻ HNR ₃ ⁺
1 ^a		25	15	98	PEEK-SO ₃ ⁻ + NH 
2 ^a		25	15	98	PEEK-SO ₃ ⁻ + NH 
3 ^a		25	15	98	PEEK-SO ₃ ⁻ HN 
4 ^b		100	120	98	PEEK-SO ₃ ⁻ HN 
5 ^b		100	120	98	PEEK-SO ₃ ⁻ HN 
6 ^b		100	120	50	PEEK-SO ₃ ⁻ NH 
7 ^b		25	15	97	PEEK-SO ₃ ⁻ 
8 ^b		25	15	93	PEEK-SO ₃ ⁻ HN 
9 ^{a, c}		25	60	98	PEES-SO ₃ ⁻ 
10 ^a		25	60	93	PEEK-SO ₃ ⁻ 

^a 1,1 éq. d'amine ; ^b 3 éq. d'amine, ^c Réaction avec le SPEES-OH

Les sels d'ammonium de la triéthylamine (entrée 1), de l'isopropyléthylamine (entrée 2) et de la pyridine (entrée 3) ont été obtenus avec des rendements de 98 % en 15 min de réaction à température ambiante, en utilisant de l'eau comme solvant. En revanche, l'obtention des sels d'ammonium de la trihexylamine (entrée 4) et de la trioctylamine (entrée 5) est plus difficile, car ces amines sont insolubles dans l'eau. Il a donc été nécessaire de chauffer le mélange réactionnel à reflux pendant 2 h, en présence de trois équivalents d'amine, pour d'obtenir des rendements quasi-quantitatifs en sulfonate d'ammonium polymérique. Le sel d'ammonium de la diméthylbenzylamine (entrée 6) a été obtenu avec un rendement de 50 %, même lorsque la réaction se déroule aux reflux de l'eau. Les sels d'ammonium du tétraméthylcyclam (entrée 7) et du tris(2-(2-méthoxyéthoxy)éthyl)amine (entrée 8) ont pu être obtenus à température ambiante en 15 min, avec des rendements respectivement de 97 % et de

93 %. Pour obtenir ces sels il a été nécessaire d'employer trois équivalents d'amine. Enfin, les deux sels d'ammonium d'analogues de guanidine (entrées 9 et 10) ont été obtenus avec des rendements respectifs de 98 % et 93 % après une heure de réaction.

Dans le but d'évaluer l'influence du polymère sur l'activité antibactérienne, l'entrée 9 est un sel de SPEES-OH.

* * *

Les sulfonates d'ammonium polymériques dérivés du SPEEK-OH et du SPEES-OH ont été préparés avec de rendements supérieurs à 93 % sauf pour le sel d'ammonium de la diméthylbenzylamine (entrée 6). Les sels synthétisés peuvent être des amines primaires, secondaires ou tertiaires.

Une analyse de l'activité antibactérienne d'une partie des composés décrits ci-dessus sera effectuée pour évaluer l'influence du groupement ammonium. Afin de pouvoir déterminer l'influence d'un composé ionique ou non, des polymères sulfonamide ont été préparés.

➤ Préparation sulfonamides polymériques

Des réactions de sulfonamidation ont été réalisées entre le SPEEK-Cl et une amine primaire ou secondaire comme le montre la Figure 177.

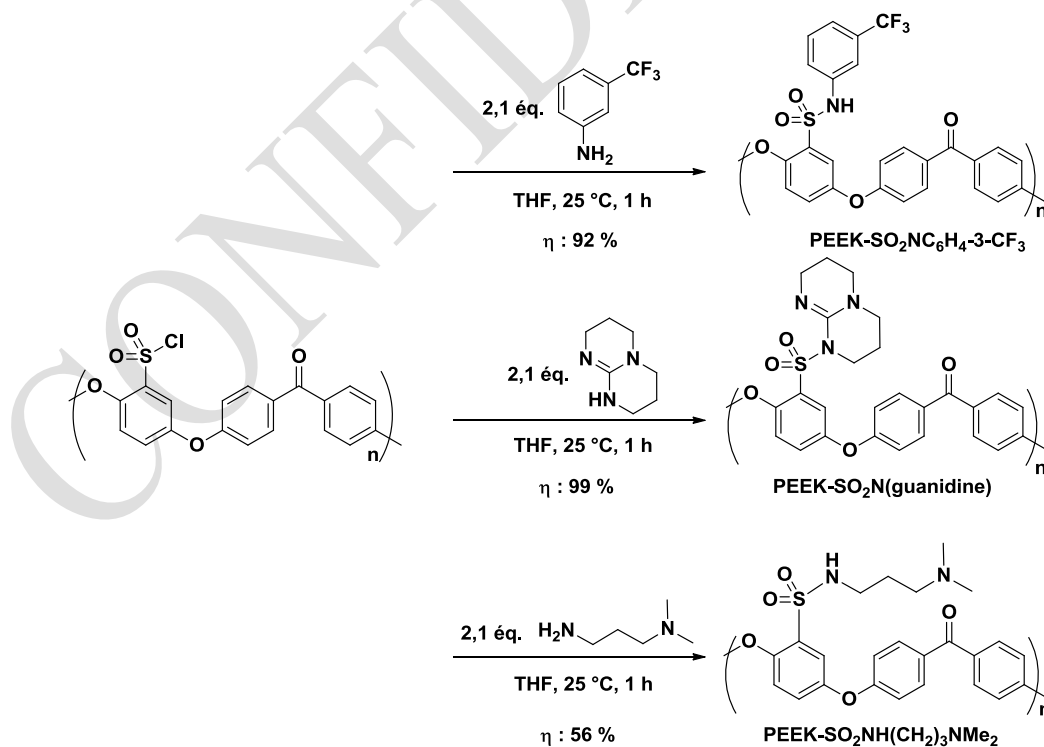


Figure 177 Préparation de sulfonamides polymériques

Les trois réactions ont été réalisées dans le THF à 25 °C pendant 1 h. Les composés PEEK-SO₂C₆H₄CF₃ et PEEK-SO₂N(guanidine) ont été obtenus avec un rendement respectif de 92 % et de 99 %. Par contre, en ce qui concerne la réaction avec la seconde amine, la *N,N*-diméthylpropane-1,3-diamine, un rendement plus faible de 56 % a été obtenu.

* * *

Les composés PEEK-SO₂C₆H₄CF₃ et PEEK-SO₂NH(CH₂)₃NMe₂ sont des intermédiaires intéressants. En effet, des sels de sulfonimide peuvent être préparés à partir du premier composé. En ce qui concerne le second composé, il contient une amine tertiaire qui peut être quaternisée. Ces deux stratégies ont été réalisées et seront discutées dans les points suivants.

➤ Préparation de sels de sulfonimide polymériques

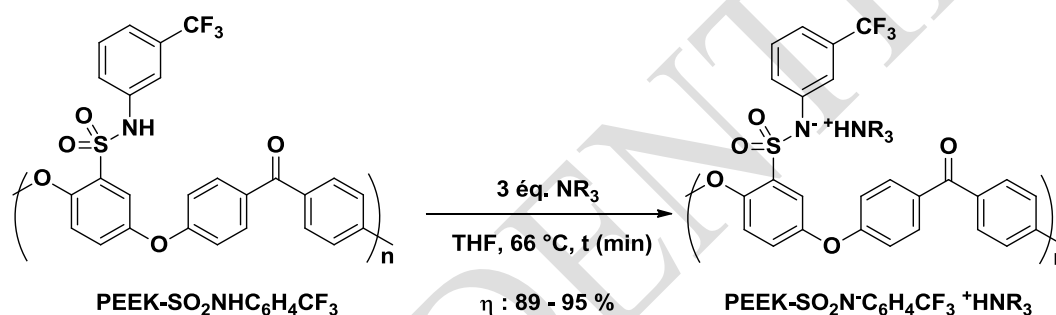


Figure 178 Préparation de sulfonimides d'ammonium

Cette réaction consiste à faire réagir le sulfonamide polymérique avec une amine tertiaire afin de former un sel de sulfonimide d'ammonium. Cette synthèse a été réalisée avec trois amines différentes et les résultats sont rapportés dans le Tableau 30.

Tableau 30 Préparation de sulfonimide d'ammonium

Entrée	NR ₃	t (h)	η (%)	PEEK-SO ₂ N ⁺ PhCF ₃ ⁻ HNR ₃
1		3	95	PEEK-SO ₂ N ⁺ C ₆ H ₄ -3-CF ₃ ⁻ + NH ⁺
2		5	89	PEEK-SO ₂ N ⁺ C ₆ H ₄ -3-CF ₃ ⁻ HN ⁺
3		5	89	PEEK-SO ₂ N ⁺ C ₆ H ₄ -3-CF ₃ ⁻ HN ⁺

Le sel de sulfonimure de triéthylammonium a été obtenu avec un rendement de 95 % après 5 h à 66 °C. Les deux autres sels ont été obtenus avec des rendements de 89 %. Pour réaliser cette réaction, le chauffage au reflux du THF est nécessaire, car le sulfonamide n'est pas suffisamment acide pour que la réaction ait lieu à température ambiante, contrairement à une fonction acide sulfonique.

* * *

Toujours dans le but d'évaluer l'influence de l'anion polymérique sur l'activité biocide, un sel de bis(sulfonyl)imure de triéthylammonium a également été préparé.

➤ Préparation d'un sel de bis(sulfonyl)imure polymérique

La Figure 179 représente le schéma réactionnel de la préparation du PEEK-SO₂N⁻SO₂p-tolC₆H₄^{+HNEt₃}.

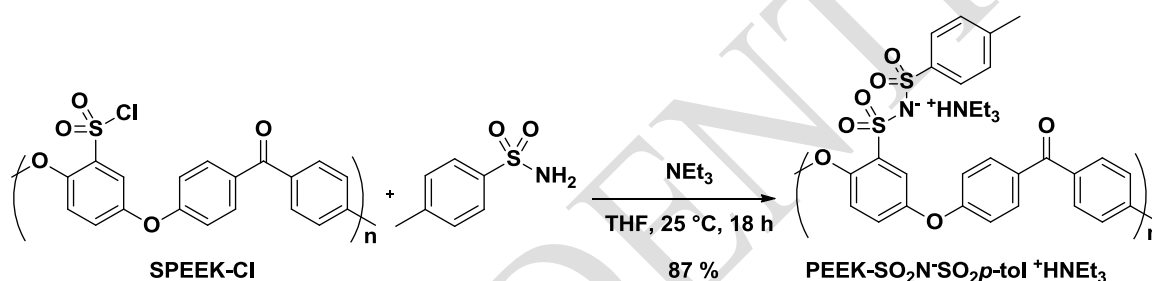


Figure 179 Préparation d'ion bis(sulfonyl)imure polymérique

Cette réaction a été réalisée en une seule étape. Elle met en jeu du SPEEK-Cl et du *p*-toluènesulfonamide et présence de triéthylamine, qui joue le rôle de base. Cette réaction est relativement lente, 18 h sont nécessaires pour obtenir 87 % de rendement.

➤ Préparation d'autres sels d'ammonium polymériques

Le second composé, à savoir, le PEEK-SO₂NH(CH₂)₃NMe₂, contient une fonction amine tertiaire qui, par une réaction de méthylation, a pu être quaternisée comme le montre la Figure 180.

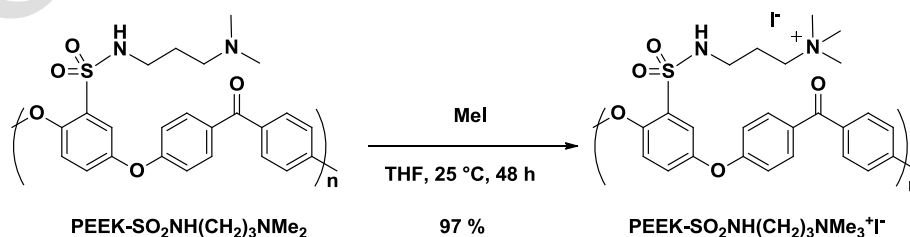


Figure 180 Méthylation de l'amine tertiaire supportée sur polymère

Cette réaction de méthylation a été réalisée dans le THF en mettant en jeu le sulfonamide polymérique et l'iodure de méthyle. La quaternisation de la fonction amine est relativement lente et cela peut être dû à l'insolubilité du polymère dans le THF. Après 48 h à 25 °C, 97 % de rendement en produit de méthylation a été obtenu.

Afin d'évaluer l'influence de l'anion de ce type de polymère, l'échange de l'iodure par un ion hydroxyde a été réalisé comme le montre la Figure 181.

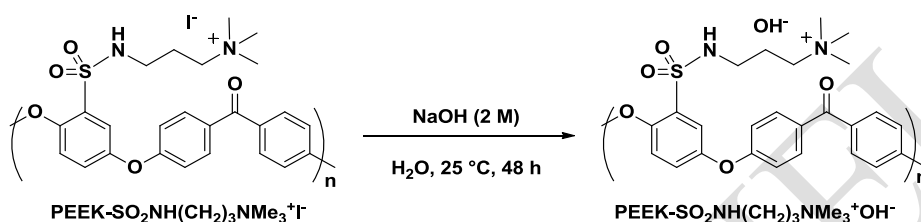


Figure 181 Echange de l'anion iodure d'une fonction ammonium polymérique par un anion hydroxyde

Cet échange a été effectué par une solution de NaOH (2 M) pendant 48 h à 25 °C. Un rendement quantitatif a été obtenu. Aucun solvant deutéré disponible au laboratoire n'a permis de solubiliser ce polymère et donc de réaliser une RMN du proton. L'infrarouge montre la présence l'ion OH⁻.

➤ Préparation d' sulfonates métalliques polymériques

Des sels d'argent (I) et de cuivre (II) ont été décrits dans la bibliographie comme étant de bons agents antibactériens [147, 148]. Par analogie, des sels métalliques d'argent (I) et de cuivre (II) polymériques ont été préparés selon la Figure 182.

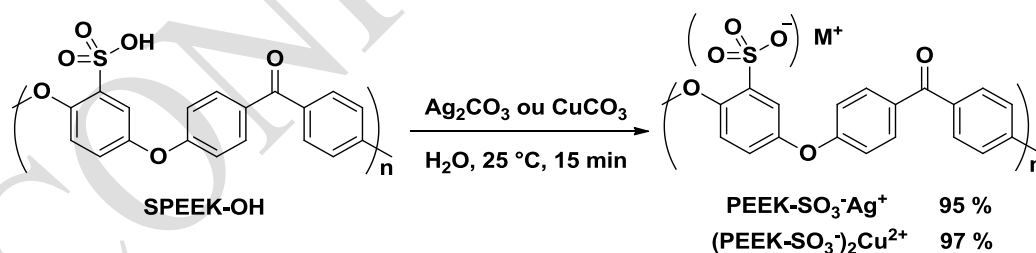


Figure 182 Préparation de sels métalliques polymériques

La réaction a été effectuée en mettant en jeu du SPEEK-OH avec du carbonate métallique dans l'eau. Le temps de réaction est de 15 min et le seul sous-produit formé est du CO₂, ce qui facilite la purification. Des rendements de 95 % et de 97 % respectivement en sel d'argent (I) et de cuivre (II) ont été obtenus.

III.2. Mesures de l'activité antibactérienne

Une analyse de l'activité antibactérienne de dix-huit polymères a été réalisée. Ces dix-huit macromolécules ont été choisies afin d'avoir la plus grande diversité structurale, dans le but de pouvoir déterminer le type de fonction ayant le plus fort potentiel antibactérien.

Afin de comparer l'activité de ces polymères, le 2-phénoxyéthanol a été utilisé comme témoin et a été analysé dans les mêmes conditions expérimentales. En effet, le 2-phénoxyéthanol est connu pour être un excellent bactéricide [167].

L'évaluation de l'activité antibactérienne des différents polymères a été réalisée par une société extérieure, MIDAC, sur deux bactéries, la *Pseudomonas aeruginosa* et la *Staphylococcus aureus*. Toutes les analyses ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales à deux temps de mise en contact avec les polymères. Ces analyses consistent à observer l'augmentation ou la diminution de microorganismes, tout d'abord, dès la mise en contact c'est-à-dire à T0, afin d'évaluer l'activité à court terme. Puis, une analyse a été réalisée après sept jours, que l'on notera T7, dans le but de déterminer si l'activité peut être maintenue après cette durée.

La mesure consiste à injecter sur le matériau à analyser une quantité connue de bactéries, dans notre cas, $1,5 \cdot 10^4$ UFC (Unités Formant Colonies) de *Pseudomonas aeruginosa* et $1,4 \cdot 10^4$ UFC de *Staphylococcus aureus*. Une mesure à T0 et à T7 de la population de bactéries est effectuée, afin de déterminer l'apparition ou la disparition de ces dernières. Les résultats sont exprimés en log de réduction du nombre de bactéries :

$$\text{Log (réduction microorganismes)} = X$$

Une valeur négative indique que la population de bactéries est en augmentation ; au contraire, une valeur positive indique une réduction. Cette méthode d'analyse présente des valeurs maxima de réduction du nombre de microorganismes, à savoir, $X > 3,18$ pour la *Pseudomonas aeruginosa* et de $X > 3,15$ pour la *Staphylococcus aureus*.

La Figure 183 rapporte les résultats sur les deux bactéries qui ont été obtenus avec la molécule témoin, le 2-phénoxyéthanol à T0 et T7.

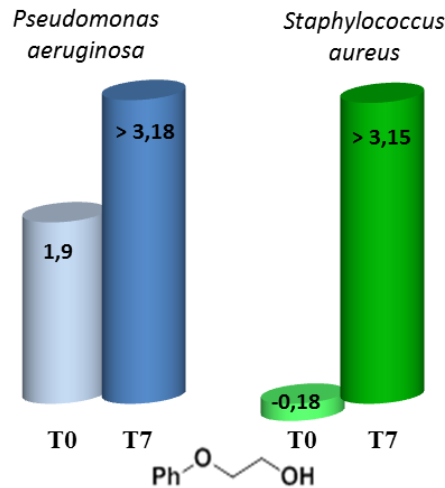


Figure 183 Activité antibactérienne du 2-phénoxyéthanol

A T0 pour la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* (Figure 183), une réduction des microorganismes de $X = 1,90$ a été observée. Cela montre que le 2-phénoxyéthanol a une efficacité très rapide contre cette bactérie. De plus, ce composé garde une activité après sept jours en contact avec la bactérie avec une diminution de $X > 3,18$.

Pour la bactérie *Staphylococcus aureus* (Figure 183), un X de $-0,18$ a été observée à T0, en d'autre terme, le phénoxyéthanol n'a pas d'activité sur des temps très courts. A contraire, à T7 une forte réduction a été observée avec $X > 3,15$.

* * *

Le 2-phénoxyéthanol montre une très bonne efficacité après 7 jours en présence des deux bactéries. Par contre pour des temps courts, ce composé n'est actif que sur le *Pseudomonas aeruginosa* (Figure 183).

Pour plus de clarté, les différents polymères que nous avons préparé, ont été classés selon leur structure, afin de mieux pouvoir les comparer. De plus, les résultats obtenus pour chaque polymère seront comparés, dans cette discussion, avec le 2-phénoxyéthanol.

➤ Produits de départ

Les activités des deux polymères de départ, c'est-à-dire le SPEEK-OH et le SPEEK-Cl, sont présentées dans la Figure 184 et Figure 185.

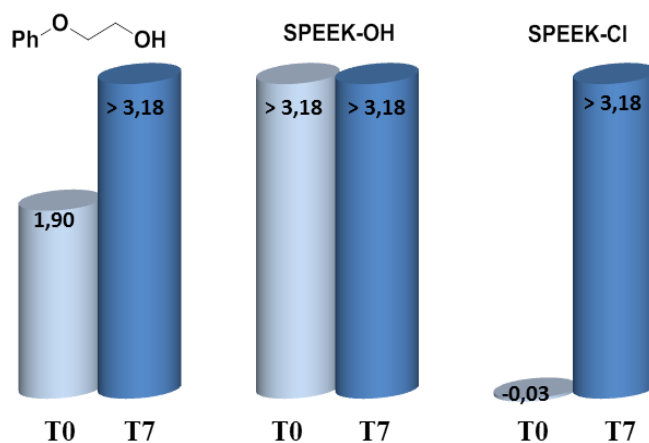


Figure 184 Comparaison des activités antibactériennes des produits de départ sur la bactérie : *Pseudomonas aeruginosa*

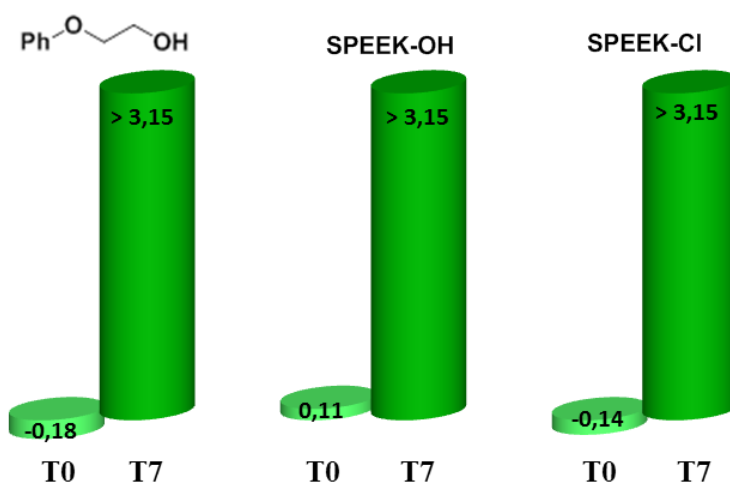


Figure 185 Comparaison des activités antibactériennes des produits de départ sur la bactérie : *Staphylococcus aureus*

Le SPEEK-OH montre une très forte activité *vis-à-vis* de la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* (Figure 184), c'est-à-dire que l'on a une réduction des microorganismes avec une valeur de X > 3,18 aussi bien pour les mesures à T0 qu'à T7. En ce qui concerne la bactérie *Staphylococcus aureus* (Figure 185), à T0 une légère diminution de la quantité de microorganismes est observée, contrairement au 2-phénoxyéthanol. A T7, une forte diminution des bactéries a pu être montrée avec une valeur de X > 3,15.

Ces résultats peuvent être expliqués par la forte acidité du groupement acide sulfonique. Le SPEEK-Cl, quant à lui, donne pour une durée de 7 jours des fortes réductions de la quantité des deux

microorganismes, avec des valeurs maxima observables. Pour T0, par contre, une augmentation du nombre de bactéries a été observée.

* * *

Le SPEEK-OH est très efficace même sur des temps courts d'exposition ce qui est probablement dû à la forte acidité de ce polymère. Cependant, cette acidité n'est pas compatible avec un milieu vivant, ce qui limite fortement les possibilités d'application. Quant au SPEEK-Cl, il présente une bonne activité pour des durées de sept jours, mais a une activité nulle pour des temps très courts.

➤ *Activité antibactérienne : influence du cation métallique*

La Figure 186 et la Figure 187, relatent des activités antibactériennes obtenues pour les deux dérivés métalliques polymériques préparés, des sels d'argent (I) et de cuivre (II). Les résultats observés pour le SPEEK-OH sont aussi reprises dans ces figures afin d'évaluer l'influence du métal sur l'effet bactéricide.

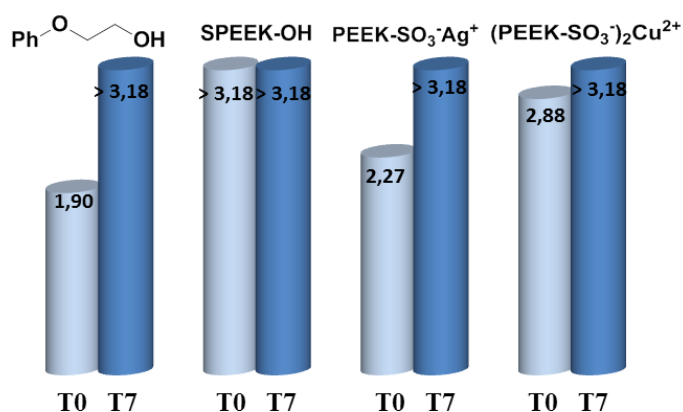


Figure 186 Comparaison des activités antibactériennes des sels métalliques sur la bactérie : *Pseudomonas aeruginosa*

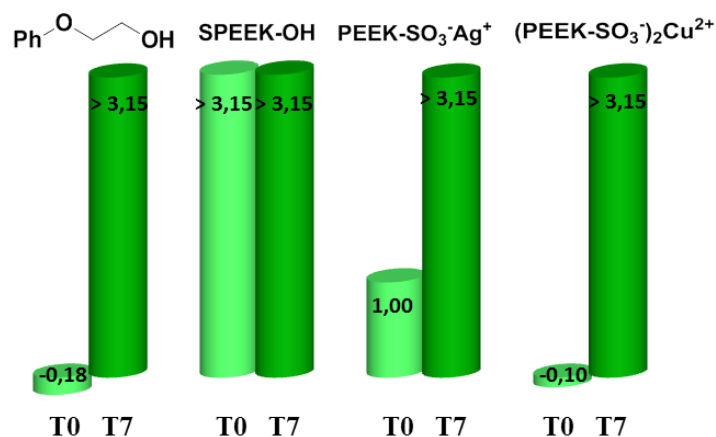


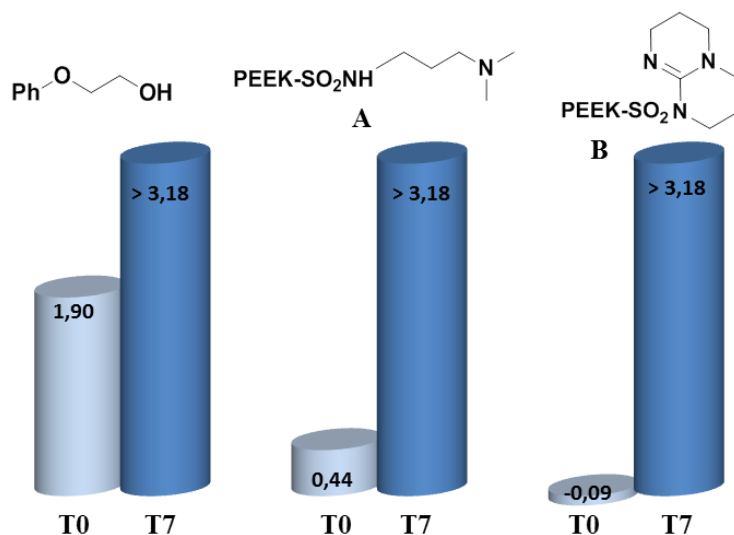
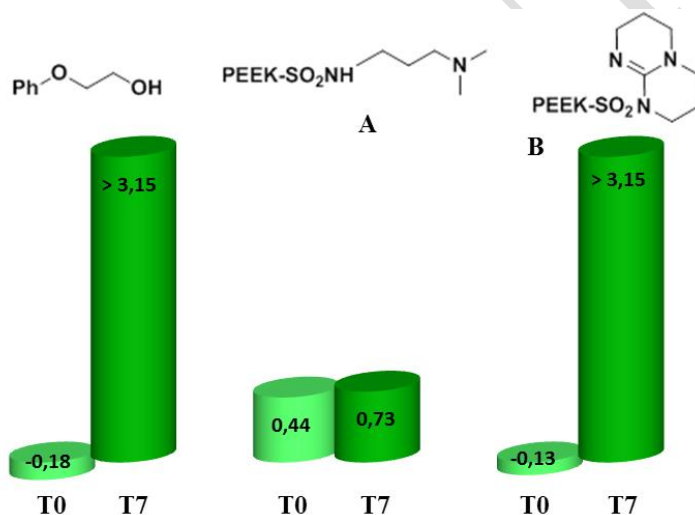
Figure 187 Comparaison des activités antibactériennes des sels métalliques sur la bactérie : *Staphylococcus aureus*

A T0, pour la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* (Figure 186), de bonnes activités antibactériennes ont été observées pour les sels d'argent (I) et de cuivre (II) avec des réductions des microorganismes respectivement d'une valeur de $X = 2,27$ et de $X = 2,88$ pour ces deux sels. Ce résultat est très intéressant, car il est supérieur au 2-phénoxyéthanol. Les réductions de bactéries sont tout de même inférieures au SPEEK-OH. Cela peut s'expliquer par la perte du caractère acide du polymère.

En revanche, une différence significative est observée entre les deux sels en ce qui concerne la bactérie *Staphylococcus aureus* (Figure 187). En effet, pour le sel de cuivre (II), une augmentation du nombre de bactéries a été observée, contrairement au sel d'argent (I), où une réduction des microorganismes de $X = 1$ a été obtenue. Le PEEK-SO₃⁻Ag⁺ a donc une efficacité plus élevée à T0 que le 2-phénoxyéthanol. La mesure du nombre de bactéries après sept jours montre la réduction maximale observable avec cette méthode d'analyse pour ces sels de cuivre (II) et d'argent (I).

➤ Influence du groupement sulfonamide

Les activités des deux polymères fonctionnalisés avec un groupement sulfonamide sont rapportées dans la Figure 188 et la Figure 189.


 Figure 188 Comparaison des activités antibactériennes de sulfonamides sur la bactérie : *Pseudomonas aeruginosa*

 Figure 189 Comparaison des activités antibactériennes de sulfonamides sur la bactérie : *Staphylococcus aureus*

Les deux polymères fonctionnalisés par un groupement sulfonamide présentent une très bonne activité à T7 ; en effet, les résultats obtenus sont similaires au 2-phénoxyéthanol. Par contre, le polymère noté **B**, qui peut être assimilé à une guanidine polymérique, ne montre pas d'activité antibactérienne à T0 pour les deux types de bactéries. Au contraire, pour le polymère de noté **A**, un sulfonamide polymérique contenant une amine tertiaire, une activité à T0 est observée sur les deux bactéries. Une réduction des microorganismes de $X = 0,44$ et de $X = 0,67$ a été mesurée respectivement pour la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* (Figure 188) et *Staphylococcus aureus* (Figure 189). En ce qui concerne cette dernière bactérie une diminution du nombre de microorganismes a été mesurée à T0, ce qui n'était pas le cas avec du 2-phénoxyéthanol.

➤ *Influence de l'anion d'un groupement ammonium*

La Figure 190 et la Figure 191 résument les activités antibactériennes obtenues pour deux sulfonamides polymériques contenant des sels d'ammonium sous la forme d'iodure et d'hydroxyde. Ces figures permettent de montrer la différence entre une amine tertiaire et un ammonium quaternaire, ainsi que l'influence de l'anion.

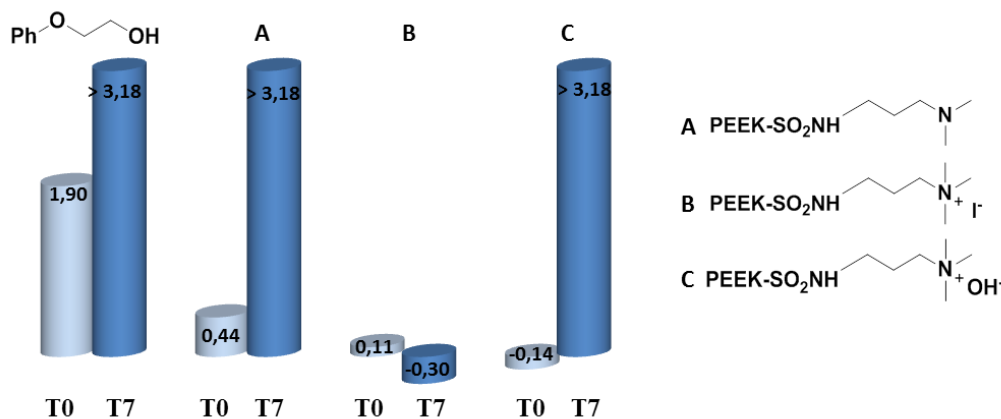


Figure 190 Comparaison des activités antibactériennes d'ammonium sur la bactérie : *Pseudomonas aeruginosa*

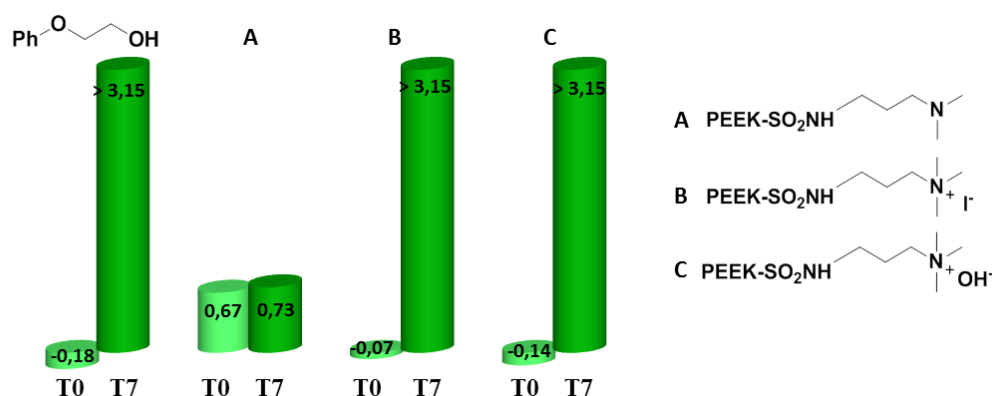


Figure 191 Comparaison des activités antibactériennes d'ammonium sur la bactérie : *Staphylococcus aureus*

Pour la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* (Figure 190), à T0, les sels **B** et **C** donnent des résultats inférieurs au composé **A**. Un résultat étonnant est observé pour le sel **B**, à T7 ; une augmentation du nombre de microorganismes a été obtenue. Tandis que pour le sel **C** un maximum de réduction a été mesuré. Ce résultat montre que pour cette première bactérie l'anion OH⁻ est plus efficace qu'un anion I⁻.

Pour la bactérie *Staphylococcus aureus* (Figure 191), aucune différence significative n'a été observée. En effet, les 2 sels **B** et **C** montrent une efficacité qui perdure dans le temps. Et le polymère **A** permet d'obtenir les mêmes réductions à T0 et à T7.

* * *

Le polymère sulfonamide-amine **A** donne des résultats immédiats moyens en termes d'efficacités, sans accroissement de l'activité au cours du temps. Dans le cas des sels **B** et **C**, l'anion à une grande importance selon la bactérie et particulièrement pour des temps d'exposition court et à long terme ont une efficacité maxima dans le cas de la bactérie *Staphylococcus aureus*.

➤ *Influence du cation ammonium d'un sulfonate polymérique*

Les activités antibactériennes de sulfonates d'ammonium d'encombrements et de structures différentes sont rapportées dans la Figure 192 et la Figure 193.

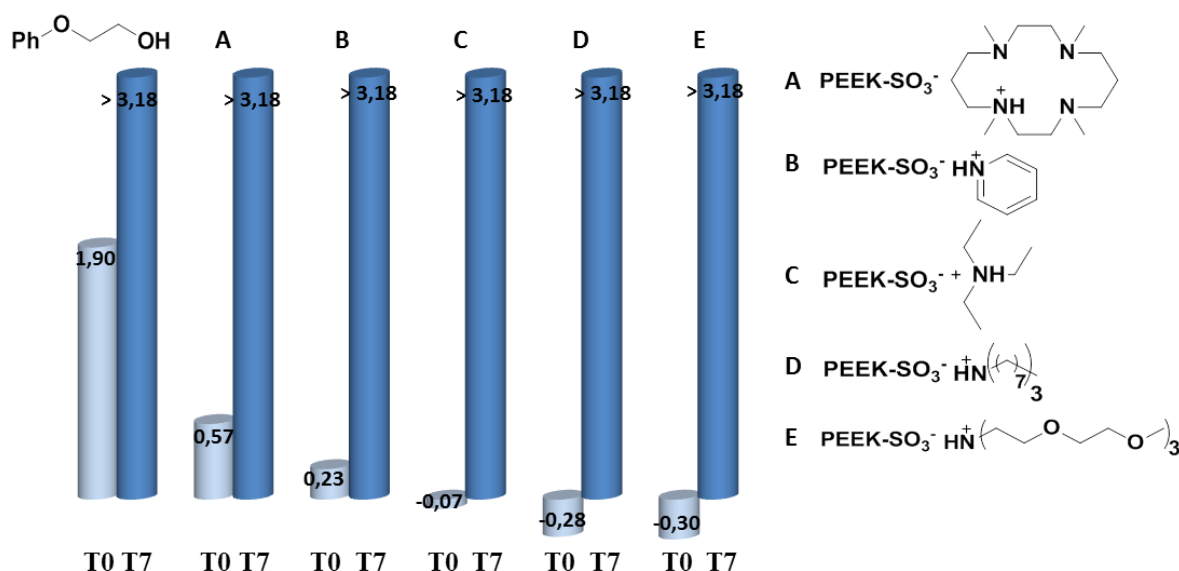


Figure 192 Comparaison des activités antibactériennes de sulfonates d'ammonium sur la bactérie : *Pseudomonas aeruginosa*

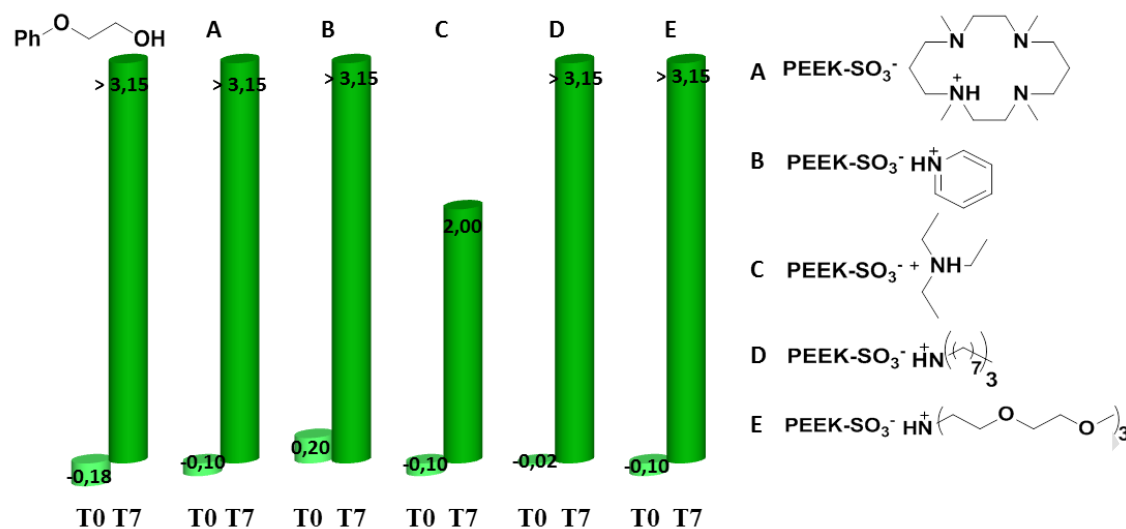


Figure 193 Comparaison des activités antibactériennes de sulfonates d'ammonium sur la bactérie : *Staphylococcus aureus*

A T0, pour la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* (Figure 192), une réduction des microorganismes a été observée pour les sels des **A** et **B** qui sont respectivement des sels de sulfonate d'ammonium de tétraméthylcyclam et de pyridinium. Les valeurs restent toujours inférieures au 2-phénoxyéthanol. Pour les sels **C**, **D** et **E**, une augmentation du nombre de bactéries a été mesurée.

En ce qui concerne la bactérie *Staphylococcus aureus* (Figure 193) toujours à T0, seul le sel de sulfonate de pyridinium permet d'observer une réduction des microorganismes. Pour les cinq autres sels sauf le sel **B**, une augmentation du nombre de bactéries a été observée, tout comme pour le 2-phénoxyéthanol.

Pour tous les sels de sulfonates testés sur ces deux bactéries à T7, des résultats identiques au 2-phénoxyéthanol ont été obtenus, mise à part pour le sel de triéthylammonium, où une réduction plus faible a été observée pour le *Staphylococcus aureus* (Figure 193).

* * *

Le sel de pyridinium permet d'obtenir les meilleures réductions en nombres de bactéries. Les sels d'ammoniums polymériques ont globalement une très bonne activité antibactérienne après sept jours de contamination.

➤ Influence du groupement guanidine

La Figure 194 et la Figure 195 montrent les activités antibactériennes obtenues pour les trois polymères contenant une fonction guanidine.

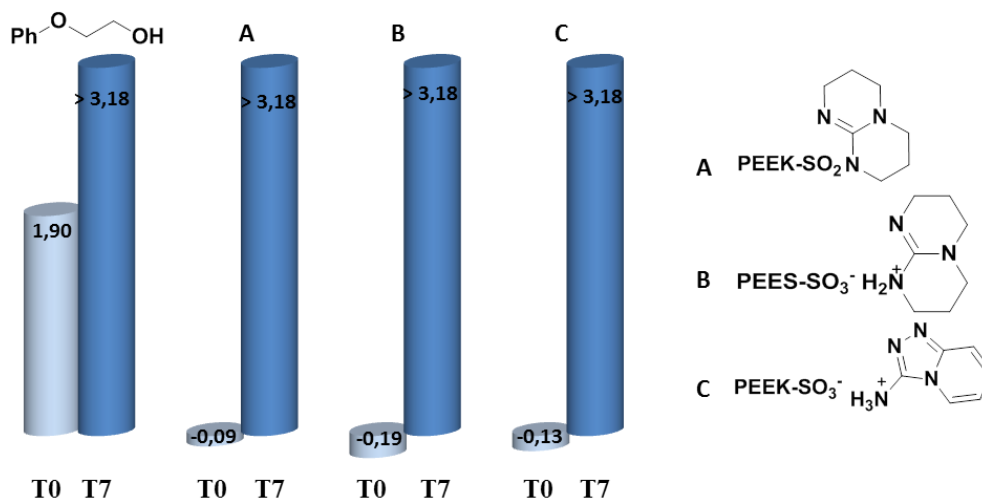


Figure 194 Comparaison des activités antibactériennes de dérivés de guanidines sur la bactérie : *Pseudomonas aeruginosa*

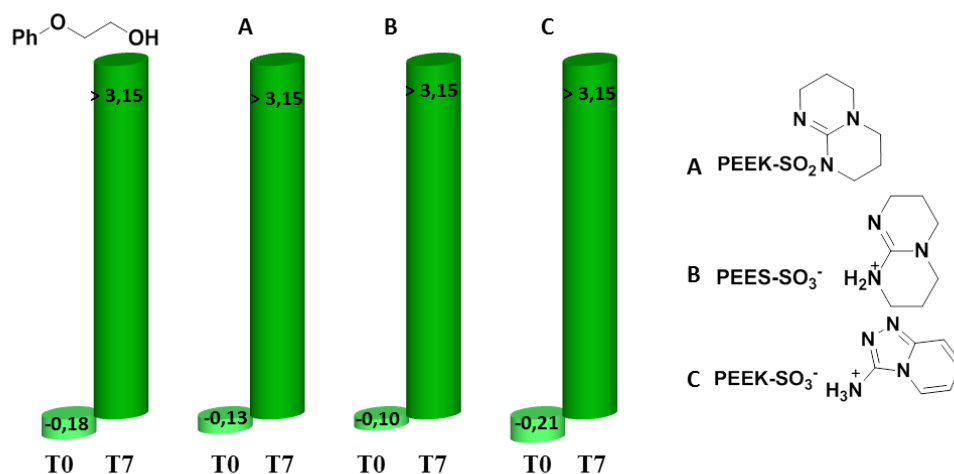


Figure 195 Comparaison des activités antibactériennes de dérivés de guanidines sur la bactérie : *Staphylococcus aureus*

Les trois composés **A**, **B**, **C** montrent des résultats sensiblement identiques. Pourtant, une différence d'activité aurait pu être envisagée entre une fonction guanidine fonctionnalisée de façon covalente au polymère et un groupement guanidinium polymérique.

Pour les deux bactéries, une augmentation de leurs populations a été observée pour la mesure à T0. A T7, au contraire, une forte réduction des microorganismes a été observée et les résultats obtenus sont identiques au 2-phénoxyéthanol, c'est-à-dire le maximum observable par cette méthode d'analyse.

Aucune différence n'est observée non plus entre les sulfonates dérivés du SPEEK-OH et du SPEES-OH.

* * *

Ces dérivés de guanidine polymérique, aussi bien lié de façon covalente, que ionique, donnent des résultats similaires et leur action sur les bactéries est lente mais durable. La différence entre d'activités entre les dérivés de SPEEK-OH et de SPEES-OH n'est pas significative.

➤ *Influence de la nature l'anion polymérique*

Les activités antibactériennes de différents sels de triéthylammonium polymériques sont présentées dans la Figure 196 et la Figure 197.

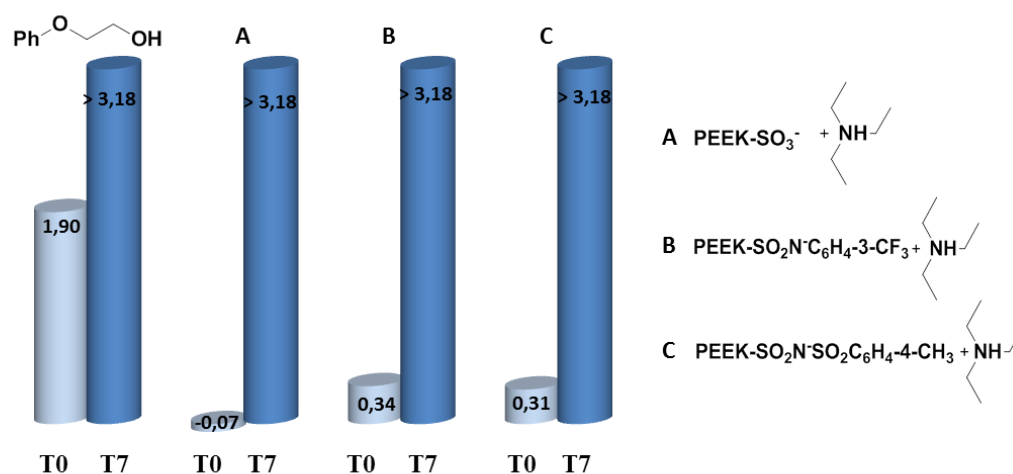


Figure 196 Comparaison des activités antibactériennes de différents de triéthylammonium sur la bactérie : *Pseudomonas aeruginosa*

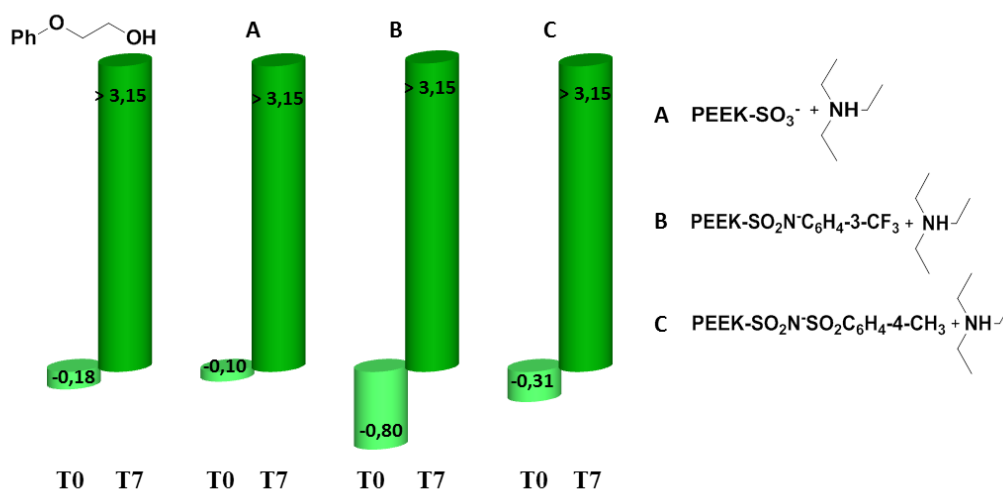


Figure 197 Comparaison des activités antibactériennes de différents de triéthylammonium sur la bactérie : *Staphylococcus aureus*

Les résultats obtenus sur trois sels triéthylammonium polymériques **A**, **B** et **C** respectivement un sel de sulfonate, un sel de sulfonimide et un sel de bis(sulfonyl)imide sont présentés.

Pour la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* (Figure 196), à T0, une réduction bactérienne a été observée pour les sels **B** et **C**. Par contre, une augmentation du nombre de bactéries a été obtenue avec le sel de sulfonate **A**.

Dans le cas de la seconde bactérie, toujours à T0, aucune diminution n'a été observée pour les trois sels. On peut surtout remarquer que pour le sel de sulfonimide de triéthylammonium **B**, une valeur de $X = -0,80$ a été révélée.

Pour les mesures à T7 des deux bactéries, des résultats identiques au 2-phénoxyéthanol ont été observés sauf pour le sel **A** pour lequel un $X = 2,00$ pour bactérie *Staphylococcus aureus* (Figure 197).

* * *

Les sels de sulfonimide **B** et de bis(sulfonyl)imide **C** sont très efficaces à T0 pour la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* (Figure 196) et au contraire, très peu actifs sur la seconde bactérie. De plus, ces deux sels de sulfonimide et de bis(sulfonyl)imide de triéthylammonium montrent de très bonnes activités pour les deux bactéries après 7 jours de contamination.

➤ *Influence de la longueur de la chaîne du sel d'ammonium*

La Figure 198 et la Figure 199, présentent les activités antibactériennes obtenues pour deux sels d'ammonium de sulfonimide polymériques, afin d'évaluer l'influence de la longueur de la chaîne du cation ammonium.

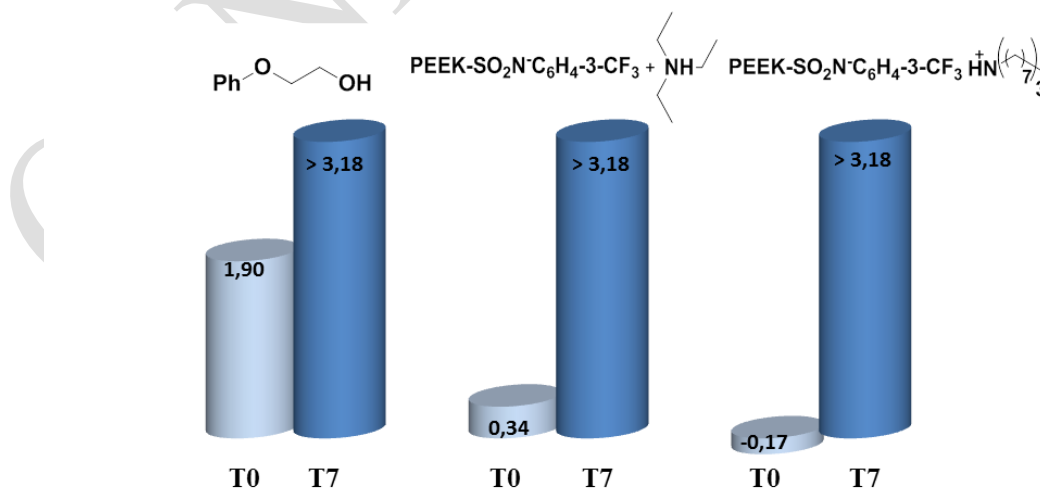


Figure 198 Comparaison des activités antibactériennes de sulfonimide d'ammonium sur la bactérie : *Pseudomonas aeruginosa*

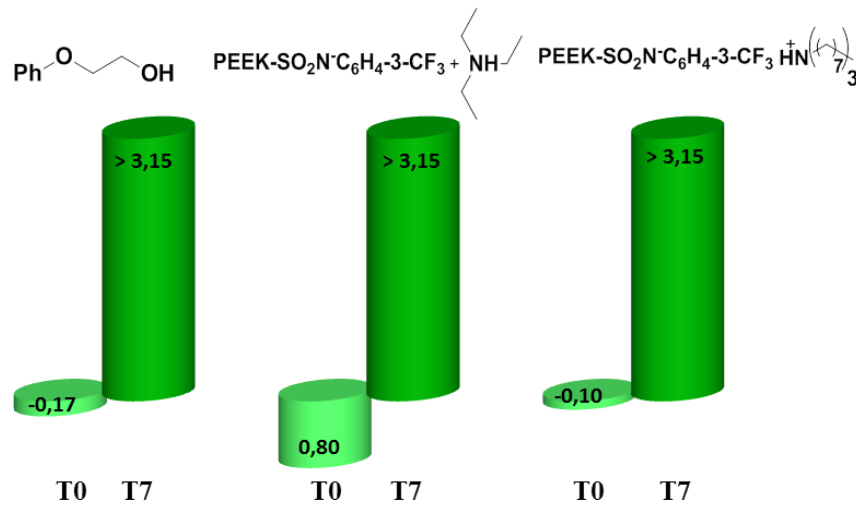


Figure 199 Comparaison des activités antibactériennes de sulfonimide d'ammonium sur la bactérie : *Staphylococcus aureus*

La longueur de la chaîne ne semble pas avoir d'influence sur la réduction des microorganismes après 7 jours de mise en contact, qui reste toujours au maximum. Par contre, pour les mesures à T0, une différence entre les deux sels a été observée. En effet, pour la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* (Figure 198), le polymère ayant le groupement ammonium avec les chaînes les plus courtes, permet d'obtenir une réduction du nombre de bactéries plus élevée. Dans le cas de la bactérie *Staphylococcus aureus* (Figure 199), des activités inverses ont été observées par rapport à la première bactérie. En effet, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le sel d'ammonium ayant les chaînes les plus longues. Ce résultat montre que le cation ammonium a une forte influence selon la bactérie pour une efficacité sur des durées courtes.

* * *

La longueur de la chaîne de l'ammonium n'influe pas sur la réduction du nombre de bactéries après sept jours. Par contre, selon la bactérie, pour la mesure à T0, cette longueur a son importance, les chaînes courtes permettent d'observer une réduction des bactéries de *Pseudomonas aeruginosa*. Au contraire, pour la seconde bactérie, une forte augmentation a été observée.

➤ Influence de la nature du groupement ammonium

Quatre sulfonates d'ammonium polymériques sont rapportés dans la Figure 200 et la Figure 201 avec leurs activités antibactériennes, afin de pouvoir évaluer l'influence de la nature du groupement ammonium. Pour cela, un sulfonate d'ammonium primaire, un secondaire qui est un dérivé de SPEES-OH, contrairement aux autres, ainsi que deux sels d'ammonium tertiaires sont présentés dans ces figures.

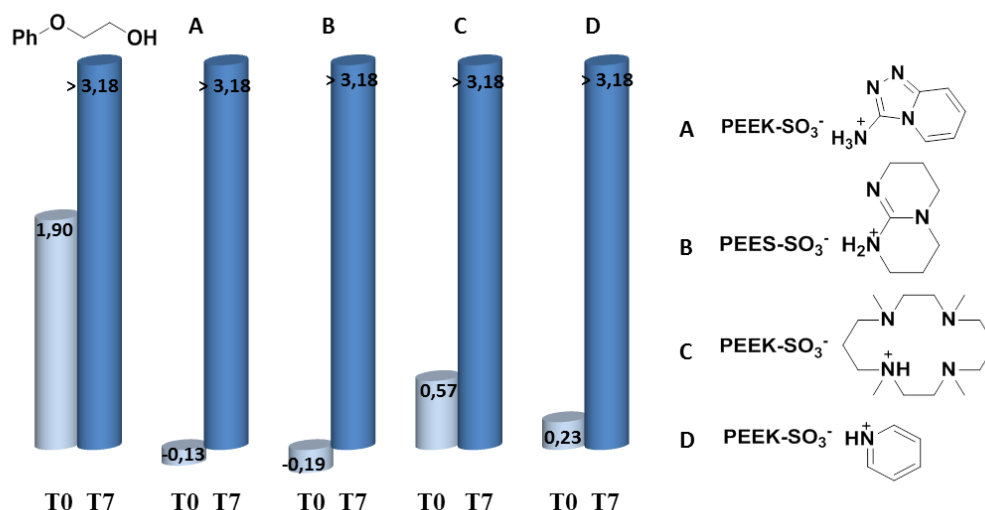


Figure 200 Comparaison des activités antibactériennes de la nature du sel d'ammonium sur la bactérie : *Pseudomonas aeruginosa*

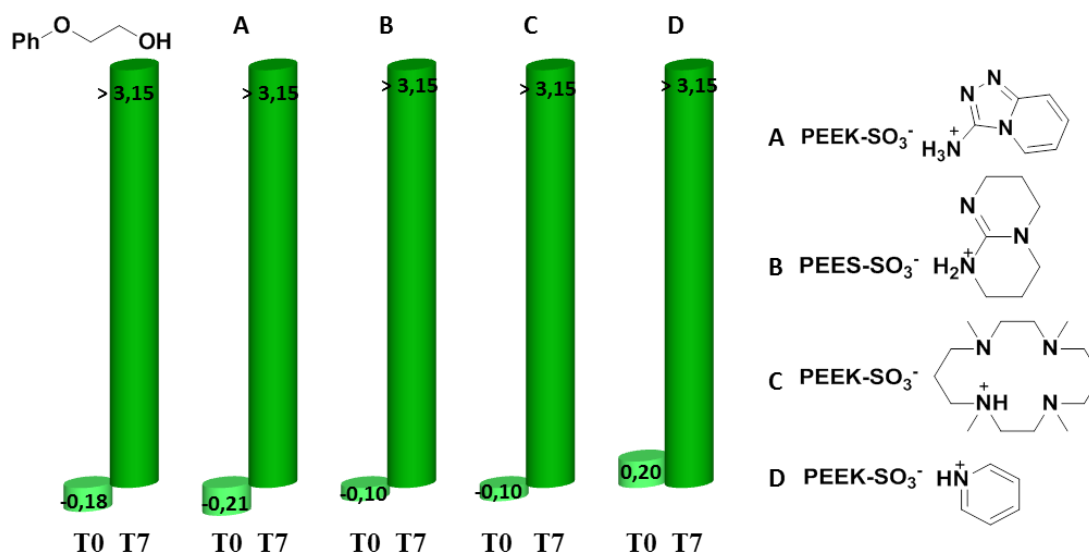


Figure 201 Comparaison des activités antibactériennes de la nature du sel d'ammonium sur la bactérie : *Staphylococcus aureus*

Tout d'abord, comme nous l'avons vu précédemment, aucune différence entre les dérivés de SPEEK-OH et de SPEES-OH n'a été observée.

Pour les deux bactéries à T7, aucune influence de la nature de l'ammonium n'a été mesurée. En effet, les activités antibactériennes mesurées sont maximales.

Par contre, pour la mesure à T0, des différences significatives peuvent être notées. En effet, à ce temps T0, pour les bactéries *Pseudomonas aeruginosa* (Figure 200) et *Staphylococcus aureus* (Figure 201), les meilleurs résultats ont été obtenus pour les sels d'ammonium tertiaires.

* * *

Pour les quatre sels de sulfonates d'ammonium analysés, de bonnes activités antibactériennes ont été obtenues après sept jours de contact avec les bactéries. De plus, les sels d'ammonium primaires permettent d'obtenir les meilleurs résultats à T0.

IV. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons préparé de nombreux nouveaux polymères en une seule étape à partir de SPEEK-Cl ou du SPEEK-OH, avec des rendements généralement supérieurs à 95 %. Un dérivé de SPEES-OH a également pu être préparé avec un rendement de 98 %.

L'activité antibactérienne d'une partie de ces macromolécules a pu être évaluée sur deux souches bactériennes à savoir le *Pseudomonas aeruginosa* et le *Staphylococcus aureus*. Globalement, tous les polymères testés ont montré d'excellentes propriétés antibactériennes et particulièrement après sept jours de mise en contact avec les deux souches bactériennes.

Plus précisément, le SPEEK-OH ainsi que les deux sels d'argent (I) et de cuivre (II), ont donné des résultats supérieurs au 2-phénoxyéthanol dans le cas de la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* à T0. Le sel d'argent (I) est le composé qui présente le plus d'activité sur la seconde bactérie à T0. En ce qui concerne les mesures réalisées après 7 jours pour les deux bactéries, pratiquement tous les polymères testés ont montré une activité maximale mesurable avec ce test.

Le sel d'argent (I) a donc donné les meilleurs résultats et sera testé par la suite sur d'autres microorganismes. Des mesures seront aussi réalisées à des temps plus rapprochés afin de déterminer avec plus de précision le temps pour lequel la réduction du nombre de bactéries est maximale.

Conclusion générale

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

La première partie de ce travail a consisté à mettre au point la fonctionnalisation de dérivés de PAE (poly(aryle éther)). Nous avons réalisé la fonctionnalisation de trois polymères contenant un squelette polyaromatique par un groupement chlorure de sulfonyl. Cette première étape a permis d'obtenir des dérivés du PEEK, du PEES et du PES avec de très bons rendements. De plus, nous avons montré que les taux de fonctionnalisation et de réticulation pouvaient être contrôlés par la température et le temps de réaction.

Comme résumé sur la Figure 202, ces macromolécules contenant un groupement $\text{SO}_2\text{-Cl}$ sont d'excellents réactifs de départ permettant de réaliser de nombreuses transformations.

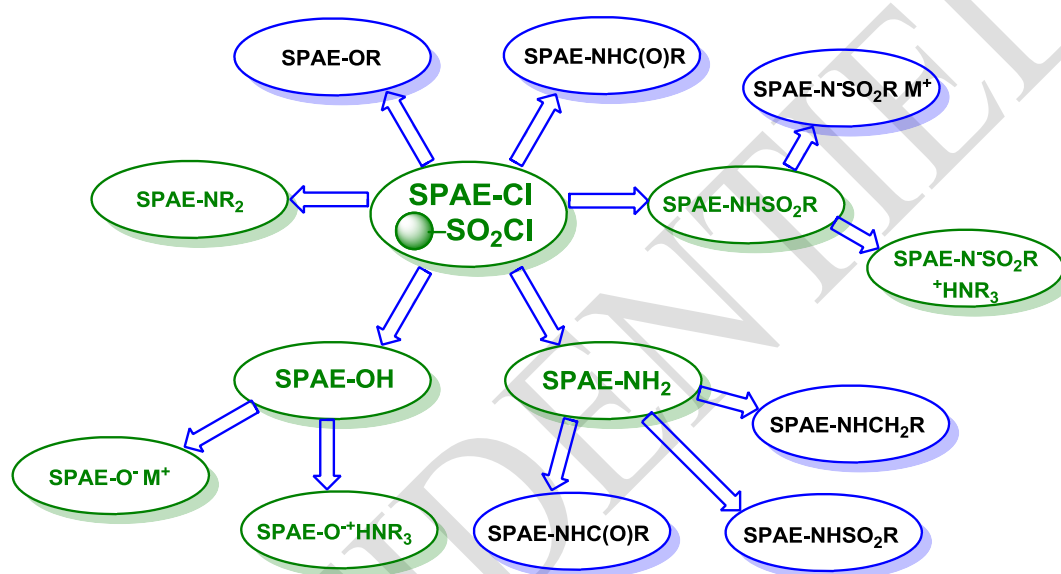


Figure 202 Possibilités de fonctionnalisation de SPAE-Cl

La préparation des dérivés polymériques greffés par différentes fonctions chimiques a pu être mise au point durant ces travaux et est représentée en vert dans la Figure 202.

Ces dérivés ont ouvert la voie à plusieurs applications dans des domaines comme l'énergie, la catalyse, la cosmétique ou encore la santé. En effet, le type de fonctionnalisation de ces macromolécules influe sur leurs propriétés et leurs caractéristiques physiques. Ces différents domaines ont été décrits dans quatre chapitres de ce manuscrit.

La préparation de nouveaux électrolytes de faible masse moléculaire a été réalisée. Ces composés sont des analogues structuraux des polymères. Cela nous a permis de mettre aux points des conditions expérimentales, qui ont été appliquées pour la préparation d'électrolytes polymériques. Ainsi, des dérivés de SPEEK-Cl, de SPEES-Cl et de SPES-Cl ont pu être fonctionnalisés par des sels de sulfonimide et de bis(sulfonyl)imide de lithium ou de sodium, avec de bons rendements (Figure 203). Ces différents électrolytes ont des applications potentielles dans le domaine des batteries au lithium ou au sodium.

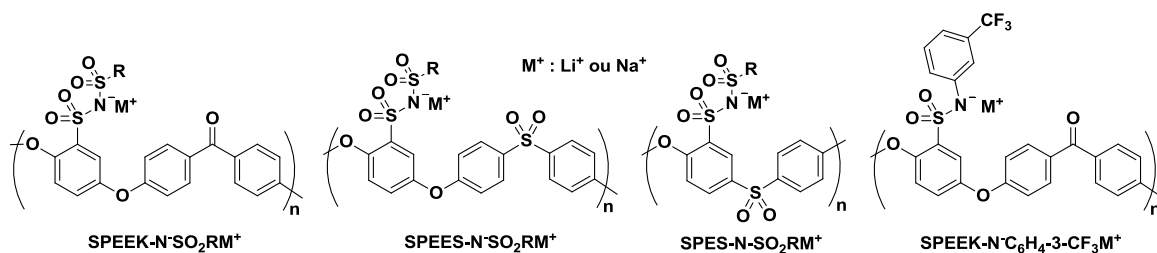


Figure 203 Différents types d'électrolytes polymériques préparés

La fonctionnalisation partielle ainsi que la bi-fonctionnalisation de certains polymères a également pu être réalisée.

Des mesures de conductivité ioniques ont été effectuées sur les sels de faible masse moléculaire en solution dans le DMSO et des valeurs de l'ordre de 10^{-4} S/cm ont été obtenues. Elles sont du même ordre de grandeur que le TFSI-Li. Les sels de bis(sulfonyl)imidure ont permis d'obtenir des meilleures conductivités ioniques que les sels de sulfonimidure. Ces travaux ont donné lieu à une publication [60].

Des mesures de conductivités ioniques ont également été réalisées sur les différentes macromolécules (Figure 203). Le SPEEK-N(Li⁺)SO₂CH₃ représenté dans la Figure 204 est l'électrolyte ayant permis d'obtenir les meilleurs résultats avec des conductivités ioniques de l'ordre de 1.10^{-3} S/cm. Les conductivités sont comparables voire supérieures aux meilleurs résultats de la bibliographie.

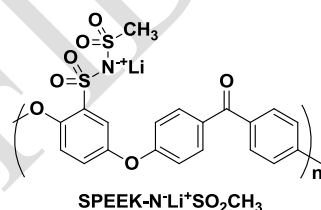


Figure 204 Structure du SPEEK-NLi⁺SO₂CH₃

Cet électrolyte sera par la suite étudié de façon plus approfondie avec des mesures de propriétés mécaniques et de vieillissement.

Ces résultats ont fait l'objet de deux dépôts brevets en juillet 2014 [62].

Nous nous sommes également intéressés à la préparation de membranes protiques obtenues par traitement des sels de lithium et de sodium polymériques par une solution de H₂SO₄. Ces membranes pourraient présenter des applications dans le domaine des piles à combustible.

Des conductivités ioniques de l'ordre de 10^{-2} S/cm ont été obtenues avec ces membranes et ces résultats seront prochainement publiés. Ces conductivités étant comparables aux résultats de la bibliographie, une étude des propriétés mécaniques et de vieillissement sera réalisée par la suite. De

nouvelles stratégies de synthèse seront envisagées, afin de former de nouvelles membranes protiques à partir de SPEEK-Cl.

Dans le domaine de la catalyse, des sels métalliques dérivés de l'acide *p*-toluènesulfonique et de l'acide méthanesulfonique ont été préparés par activation aux ultrasons. Nous avons également préparé par cette méthode de nouveaux dérivés polymériques de type acide de Brønsted et acide de Lewis comme rappelé dans la Figure 205.

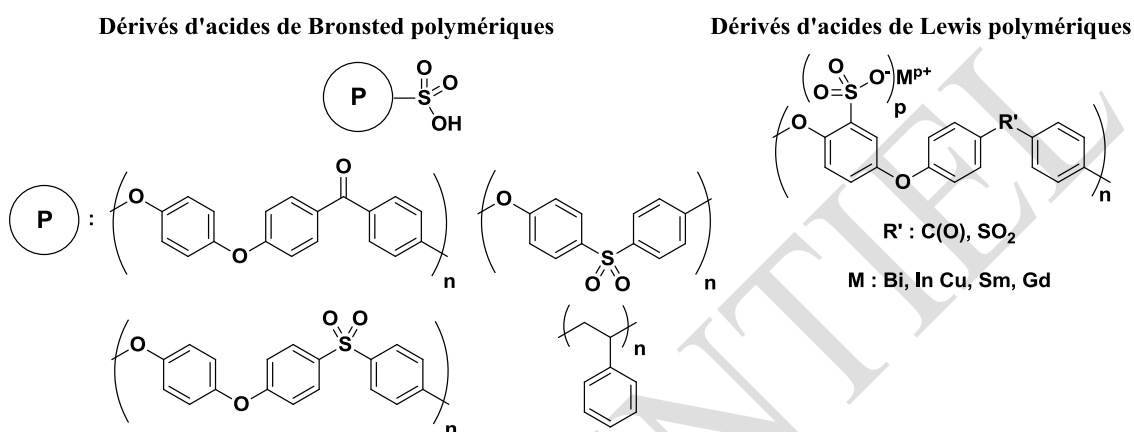


Figure 205 Acides de Brønsted et de Lewis polymériques

Une mise au point des conditions expérimentales pour la réaction d'acylation de Friedel-Crafts a été tout d'abord effectuée avec des catalyseurs dérivés de l'acide *p*-toluènesulfonique et de l'acide méthanesulfonique. Ces catalyseurs ont montré des vitesses de réaction comparables aux superacides de Brønsted tel que l'acide triflique ou l'acide triflimidique.

Le catalyseur le plus efficace a résulté être le tosylate d'indium (III). Une exemplification a été réalisée avec ce dernier et a permis de préparer une douzaine de produits d'acylation différents, en faisant varier les agents d'acylation et les substrats aromatiques.

L'efficacité catalytique des différents sels polymériques a également été montrée sur la réaction d'acylation.

Les sels métalliques polymériques ainsi que les dérivés protiques sont recyclables et réutilisables au moins sur 5 cycles catalytiques pour le SPEEK-OH et pour le SPEEK-In³⁺.

Les catalyseurs supportés feront prochainement l'objet d'un brevet.

Dans une partie suivante, nous nous sommes consacrés à la préparation de nouvelles matières premières pour la cosmétique, en réalisant la fonctionnalisation de polymères par des colorants (Figure 206). Ces macromolécules ont montré des propriétés intéressantes notamment l'obtention de poudres

et de films de polymères brillants avec des aspects métalliques, pourtant issus de matières premières uniquement organiques.

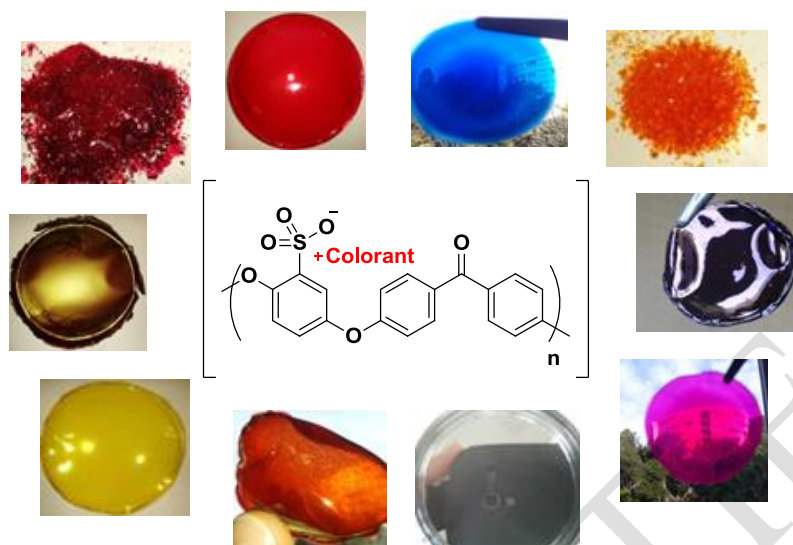


Figure 206 Structures générales des polymères colorés et quelques poudres et films

Ces travaux devraient donner lieu au dépôt d'un brevet.

Le greffage de différents motifs sur les polymères, en mode « multi-fonctionnalisation », pourra également être envisagé, en fonctionnalisant par exemple des composés, autres que des colorants, afin d'apporter de nouvelles propriétés aux polymères (adhésivité, principes actifs, bactéricide...).

Enfin, nous avons pu préparer différents sels polymériques, notamment des sulfonates polymériques à partir de SPEEK-Cl et de SPEEK-OH, pour une application dans le domaine de la santé, en particulier la synthèse de nouveaux bactéricides. Les structures de ces polymères sont rappelées dans la Figure 207.

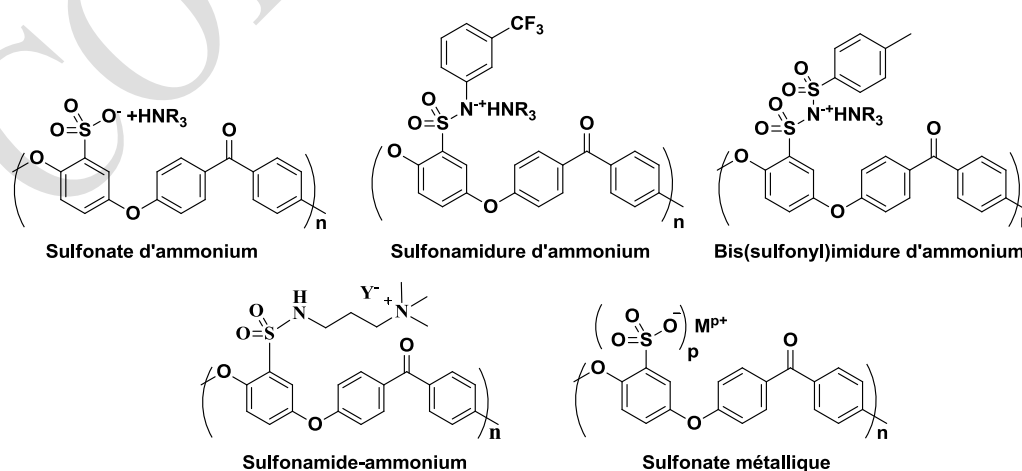


Figure 207 Structures de polymères ayant d'éventuelles activités antibactériennes

L'activité antibactérienne d'une partie de ces macromolécules a pu être évaluée de manière préliminaire sur deux souches bactériennes à savoir le *Pseudomonas aeruginosa* et le *Staphylococcus aureus*. Tous les polymères testés ont montré d'excellentes propriétés antibactériennes, particulièrement après sept jours de mise en contact avec ces deux souches.

Un sel d'argent (I) de type sulfonate polymérique a donné les meilleurs résultats et sera testé par la suite sur d'autres microorganismes. Des mesures seront aussi réalisées à des temps plus rapprochés afin de déterminer avec plus de précision le temps pour lequel la réduction du nombre de bactéries est maximale.

Les polymères antibactériens supportés donneront aussi lieu au dépôt de brevets.

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

Partie expérimentale

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

I. Solvants et réactifs

➤ Solvants

Les solvants utilisés sont purs à 99,5 % ou sont de qualité « solvant pur pour synthèse ». Pour les réactions nécessitant des conditions anhydres, les solvants ont été séchés et distillés selon les protocoles décrits dans la littérature.

- Dichlorométhane (CH_2Cl_2) :

Le dichlorométhane est séché 24 heures sur hydrure de calcium (20 g/L) avant d'être distillé en chauffant le mélange à pression atmosphérique (point d'ébullition : 40 °C).

- Tétrahydrofurane (THF) :

Le tétrahydrofurane est agité à température ambiante pendant une heure sur sodium métallique en présence de benzophénone avant d'être distillé en chauffant le mélange à pression atmosphérique (point d'ébullition : 66 °C).

- *N,N*-diméthylformamide (DMF) :

Le *N,N*-diméthylformamide est séché 24 heures sur hydrure de calcium (20 g/L) avant d'être distillé sous pression réduite (point d'ébullition : 155 °C).

- Diméthylsulfoxyde (DMSO) :

Le diméthylsulfoxyde est séché 24 heures sur hydrure de calcium (20 g/L) avant d'être distillé sous pression réduite (point d'ébullition : 190 °C).

➤ Réactifs

Les réactifs commerciaux de départ ont été utilisés sans purification supplémentaire sauf dans certains cas particuliers comme la triéthylamine et la pyridine qui se dégradent avec le temps.

Les polymères synthétisés sont stockés à température ambiante dans une armoire à l'abri de la lumière.

VI. Appareils utilisés et analyses

- Ultrasons

Sonomètre UIP1000hd Hielscher qui délivre des ultrasons de fréquences 20 kHz. L'amplitude des ultrasons est fixée à 7,2 μm pour toutes les réactions.

- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H , ^{13}C , et ^{19}F ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER AC 200 pour les analyses à 200 MHz et à 50 MHz dans le chloroforme ou le DMSO deutéré et à température ambiante.

Les déplacements chimiques δ sont exprimés positivement vers les champs faibles en partie par million (ppm), par rapport à une référence : le solvant deutéré utilisé (CDCl_3 , 7,26 ppm ; DMSO-d_6 , 2,50 ppm). Les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz (Hz). Les multiplicités sont abrégées de la façon suivante : les singulets par s, les doublets par d, les triplets par t, les quadruplets par q et les massifs complexes par m.

- Un spectromètre d'impédance

EG & G modèle 6310 a été utilisé pour ces mesures de conductivité ionique ; l'amplitude du signal en courant alternatif était typiquement de 20 mV à des fréquences comprises entre 100 kHz et 1 Hz.

- Chromatographie en phase gazeuse

Les analyses de chromatographie en phase gazeuse (CPG) ont été réalisées sur un chromatographe HP 6890 de série équipé d'une colonne capillaire Chrompack (WCOT fused silica, 25 m x 0,25 mm i.d. épaisseur de film 0,25 μm).

- Infra-rouge

Les spectres Infra Rouge ont été enregistrés en ATR sur un appareil Jasco FT/IR – 4600.

II. Fonctionnalisation

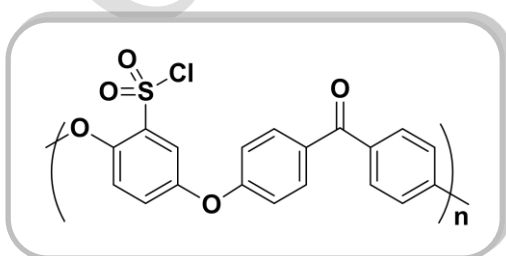
➤ Chlorosulfonation de polymères

Chlorosulfonation du PEEK

Sous atmosphère d'azote, dans un ballon de 250 mL, on pèse directement 1,0 g de PEEK, puis on ajoute 160 mL de dichlorométhane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEK de 0,022 M. Sous agitation, l'acide chlorosulfonique (3,24 g, 8 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEEK) est introduit à l'aide d'une seringue (1,85 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 25 °C pendant 5 h. En fin de réaction, on observe la formation d'un composé visqueux orange.

Le surnageant est éliminé en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis, on introduit le chlorure de thionyle (12,29 g, 30 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEEK) à l'aide d'une seringue (7,50 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. On ajoute ensuite le *N,N*-diméthylformamide (0,76 g, 3 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEEK) à l'aide d'une seringue (0,81 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est de nouveau agité à 25 °C pendant 5 h, puis on ajoute 40 mL de THF distillé.

En fin de réaction, on observe une solution orange. Cette solution est précipitée dans du propan-2-ol (250 mL). Un précipité blanc se forme. Le solide est filtré, puis lavé avec 2 fois 50 mL de propan-2-ol et 2 fois 50 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10^{-2} mbar).



RMN ^1H (200 MHz, DMSO-d_6) δ 7,92 – 7,69 (m, 4H), 7,50 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H), 7,36 – 6,83 (m, 6H)

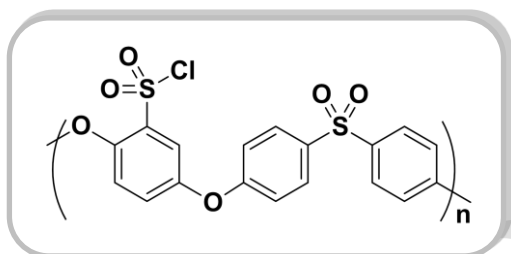
IR ν (cm^{-1}) : 1654, 1597, 1473, 1375, 1257, 1217, 1159, 927, 764

Chlorosulfonation du PEES

Sous atmosphère d'azote, dans un ballon de 250 mL, on pèse directement 1,0 g de PEES, puis on ajoute 160 mL de dichlorométhane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEES de $0,022 \text{ mol.L}^{-1}$. Sous agitation, l'acide chlorosulfonique (2,88 g, 8 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEES) est introduit à l'aide d'une seringue (1,64 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 h. En fin de réaction, on observe la formation d'un composé visqueux orange.

Le surnageant est éliminé en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis, on introduit le chlorure de thionyle (10,93 g, 30 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEES) à l'aide d'une seringue (6,66 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. On ajoute ensuite le *N,N*-diméthylformamide (0,64 g, 3 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEES) à l'aide d'une seringue (0,68 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est de nouveau agité à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 h, puis on ajoute 40 mL de dichlorométhane distillé.

En fin de réaction, on observe une solution orange. Cette solution est précipitée dans du propan-2-ol (250 mL), un précipité blanc se forme. Le solide est filtré, puis lavé avec 2 fois 50 mL de propan-2-ol et 2 fois 50 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10^{-2} mbar).



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,91 (ddd, $J = 18,6, 8,8, 2,9 \text{ Hz}$, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,18 (d, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 4H), 6,99 (d, $J = 7,3 \text{ Hz}$, 2H)

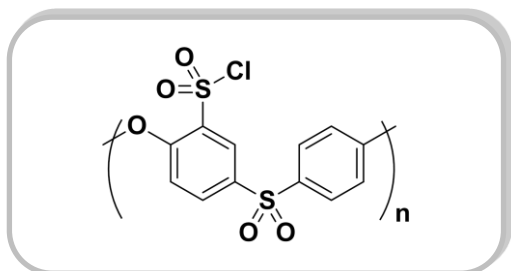
IR ν (cm^{-1}) : 1584, 1473, 1374, 1222, 1171, 1149, 1011, 866, 834

Chlorosulfonation de PES

Sous atmosphère d'azote, dans un ballon de 250 mL, on pèse directement 1 g de PES, puis on ajoute 160 mL de dichlorométhane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PES de $0,027 \text{ mol.L}^{-1}$, après 1 h sous agitation à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, le PES est solubilisé. L'acide chlorosulfonique (1,05 g, 2,1 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PES) est introduit à l'aide d'une seringue (0,60 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à $42 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 18 h. En fin de réaction, on observe la formation d'un composé visqueux jaune.

Le surnageant est éliminé en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. On introduit ensuite (4,06 g, 8 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PES) à l'aide d'une seringue (2,48 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis on ajoute le *N,N*-diméthylformamide (0,94 g, 3 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PES) à l'aide d'une seringue (1,0 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est de nouveau agité à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 h, puis on ajoute 40 mL de CH_2Cl_2 distillé. En fin de réaction, on n'observe une solution jaune.

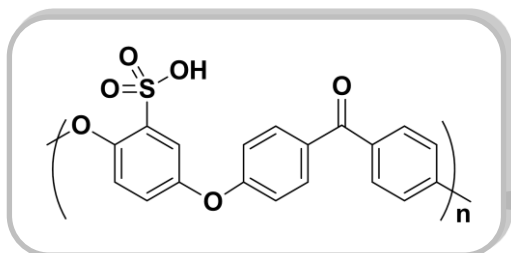
La solution jaune est précipitée dans du propan-2-ol (250 mL), un précipité blanc se forme. Le solide est filtré, puis lavé avec 2 fois 40 mL de propan-2-ol et 3 fois 40 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10^{-2} mbar).



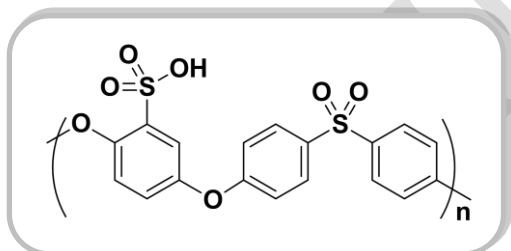
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,29 (s, 1H), 7,92 (s, 3H), 7,19 (s, 3H)
IR v (cm⁻¹) : 1584, 1473, 1402, 1281, 1274, 1221, 1073, 1011, 867, 833

➤ *Hydrolyse du SPEEK-Cl, SPEES-Cl et du SPES-Cl*

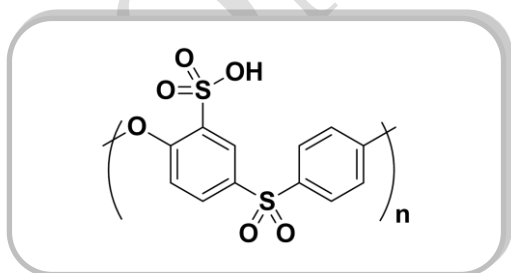
Dans un ballon de 1 L, on pèse directement 10,0 g de polymère, puis on ajoute 500 mL d'eau de manière à avoir une concentration molaire polymère d'environ 0,050 mol.L⁻¹. Le mélange réactionnel est agité à 100 °C pendant 5 h. En fin de réaction, on observe la solubilisation du polymère. L'eau est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide obtenu est séché pendant une nuit sous vide (1.10⁻² mbar). Après l'évaporation du solvant on obtient un solide doré. Le polymère est ensuite trituré avec 2 fois 100 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10⁻² mbar). Des rendements supérieurs à 98 % sont obtenus pour chacun des trois polymères et des taux de fonctionnalisation de 100 %.



RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,07 – 7,60 (m, 4H), 7,51 (d, J = 2,7 Hz, 1H), 7,35 – 6,82 (m, 6H)
IR v (cm⁻¹) : 3371, 1638, 1596, 1471, 1220, 1159, 1023, 929, 859



RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,91 (ddd, J = 18,7, 8,7, 2,9 Hz, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,18 (d, J = 6,9 Hz, 4H), 7,00 (d, J = 7,6 Hz, 2H)
IR v (cm⁻¹) : 3402, 1583, 1470, 1222, 1143, 1104, 1077, 1021, 866, 834

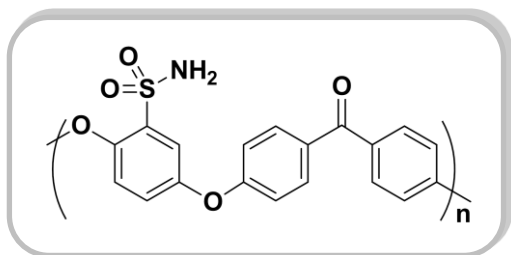


RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,33 (s, 1H), 7,87 (s, 3H), 7,18 (s, 3H)
IR v (cm⁻¹) : 3567, 1574, 1485, 1297, 1240, 1147, 1102, 1070, 856, 834

➤ *Amination du SPEEK-Cl, du SPEES-Cl, du SPES-Cl*

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,300 g de polymère chlorosulfoné, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en polymère d'environ 0,08 mol.L⁻¹. Cette solution est ajoutée lentement sur une solution d'ammoniac (4,2 mL, [C] = 0,5 M dans le THF, 3 équivalents par rapport au motif monomère de chaque polymère) dans 10 mL de tétrahydrofurane à 25 °C. Le mélange réactionnel est agité pendant 1 h. En fin de réaction, on observe la formation d'un précipité blanc. Le mélange

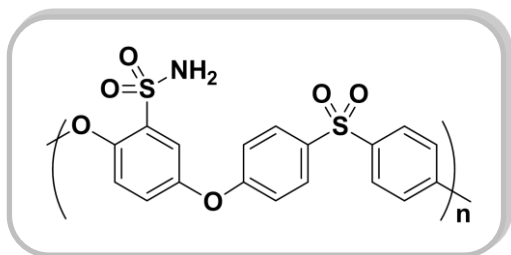
réactionnel est filtré et le solide est lavé avec 2 fois 10 mL de tétrahydrofurane. Le solvant du filtrat est évaporé à l'évaporateur rotatif, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide (1.10^{-2} mbar). Les trois polymères sulfonamides sont obtenus avec des rendements supérieurs à 90 %.



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,89 – 7,72 (m, J = 8,1 Hz, 4H), 7,65 – 7,55 (m, 2H), 7,46 (d, J = 11,3 Hz, 1H), 7,39 – 7,06 (m, 6H)

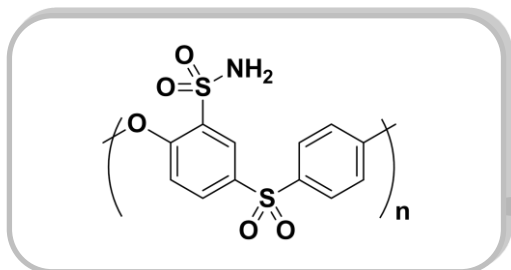
IR v (cm^{-1}) : 1649, 1597, 1473, 1255, 1220, 1160, 929, 862, 768

IR v (cm^{-1}) : 1654, 1597, 1473, 1375, 1257, 1159, 1217, 927, 764



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,98 (dd, J = 8,7, 4,2 Hz, 4H), 7,63 – 7,30 (m, 5H), 7,21 (dd, J = 8,4, 4,7 Hz, 4H)

IR v (cm^{-1}) : 1583, 1473, 1224, 1156, 1139, 1011, 867, 835



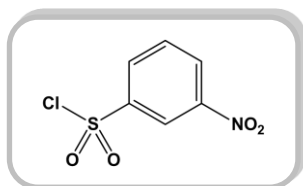
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,79 (s, 3H), 7,58 – 7,35 (m, 3H), 7,33 – 7,02 (m, 3H)

IR v (cm^{-1}) : 1585, 1473, 1271, 1281, 1221, 1069, 1011, 867, 835

III. Préparation d'électrolytes

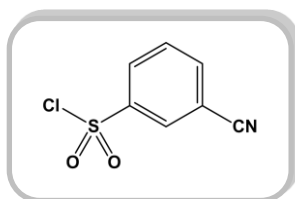
➤ Chlorosulfonation de cycles aromatiques portant des groupements électroattracteurs

Dans un ballon bicol de 25 mL muni d'un réfrigérant, le composé aromatique (81 mmol) est introduit, suivi de l'addition de l'acide chlorosulfonique (106 mmol) à l'aide d'une seringue. Le mélange réactionnel est chauffé à 150 ° C pendant 2 h 30. La solution est refroidie jusqu'à température ambiante, puis on ajoute le chlorure de thionyle (120 mmol). Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 150 ° C pendant 3 h. La solution est de nouveau refroidie jusqu'à température ambiante, puis on y ajoute 20 mL d'eau. La phase aqueuse est extraite avec 3 x 20 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont combinées, séchées sur MgSO_4 , filtrées et concentrées sous pression réduite. Le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant un mélange de dichlorométhane / cyclohexane (50/50) comme éluant.



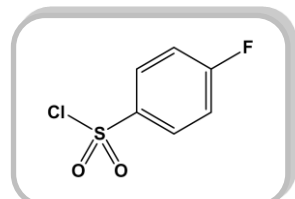
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8,82 (t, J = 2,0 Hz, 1H), 8,55 (ddd, J = 8,2, 2,2, 1,0 Hz, 1H), 8,32 (ddd, J = 8,0, 1,8, 1,0 Hz, 1H), 7,85 (t, J = 8,1 Hz, 1H)

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 148,3 ; 145,5 ; 132,3 ; 131,3 ; 129,5 ; 122,4



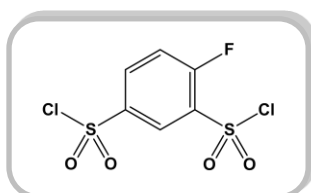
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,91 (s, 1H), 8,67 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,92 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,65 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H)

RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 170,9 ; 148,8 ; 135,0 ; 130,0 ; 128,9 ; 128,6 ; 125,6



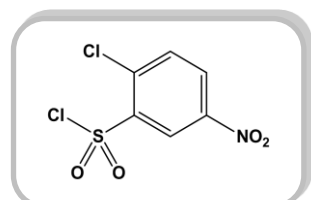
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,73 – 7,46 (m, 1H), 7,22 – 7,02 (m, 1H)

RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 144,1 ; 144,0 ; 127,9 ; 127,7 ; 114,7 ; 114,3



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,66 (dd, $J = 6,0, 2,4$ Hz, 1H), 8,44 (ddd, $J = 8,8, 4,1, 2,5$ Hz, 1H), 7,64 (t, $J = 8,8$ Hz, 1H)

RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 136,3 ; 136,0 ; 129,1 ; 120,5 ; 120,0

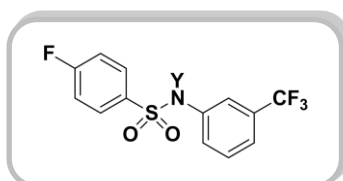


RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 9,00 (d, $J = 2,6$ Hz, 1H), 8,51 (dd, $J = 8,7, 2,6$ Hz, 1H), 7,88 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H).

➤ Préparation d'électrolytes dérivés de sulfonimides de Li^+ et de Na^+

Dans un ballon de 50 mL contenant 20 mL d'acétonitrile, on ajoute le chlorure de sulfonyle (2,3 mmol) ainsi que l'amine (4,8 mmol). Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante pendant 2 h. La solution hétérogène obtenue est filtrée, puis le filtrat est concentré. Le résidu est purifié par trituration dans l'éther diéthylique (3 x 20 mL), le sulfonamide obtenu est séché sous vide pendant une nuit.

Dans un ballon de 25 mL sous atmosphère d'azote, le sulfonamide (1 mmol) est dissous dans 15 mL de THF. Le lithium ou le sodium métallique (1,1 mmol) est ajouté à la solution. Après 18 h à température ambiante, le mélange est filtré et le résidu obtenu est trituré avec 2 x 10 mL d'acétonitrile, puis séché sous vide pendant une nuit.



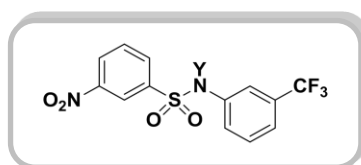
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 10,83 (s, 1H), 7,98 – 7,75 (m, 2H), 7,55 – 7,34 (m, 6H)

Y : H **RMN ^{19}F** (188 MHz, DMSO- d_6) δ -61,59 (s, 3F), -105,38 (tt, $J = 8,8, 5,1$ Hz, 1F)

RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 166,92 ; 161,9 ; 138,4 ; 135,3 ; 135,2 ; 130,6 ; 129,8 ; 129,6 ; 123,4 ; 120,6 ; 116,8 ; 116,4 ; 115,8

Y : Li
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,77 – 7,65 (m, 2H), 7,16 (t, *J* = 9,0 Hz, 2H), 7,08 – 7,00 (m, 2H), 6,97 – 6,89 (m, 1H), 6,69 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -61,05 (s, 3F), -112,43 (tt, *J* = 9,1, 5,6 Hz, 1F)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 151,5 ; 143,7 ; 128,6 ; 128,5 ; 128,4 ; 123,9 ; 114,8 ; 114,5
IR ν (cm⁻¹) : 3512, 2983, 1592, 1488, 1441, 1323, 1216, 1115, 1087, 1066, 993, 790

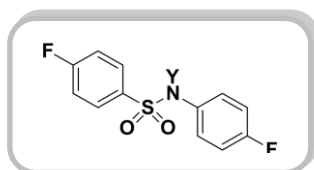
Y : Na
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,72 (dd, *J* = 8,7, 5,6 Hz, 2H), 7,17 (t, *J* = 8,9 Hz, 2H), 7,09 – 7,00 (m, 2H), 6,94 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 6,70 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -61,06 (s, 3F), -112,18 – -112,43 (m, 1F)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 151,3 ; 143,6 ; 128,6 ; 128,4 ; 123,8 ; 114,9 ; 114,5
IR ν (cm⁻¹) : 3435, 2980, 1590, 1488, 1459, 1348, 1199, 1119, 1087, 1078, 992, 797



Y : H
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 11,07 (s, 1H), 8,62 – 8,43 (m, 2H), 8,20 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 7,90 (t, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,66 – 7,31 (m, 4H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -61,57 (s, 3F)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 147,9 ; 140,4 ; 137,8 ; 132,5 ; 131,5 ; 130,8 ; 130,3 ; 129,6 ; 127,8 ; 124,0 ; 121,3 ; 121,0 ; 116,4

Y : Li
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,46 – 8,37 (m, 1H), 8,20 (ddd, *J* = 8,2, 2,3, 1,0 Hz, 1H), 8,13 – 8,03 (m, 1H), 7,73 – 7,61 (m, 1H), 7,17 – 7,05 (m, 2H), 6,98 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 6,76 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -61,13 (s, 3F)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 156,5 ; 150,8 ; 149,3 ; 147,3 ; 132,1 ; 129,9 ; 128,8 ; 124,2 ; 123,9 ; 120,3 ; 116,1 ; 112,3
IR ν (cm⁻¹) : 3426, 2874, 1607, 1530, 1487, 1323, 1230, 1111, 1069, 1016, 994, 881

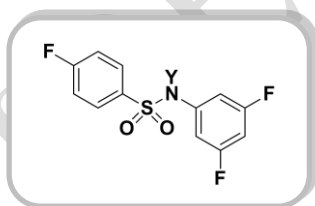
Y : Na
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,43 (d, *J* = 1,8 Hz, 1H), 8,22 (ddd, *J* = 8,1, 2,3, 1,0 Hz, 1H), 8,11 (dd, *J* = 8,0, 1,5 Hz, 1H), 7,69 (t, *J* = 7,9 Hz, 1H), 7,22 – 6,95 (m, 3H), 6,79 (d, *J* = 7,3 Hz, 1H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -61,15 (s, 3F)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 150,2 ; 148,8 ; 147,3 ; 132,2 ; 130,0 ; 128,9 ; 124,1 ; 120,5 ; 116,2 ; 112,8
IR ν (cm⁻¹) : 3448, 3256, 2969, 1738, 1534, 1486, 1348, 1321, 1228, 1161, 1068, 989, 881



Y : H
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 10,27 (s, 1H), 7,73 (dd, *J* = 19,9, 11,6 Hz, 2H), 7,40 (t, *J* = 8,8 Hz, 2H), 7,22 - 6,89 (m, 4H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -105,96 (tt, *J* = 8,8, 5,2 Hz, 1F), -118,06 (tt, *J* = 7,7, 5,9 Hz, 1F)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 135,4 ; 133,6 ; 132,8 ; 129,8 ; 129,6 ; 123,2 ; 123,0 ; 116,6 ; 116,12 ; 116,1 ; 115,7

Y : Li
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,72 – 7,59 (m, 1H), 7,12 (t, *J* = 9,0 Hz, 1H), 6,68 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -113,15 (tt, *J* = 9,3, 5,7 Hz, 1F), -129,22 – -129,41 (m, 1F)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 128,5 ; 128,4 ; 121,1 ; 120,9 ; 114,7 ; 114,2 ; 113,9
IR ν (cm⁻¹) : 3454, 3015, 2941, 1738, 1589, 1505, 1365, 1316, 1215, 1117, 1088, 1004, 827

Y : Na
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,67 (dd, *J* = 8,7, 5,7 Hz, 1H), 7,13 (t, *J* = 9,0 Hz, 1H), 6,69 (d, *J* = 7,0 Hz, 2H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -112,94 – -113,13 (m, 1F), -129,06 – -129,31 (m, 1F)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 128,6 ; 128,4 ; 121,1 ; 120,9 ; 114,7 ; 114,3 ; 113,8
IR ν (cm⁻¹) : 3448, 3019, 2922, 1738, 1590, 1501, 1366, 1289, 1258, 1216, 1199, 1085, 997, 825



Y : H
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 10,96 (s, 1H), 7,91 (dd, *J* = 8,9, 5,1 Hz, 2H), 7,45 (t, *J* = 8,8 Hz, 2H), 6,93 (tt, *J* = 9,4, 2,2 Hz, 1H), 6,85 – 6,63 (m, 2H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -104,91 – -105,20 (m, 1F), -108,09 – -108,46 (m, 2F)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 140,3 ; 135,1 ; 135,1 ; 129,9 ; 129,7 ; 117,0 ; 116,5 ; 102,4 ; 101,8 ; 99,2

Y : Li
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,76 – 7,63 (m, 2H), 7,18 (t, *J* = 9,0 Hz, 2H), 6,39 – 6,23 (m, 2H), 6,09 (tt, *J* = 9,5, 2,4 Hz, 1H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -112,08 (tt, *J* = 9,1, 5,6 Hz, 1F), -113,01 – -113,50 (m, 2F)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 128,6 ; 128,3 ; 115,1 ; 114,6 ; 102,3 ; 101,8
IR ν (cm⁻¹) : 3389, 2925, 2852, 1736, 1619, 1590, 1470, 1418, 1173, 1113, 1085, 1044, 897, 863, 834

Y : Na
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,71 (dd, J = 8,8, 5,6 Hz, 2H), 7,18 (t, J = 8,9 Hz, 2H), 6,32 (dd, J = 11,8, 2,3 Hz, 2H), 6,09 (tt, J = 9,5, 2,4 Hz, 1H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -111,86 – -112,17 (m, 1F), -113,13 – -113,33 (m, 1F)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 128,6 ; 128,4 ; 115,0 ; 114,6 ; 102,3 ; 101,8
IR ν (cm⁻¹) : 3399, 2989, 2872, 1621, 1577, 1493, 1445, 1211, 1187, 1171, 1157, 1088, 1045, 896, 823

➤ *Préparation d'électrolytes dérivés de bis(sulfonyl)imidures de Li⁺ et de Na⁺*

Méthode 1 :

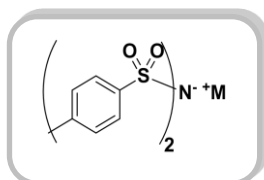
Dans un ballon de 50 mL, sous atmosphère inerte d'azote, contenant 20 mL de THF, on ajoute le sulfonamide (2 mmol) puis le NaH (2,8 mmol, 1,4 éq.). Après agitation pendant 15 min à température ambiante, le chlorure de sulfonyle (2 mmol, 1 éq.) et la et de triéthylamine (2,8 mmol, 1,4 éq.) sont ajoutés. Après agitation pendant 3 h à température ambiante, le précipité formé est filtré et le filtrat est concentré. L'huile obtenue est triturée avec 2 x 20 mL de diéthyléther. Après filtration, le solide est dissous dans 20 mL de CH₂Cl₂ et la solution est de nouveau filtrée. Le solide obtenu est le sel de sodium (produit minoritaire), tandis que le filtrat contient le sel bis(sulfonyl)imidure de triéthylammonium (produit majoritaire). Les deux solides sont séchés sous vide pendant une nuit (1.10⁻² mbar).

Ensuite, dans un ballon de 25 mL sous atmosphère d'azote, le sel bis(sulfonyl)imidure de triéthylammonium (1 mmol) a été dissous dans 15 mL de THF. Du sodium ou du lithium métallique (1,1 mmol) sont ajoutés à la solution. Après 18 h à température ambiante, le mélange est filtré. Le solide est trituré avec 2 x 10 mL d'acétonitrile, puis séché sous vide pendant une nuit (1.10⁻² mbar).

Méthode 2 :

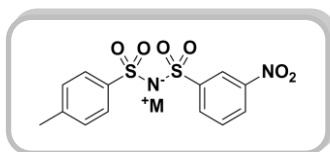
Dans un ballon de 50 mL, sous atmosphère inerte d'azote, contenant 20 mL d'acétone, on ajoute le sulfonamide (2 mmol, 1 éq.), le chlorure de sulfonyle (2 mmol, 1 éq.) et la triéthylamine (4,8 mmol, 2,4 éq.). La réaction est poursuivie pendant 3 jours sous agitation à température ambiante. Le précipité formé est filtré et le filtrat est concentré. L'huile obtenue est triturée avec 2 x 20 mL de diéthyléther. Le solide est séché sous vide pendant une nuit (1.10⁻² mbar).

Ensuite, dans un ballon de 25 mL sous atmosphère d'azote, le sel bis(sulfonyl)imidure de triéthylammonium (1 mmol) a été dissous dans 15 mL de THF. Du sodium ou du lithium métallique (1,1 mmol) est ajouté à la solution. Après 18 h à température ambiante, le mélange est filtré. Le solide est trituré avec 2 x 10 mL d'acétonitrile, puis séché sous vide pendant une nuit (1.10⁻² mbar).



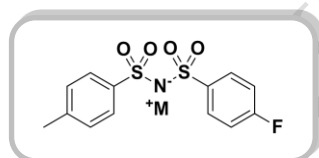
M⁺ : Li⁺
RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,50 (d, J = 8,2 Hz, 4H), 7,13 (d, J = 7,9 Hz, 4H), 2,30 (s, 6H)
RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 143,9 ; 139,4 ; 128,1 ; 125,8 ; 20,8

$M^+ : Na^+$
RMN 1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,49 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H), 7,12 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 2,29 (s, 6H)
RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 143,6 ; 139,5 ; 128,1 ; 126,1 ; 20,8

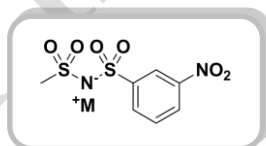


$M^+ : Li^+$
RMN 1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,28 – 8,15 (m, 2H), 8,02 (d, 1H), 7,66 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,43 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,11 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 2,27 (s, 3H)
RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 143,6 ; 141,0 ; 133,4 ; 130,8 ; 129,2 ; 126,9 ; 125,4 ; 21,6

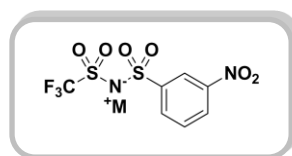
$M^+ : Na^+$
RMN 1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,28 – 8,12 (m, 2H), 7,99 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,65 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,41 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,10 (t, $J = 8,3$ Hz, 2H), 2,24 (s, 3H)
RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 143,4 ; 140,9 ; 133,4 ; 130,8 ; 129,1 ; 127,0 ; 125,5 ; 21,6



$M^+ : Na^+$
RMN 1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,69 – 7,44 (m, 4H), 7,26 – 7,02 (m, 4H), 2,29 (s, 3H)
RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO- d_6) δ -107,93 – -110,73 (m, 1F)
RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 160,8 ; 143,9 ; 141,4 ; 139,4 ; 129,1 ; 128,8 ; 128,0 ; 125,7 ; 115,4 ; 115,0 ; δ , 20,8

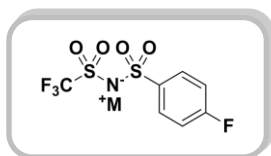


$M^+ : Na^+$
RMN 1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,44 (s, 1H), 8,28 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 8,12 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 7,72 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H), 2,79 (s, 3H)
RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 148,4 ; 147,0 ; 132,6 ; 129,9 ; 124,7 ; 121,0 ; 42,8



$M^+ : Li^+$
RMN 1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,49 – 8,43 (m, 1H), 8,43 – 8,32 (m, 1H), 8,22 – 8,13 (m, 1H), 7,87 – 7,74 (m, 1H)
RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO- d_6) δ -77,97 (s, 3F)
RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 147,24, 146,42, 132,41, 130,58, 125,92, 120,83

RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,48 – 8,44 (m, 1H), 8,42 – 8,33 (m, 1H), 8,23 – 8,12 (m, 1H), 7,88 – 7,75 (m, 1H)
RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO- d_6) δ -77,97 (s, 3F)
RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 147,28, 146,38, 132,41, 130,58, 125,92, 120,83



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,86 – 7,72 (m, 2H), 7,37 – 7,21 (m, 2H)
RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO- d_6) δ -77,92 (s, 3F), -109,17 – -109,35 (m, 1F)
RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 160,8 ; 141,4 ; 129,0 ; 128,9 ; 115,4 ; 115,0

RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,87 – 7,72 (m, 2H), 7,39 – 7,21 (m, 2H)
RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO- d_6) δ -77,93 (s, 3F), -108,03 – -110,60 (m, 1F)
RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 160,8 ; 141,4 ; 129,0 ; 128,9 ; 115,5 ; 115,0

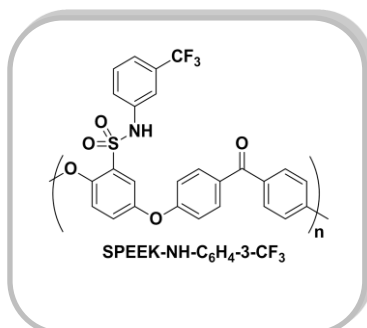
➤ Mesures de conductivité ionique.

Des solutions de chaque sel ont été préparé dans le DMSO avec une concentration de 0,01 M. Ces mesures d'impédance ont été réalisées 25 °C et ont permis de déterminer la conductivité de ces sels en solution.

➤ Préparation de SPEEK-NHC₆H₄-3-CF₃

Sous atmosphère d'azote, dans un ballon de 50 mL, on pèse directement 0,500 g de SPEEK-Cl, puis on ajoute 20 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en SPEEK-Cl de 0,065 M.

Sous atmosphère d'azote, dans un ballon de 50 mL, on pèse directement 0,624 g de 3-(trifluorométhyle)aniline (3 éq.) puis on ajoute 20 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire de 0,19 M. On introduit ensuite la solution de SPEEK-Cl à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 25 °C pendant 1 h. On obtient une solution limpide qui est évaporé à l'évaporateur rotatif. On obtient un solide filmogène qui est solubilisé dans 12 mL de tétrahydrofurane puis précipité dans 75 mL d'acétonitrile. Le précipité est filtré puis lavé avec 3 fois 10 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- D_6) δ 7,79 (s, 4H), 7,56 – 6,68 (m, 11H)
RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO- d_6) δ -61,42 (s, 3F)
IR ν (cm $^{-1}$) : 1644, 1595, 1493, 1471, 1414, 1326, 1223, 1157, 1118, 109, 927

➤ *Préparation de SPEEK-N(Li⁺)C₆H₄-3-CF₃ à partir de SPEEK-NHC₆H₄-3-CF₃*

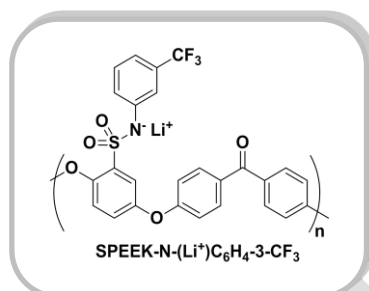
Sous atmosphère d'azote, dans un ballon de 25 mL, on pèse directement 0,200 g de SPEEK-NHC₆H₄-3-CF₃, puis on ajoute 5 mL de tétrahydrofurane distillé. Sous atmosphère d'azote, on ajoute 3 mg de lithium (1,1 éq.) à la solution. La réaction se poursuit à 25 °C pendant 18 h. La solution obtenue est filtrée puis le filtrat est évaporé. Le solide obtenu est séché pendant une nuit sous vide (1.10⁻² mbar).

➤ *Préparation de SPEEK-N(Li⁺)C₆H₄-3-CF₃ à partir du SPEEK-Cl*

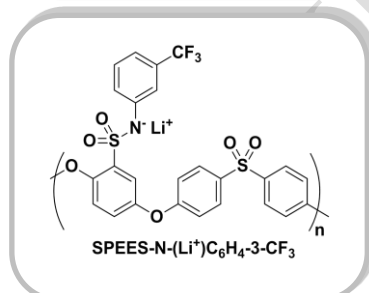
Sous atmosphère d'azote, dans un ballon de 50 mL, on pèse directement 0,200 g de SPEEK-Cl, puis on ajoute 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en SPEEK-Cl de 0,052 M.

Sous atmosphère d'azote, dans un ballon de 50 mL, on pèse directement 0,100 g de 3-(trifluorométhyl)aniline (1,2 éq.), puis on ajoute 10 mL de tétrahydrofurane, puis à l'aide d'une seringue, le *n*-BuLi (0,50 mL, [C] = 2,5 M dans l'hexane, 2,4 éq.) est introduit dans cette solution contenant l'amine. Le mélange réactionnel est agité à 25 °C pendant 15 min. On ajoute ensuite la solution de SPEEK-Cl à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 25 °C pendant 1 h. En fin de rédaction on observe un précipité jaune. Ce précipité est filtré, puis lavé avec 3 fois 10 mL d'acétonitrile. Le solide obtenu est séché pendant une nuit sous vide (1.10⁻² mbar).

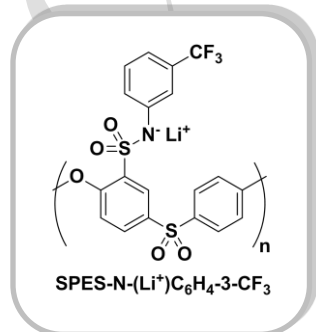
Le même protocole expérimental a été appliqué afin d'obtenir le SPEES-N⁻(Li⁺)C₆H₄-3-CF₃ et le SPES-N⁻Li⁺(C₆H₄)-3-CF₃.



RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,01 – 7,69 (m, 4H), 7,68 – 7,47 (m, 2H), 7,46 – 6,67 (m, 9H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -61.04 (s, 3F)
IR v (cm⁻¹) : 2948, 1644, 1595, 1471, 1328, 1218, 1159, 1082, 1026, 928, 864, 767



RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,06 – 7,70 (m, 5H), 7,45 (s, 1H), 7,28 – 6,64 (m, 9H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -61.04 (s, 3F)
IR v (cm⁻¹) : 2969, 1597, 1473, 1396, 1218, 1179, 1156, 1082, 867, 834



RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,42 – 8,23 (m, 1H), 8,07 – 7,46 (m, 4H), 7,38 – 6,54 (m, 6H)
RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -61,03 (s, 3F)
IR v (cm⁻¹) : 1594, 1473, 1391, 1289, 1274, 1222, 1069, 1011, 868, 833

➤ *Préparation d'électrolytes polymériques dérivés de bis(sulfonyl)imidures de Li^+ et de Na^+*

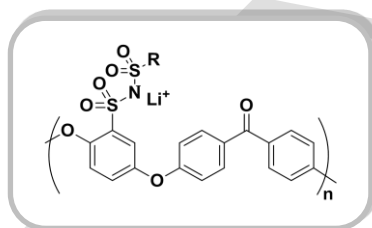
Dérivés de PEEK

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de SPEEK-Cl, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en SPEEK-Cl de 0,052 M.

Parallèlement, sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,054 g de méthanesulfonamide ($CH_3SO_2NH_2$, 1,1 éq.), 10 mL de tétrahydrofurane distillé et 0,62 mL de *n*-BuLi ($[C] = 2$ M dans l'hexane, 2,4 éq.) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 25 °C pendant 15 min.

On introduit ensuite la solution de SPEEK-Cl préalablement préparée à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 25 °C pendant 1 h, on observe la formation d'un précipité blanc. Le solvant est évaporé et le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane, puis est séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Le même protocole a été appliqué pour la préparation de SPEEK- $N^-(Na^+)SO_2CH_3$ (utilisation de NaH comme base), SPEEK- $N^-(Li^+)SO_2CF_3$, SPEEK- $N^-(Li^+)SO_2C_6H_4-4-CF_3$ et SPEEK- $N^-(Li^+)SO_2C_6H_3-2,5-CF_3$



R : CH_3	$M^+ : Li^+$	<p>RMN 1H (200 MHz, DMSO-d_6) δ 7,97 – 7,64 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,34 – 6,91 (m, 6H), 2,46 (s, 3H). IR ν (cm^{-1}) : 2957, 1644, 1595, 1470, 1217, 1149, 1082, 1025, 929, 863</p>
R : CH_3	$M^+ : Na$	<p>RMN 1H (200 MHz, DMSO-d_6) δ 7,96 – 7,63 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,34 – 6,78 (m, 6H), 2,48 (s, 3H). IR ν (cm^{-1}) : 2989, 1640, 1575, 1477, 1214, 1147, 1064, 1025, 919, 862</p>
R : CF_3	$M^+ : Li^+$	<p>RMN 1H (200 MHz, DMSO-d_6) δ 7,94 – 7,62 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,35 – 6,77 (m, 6H) RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO-d_6) δ -77,71 (s, 3F) IR ν (cm^{-1}) : 2922, 2852, 1626, 1595, 1470, 1417, 1309, 1218, 1187, 1159, 1026, 928, 863</p>
R : $C_6H_4-4-CF_3$	$M^+ : Li^+$	<p>RMN 1H (200 MHz, DMSO-d_6) δ 7,94 – 7,58 (m, 8H), 7,50 (s, 1H), 7,38 – 6,93 (m, 6H) RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO-d_6) δ -60,73 (s, 3F) IR ν (cm^{-1}) : 2951, 2871, 1641, 1595, 1471, 1322, 1220, 1158, 1028, 928, 840</p>
R : $C_6H_3-2,5-CF_3$	$M^+ : Li^+$	<p>RMN 1H (200 MHz, DMSO-d_6) δ 8,38 – 8,22 (m, 1H), 8,06 – 7,97 (m, 1H), 7,89 – 7,70 (m, 4H), 7,67 – 7,39 (m, 2H), 7,36 – 6,97 (m, 6H). RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO-d_6) δ -56,78 (s, 3F), -62,08 (s, 3F) IR ν (cm^{-1}) : 2941, 2899, 1631, 1595, 1470, 1323, 1232, 1156, 927, 842</p>

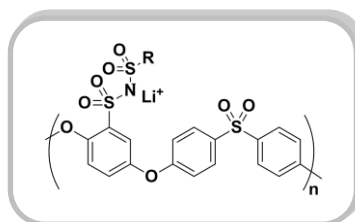
Dérivés de PEES

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de SPEES-Cl dans 9 mL de tétrahydrofurane distillé et 1 mL *N,N*-diméthylformamide distillé de manière à avoir une concentration molaire en SPEES-Cl de 0,052 M.

Parallèlement, sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,045 g de méthanesulfonamide ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$, 1,1 éq.), 10 mL de tétrahydrofurane distillé et 0,57 mL de *n*-BuLi ($[\text{C}] = 2 \text{ M}$ dans l'hexane, 2,4 éq.) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 25 °C pendant 15 min.

On introduit ensuite la solution de SPEES-Cl préalablement préparée à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 25 °C pendant 1 h. On observe la formation d'un précipité blanc. Le solvant est évaporé et le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane, puis séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Le même protocole a été appliqué pour la préparation de $\text{SPEES-N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_3$.



R : CH_3
RMN ^1H (200 MHz, DMSO-d_6) δ 8,05 – 7,78 (m, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,33 – 6,90 (m, 6H), 2,44 (s, 3H)
IR ν (cm^{-1}) : 2970, 1584, 1469, 1319, 1293, 1224, 1146, 1105, 1084, 1027, 864

R : CF_3
RMN ^1H (200 MHz, DMSO-d_6) δ 8,09 – 7,76 (m, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,35 – 6,91 (m, 6H)
RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO-d_6) δ -77,76 (s, 3F)
IR ν (cm^{-1}) : 2970, 1583, 1470, 1391, 1292, 1229, 1148, 1089, 1027, 827

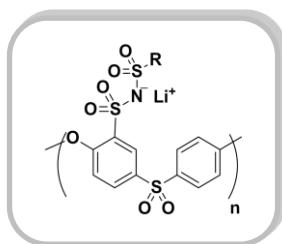
Dérivés de PES

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de SPES-Cl dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en SPES-Cl de 0,060 M.

Parallèlement, sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,099 g de trifluorométhanesulfonamide ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$, 1,1 éq.), 10 mL de tétrahydrofurane distillé et 0,72 mL de *n*-BuLi ($[\text{C}] = 2 \text{ M}$ dans l'hexane, 2,4 éq.) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 25 °C pendant 15 min.

On introduit ensuite la solution de SPES-Cl préalablement préparée à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 25°C pendant 1 h et on observe la formation d'un précipité blanc. Le solvant est évaporé et le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane, puis séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Le même protocole a été appliqué pour la préparation de $\text{SPES-N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$.



R : CF₃

RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,40 – 8,22 (m, 1H), 8,11 – 7,83 (m, 3H), 7,40 – 7,01 (m, 3H)

RMN ¹⁹F (188 MHz, DMSO-d₆) δ -77,81 (s, 3F)

IR v (cm⁻¹) : 2980, 1633, 1574, 1486, 1467, 1241, 1193, 1147, 1078, 1030, 882

R : C₆H₄-4-CH₃

RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,29 (s, 1H), 8,05 – 7,81 (m, 3H), 7,52 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H), 7,30 – 6,99 (m, 5H), 2,27 (s, 3H)

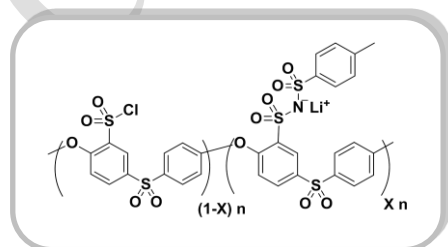
IR v (cm⁻¹) : 1575, 1521, 1486, 1446, 1298, 1244, 1152, 1096, 1033, 902, 814

➤ *Fonctionnalisation partielle du SPES-Cl*

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de SPES-Cl dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en SPES-Cl de 0,060 M.

Parallèlement, sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement du *p*-toluènesulfonamide (CH₃C₆H₄SO₂NH₂ X éq.), 10 mL de tétrahydrofurane distillé et du *n*-BuLi ([C] = 2 M dans l'hexane, 2,4X éq.) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 25 °C pendant 15 min.

On introduit ensuite la solution de SPES-Cl préalablement préparée à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 25 °C pendant 1 h et on observe la formation d'un précipité blanc. Le solvant est évaporé et le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10⁻² mbar).



X = 0,2

RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,29 – 7,81 (m, 4,4H), 7,52 – 7,50 (m, 1,4 H), 7,30 – 6,99 (m, 6H), 2,27 (s, 0,6 H)

IR v (cm⁻¹) : 2920, 2856, 1635, 1586, 1471, 1223, 1184, 1142, 1115, 1078, 1027, 867, 827

X = 0,6

RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,29 (s, 1,2H), 8,05 – 7,81 (m, 4H), 7,52 – 7,50 (m, 2,2H), 7,30 – 6,99 (m, 6H), 2,27 (s, 1,8H)

IR v (cm⁻¹) : 2980, 1574, 1484, 1463, 1294, 1240, 1197, 1149, 1031, 994, 864, 813

➤ Bi-fonctionnalisation du SPEEK

Méthode 1 :

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de SPEEK-Cl, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en SPEEK-Cl de 0,052 M.

Sous atmosphère d'azote, dans un ballon de 25 mL, on introduit successivement 0,0197 g de méthanesulfonamide ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$, 0,4 éq.), 0,0531 g de *p*-toluènesulfonamide ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$, 0,6 éq.) dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé auquel est ajouté 0,62 mL de *n*-BuLi ($[\text{C}] = 2 \text{ M}$ dans l'hexane, 2,4 éq.) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 25 °C pendant 15 min.

On introduit ensuite la solution de SPEEK-Cl préalablement préparée à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 25°C pendant 1 h. On observe la formation d'un précipité blanc. Le solvant est évaporé et le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane et 2 fois 20 mL de THF, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar). Le produit obtenu a pour formule brute $\text{SPEEK}(\text{Cl})_{0,25}(\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3)_{0,25}(\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_{0,5}$.

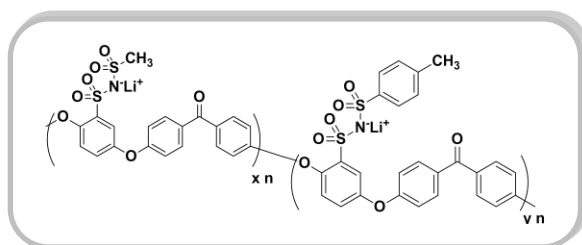
Méthode 2 :

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de SPEEK-Cl, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en SPEEK-Cl de 0,052 M.

Sous atmosphère d'azote, dans un ballon de 50 mL, on introduit successivement 0,0197 g de méthanesulfonamide ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$, 0,4 éq.) et 10 mL de tétrahydrofurane distillé et 0,26 mL de *n*-BuLi ($[\text{C}] = 2 \text{ M}$ dans l'hexane, 0,9 éq.) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 25 °C pendant 15 min.

On introduit ensuite la solution de SPEEK-Cl préalablement préparée à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20°C pendant 1 h.

On prépare ensuite une solution de 0,0531 g de *p*-toluènesulfonamide ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$, 0,6 éq.) et 0,36 mL de *n*-BuLi ($[\text{C}] = 2 \text{ M}$ dans l'hexane, 1,4 éq.) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 25 °C pendant 15 min. On introduit ensuite cette solution au mélange précédent à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 25°C pendant 1 h. On observe un précipité blanc. Le solvant est évaporé et le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de THF, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar). Le produit obtenu a pour formule brute $\text{SPEEK}(\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3)_{0,4}(\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_{0,6}$.



$\text{SPEEK}(\text{Cl})_{0,25}(\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3)_{0,25}(\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_{0,5}$

RMN ^1H (200 MHz, DMSO-d_6) δ 7,91 – 7,66 (m, 4H), 7,57 – 7,41 (m, 2H), 7,31 – 6,92 (m, 7H), 2,43 (s, 0,75H), 2,27 (s, 1,5H)

$\text{SPEEK}(\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3)_{0,4}(\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_{0,6}$

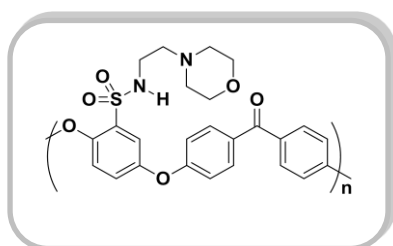
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,91 – 7,69 (m, 4H), 7,60 – 7,43 (m, 2,2H), 7,31 – 6,95 (m, 7,2H), 2,44 (s, 1,2H), 2,27 (s, 1,8H)

IR ν (cm^{-1}) : 2936, 2853, 1707, 1641, 1592, 1145, 1093, 1015, 864

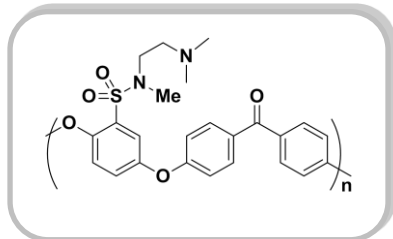
➤ Préparation de membranes échangeuses d'ion hydroxyde

Préparation de sulfonamides polymériques

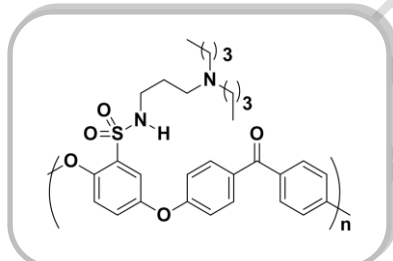
Dans un ballon de 50 mL, on pèse 300 mg de SPEEK-Cl dissout dans 10 mL de THF. Une solution d'amine (2,1 éq.) dans 10 mL de THF est ajoutée. La réaction se poursuit à 25 °C pendant 1 h et un précipité se forme. Le mélange est filtré et le filtrat est précipité dans 30 mL de pentane. Le polymère obtenu est séché sous vide pendant une nuit (10^{-2} mbar).



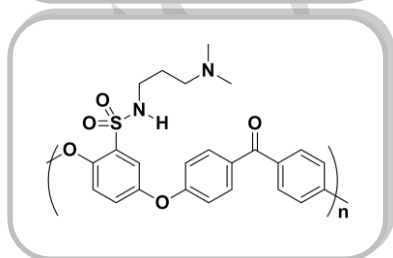
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,82 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H), 7,61 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H), 7,53 – 7,43 (m, 1H), 7,38 – 7,29 (m, 1H), 7,21 (d, $J = 8,4$ Hz, 4H), 6,81 (s, 1H), 3,48 (s, 4H), 3,05 (s, 2H), 2,42 – 2,20 (m, 6H).



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,92 – 7,69 (m, 4H), 7,67 – 7,57 (m, 1H), 7,55 – 7,46 (m, 1H), 7,41 – 7,31 (m, 1H), 7,27 – 7,10 (m, 4H), 3,02 – 2,93 (m, 2H), 2,88 – 2,79 (m, 2H), 2,19 (s, 9H).



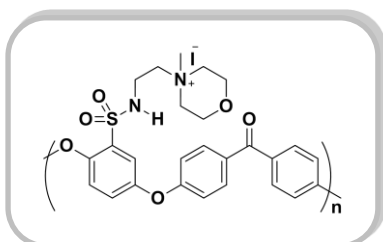
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,90 – 7,76 (m, 4H), 7,63 – 7,41 (m, 5H), 7,40 – 7,04 (m, 7H), 3,18 – 2,63 (m, 4H), 2,46 – 2,09 (m, 4H), 1,96 – 1,04 (m, 10H), 0,83 (s, 6H).



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,92 – 7,72 (m, 4H), 7,60 – 7,52 (m, 1H), 7,53 – 7,44 (m, 1H), 7,36 – 7,28 (m, 1H), 7,28 – 7,08 (m, 4H), 3,01 – 2,88 (m, 2H), 2,87 – 2,74 (m, 2H), 2,12 (s, 3H), 2,01 (s, 3H), 1,57 – 1,40 (m, 2H).

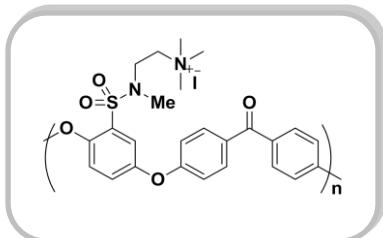
Préparation d'ammoniums polymériques par méthylation d'une amine tertiaire

Dans un ballon de 50 mL sous atmosphère d'azote, un pèse 150 mg de polymère sulfonamide qui est dissout dans 20 mL de THF. Du MeI (3 éq.) est ajouté à l'aide d'une seringue, toujours sous atmosphère d'azote. Après 48 h à 25 °C, le précipité obtenu est filtré et lavé avec 2 fois 20 mL de THF et 10 mL d'eau. Le polymère obtenu est séché sous vide pendant une nuit (10^{-2} mbar).



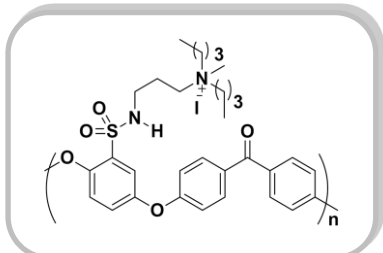
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,93 – 7,71 (m, 4H), 7,65 – 7,42 (m, 2H), 7,42 – 7,02 (m, 5H), 3,59 – 3,46 (m, 4H), 3,35 (s, 3H), 3,09 – 2,89 (m, 2H), 2,45 – 2,11 (m, 6H), 1,67 – 1,44 (m, 2H).

IR v (cm^{-1}) : 3391, 2958, 2859, 1644, 1589, 1468, 1257, 1208, 1148, 1099, 927, 867



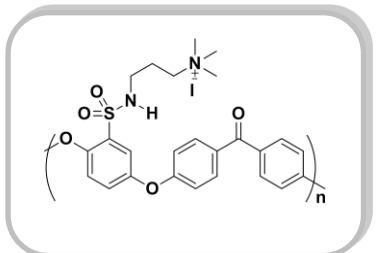
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,90 – 7,64 (m, 4H), 7,54 – 7,42 (m, 2H), 7,31 – 6,95 (m, 5H), 3,67 – 3,58 (m, 1H), 3,34 (s, 9H), 3,18 – 3,03 (m, 3H), 2,96 – 2,79 (m, 2H), 2,11 – 1,98 (m, 2H).

IR v (cm^{-1}) : 3440, 2990, 2959, 1658, 1583, 1468, 1257, 1214, 1158, 921



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,03 – 7,78 (m, 4H), 7,69 – 7,49 (m, 2H), 7,46 – 7,07 (m, 5H), 3,12 – 2,93 (m, 2H), 2,55 – 2,34 (m, 7H), 2,33 – 2,07 (m, 2H), 2,00 – 1,09 (m, 10H), 0,89 (s, 6H).

IR v (cm^{-1}) : 3392, 2992, 2856, 1648, 1593, 1466, 1213, 1210, 1149, 1016, 927

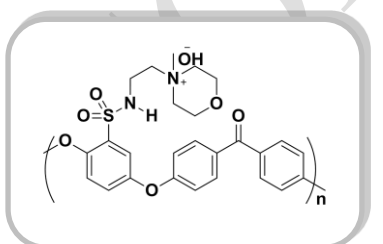


RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,95 – 7,75 (m, 4H), 7,66 – 7,50 (m, 2H), 7,46 – 7,34 (m, 1H), 7,32 – 7,10 (m, 4H), 3,49 – 3,36 (m, 2H), 3,07 (s, 9H), 2,87 (s, 2H), 2,06 – 1,90 (m, 2H).

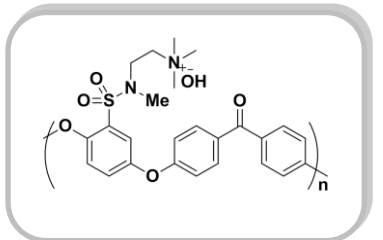
IR v (cm^{-1}) : 3403, 2990, 2892, 1644, 1595, 1476, 1255, 1138, 926

Préparation d'ammoniums polymériques par échange d'anion

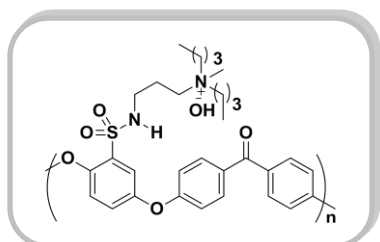
Dans un ballon 50 mL, on pèse 100 mg de sels d'ammonium polymérique mis en suspension dans 20 mL d'une solution aqueuse de NaOH (2M). L'échange ionique est réalisé pendant 48 h à 25 °C. Le composé insoluble est filtré et le solide obtenu est séché pendant 24 h sous vide (10^{-2} mbar).



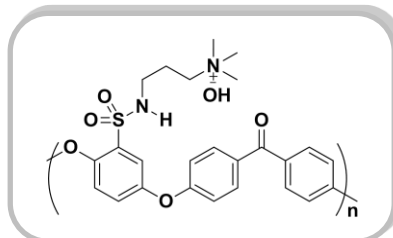
IR v (cm^{-1}) : 3406, 2983, 2890, 1650, 1586, 1468, 1217, 1154, 925



IR v (cm^{-1}) : 3404, 2980, 2902, 1644, 1583, 1471, 1214, 1151, 927, 839



IR ν (cm⁻¹) : 3300, 2983, 2893, 1644, 1595, 1456, 1254, 1210, 1151, 1012, 924

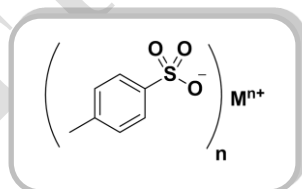


IR ν (cm⁻¹) : 3446, 2980, 2911, 1647, 1595, 1477, 1205, 1148, 927, 833

IV. Réaction de catalyse

➤ Préparation de sels de tosylate métalliques par activation aux ultrasons

Dans un bécher, on pèse directement 1 g d'acide *p*-toluènesulfonique, puis on ajoute 30 mL de nitrométhane de manière à avoir une concentration molaire en polymère de 0,193 M. Le métal (0,32 éq. pour les métaux au degré 3 et de 0,48 éq. pour les métaux au degré 2) est ajouté à cette solution. Le mélange réactionnel est mis dans une cuve à ultrasons à une fréquence de 35 KHz et à une puissance de 70 W à température ambiante. En fin de réaction, on observe un précipité et tout le métal est consommé. La solution est filtrée et le solide obtenu est lavé avec 2 fois 10 mL de nitrométhane, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10⁻² mbar).



RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,51 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,15 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 2,30 (s, 3H).

Mⁿ⁺ : In³⁺

RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 144,3 ; 138,5 ; 128,3 ; 125,5 ; 20,8

IR ν (cm⁻¹) : 3064, 1497, 1196, 1153, 1119, 1094, 1033, 1007, 815, 677

RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,48 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,12 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 2,29 (s, 3H)

Mⁿ⁺ : Bi³⁺

RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 144,9 ; 137,8 ; 128,0 ; 125,5 ; 20,8

IR ν (cm⁻¹) : 3080, 1497, 1156, 1112, 1032, 1007, 815, 677

RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,48 (d, J = 6,6 Hz, 2H), 7,12 (d, J = 5,8 Hz, 2H), 2,29 (s, 3H).

Mⁿ⁺ : Cu²⁺

RMN ¹³C (50 MHz, DMSO-d₆) δ 144,9 ; 137,6 ; 128,0 ; 125,6 ; 20,6

IR ν (cm⁻¹) : 1637, 1496, 1169, 1125, 1037, 1010, 812, 680

RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,47 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7,11 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 2,29 (s, 3H).

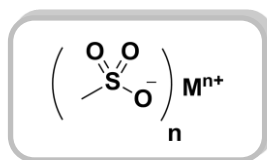
Mⁿ⁺ : Zn²⁺

RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 145,0 ; 137,8 ; 128,1 ; 125,5 ; 20,7
IR ν (cm^{-1}) : 1641, 1179, 1124, 1036, 812, 676

RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,47 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 7,12 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 2,29 (s, 3H).
RMN ^{13}C (50 MHz, DMSO- d_6) δ 145,0 ; 137,8 ; 127,9 ; 125,6 ; 20,56
IR ν (cm^{-1}) : 1644, 1183, 1152, 1125, 1037, 1012, 812, 681

➤ *Préparation de sels de tosylate et de mésylate métalliques par activation aux ultrasons*

Dans un bécher, on pèse directement 1 g d'acide méthanesulfonique, puis on ajoute 30 mL de nitrométhane de manière à avoir une concentration molaire en polymère de de 0,351 M. Le métal (0,24 éq. pour les métaux au degré 4, 0,32 éq. pour les métaux au degré 3 et de 0,48 éq. pour les métaux au degré 2) est ajouté à cette solution. Le mélange réactionnel est mis dans une cuve à ultrasons à une fréquence de 35 KHz et à une puissance de 70 W à température ambiante. En fin de réaction, on observe un précipité et tout le métal est consommé. La solution est filtrée et le solide obtenu est lavé avec 2 fois 10 mL de nitrométhane, puis séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).



RMN ^1H (200 MHz, D_2O) δ 2,66 (s, 3H)
RMN ^{13}C (50 MHz, D_2O) δ 38,4
IR ν (cm^{-1}) : 1650, 1166, 1054

RMN ^1H (200 MHz, D_2O) δ 2,66 (s, 3H)
RMN ^{13}C (50 MHz, D_2O) δ 38,4
IR ν (cm^{-1}) : 1260, 1145, 1054

RMN ^1H (200 MHz, D_2O) δ 2,64 (s, 3H)
RMN ^{13}C (50 MHz, D_2O) δ 38,4
IR ν (cm^{-1}) : 1178, 1099, 1021

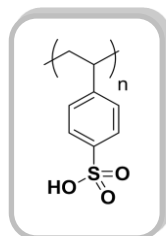
RMN ^1H (200 MHz, D_2O) 2,66 (s, 3H).
RMN ^{13}C (50 MHz, D_2O) δ 38,4
IR ν (cm^{-1}) : 1248, 1130, 1048

RMN ^1H (200 MHz, D_2O) δ 2,64 (s, 3H)
RMN ^{13}C (50 MHz, D_2O) δ 38,4
IR ν (cm^{-1}) : 1251, 1127, 1039

RMN ^1H (200 MHz, D_2O) δ 2,65 (s, 3H)
RMN ^{13}C (50 MHz, D_2O) δ 38,4
IR ν (cm^{-1}) : 1231, 1126, 1045

➤ Sulfonation du PS

Dans un ballon de 250 mL, on pèse 1 g de polystyrène, qui est dissous dans 100 mL de CH_2Cl_2 . Puis sous atmosphère d'azote un volume de 0,7 mL de ClSO_3H (1,1 éq.) est ajouté à l'aide d'une seringue. Après 1 h à 25 °C, le précipité formé est filtré puis lavé avec 2 fois 30 mL le CH_2Cl_2 . Le solide obtenu est séché sous vide pendant une nuit (10^{-2} mbar).

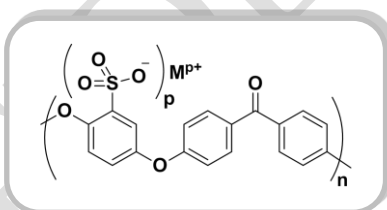


IR ν (cm^{-1}) : 3389, 1638, 1151, 1121, 1033, 1003, 836

➤ Préparation de sels de sulfonates métalliques polymériques

Dans un bécher, on pèse directement 1 g de SPEEK-OH ou du SPEES-OH, puis on ajoute 30 mL d'eau.

Le métal (0,32 éq. pour les métaux au degré 3 et 0,48 éq pour les métaux au degré 2) est ajouté à cette solution. Le mélange réactionnel est mis dans une cuve à ultrasons à une fréquence de 35 KHz et à une puissance de 70 W à température ambiante. En fin de réaction, on observe un précipité et tout le métal est consommé. La solution est filtrée et le solide obtenu est lavé avec 2 fois 10 mL d'eau, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10^{-2} mbar).



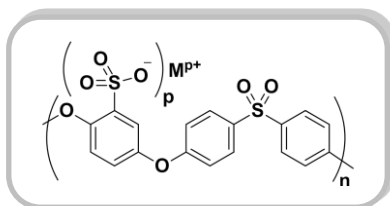
$M^{p+} : \text{In}^{3+}$ **RMN ^1H** (200 MHz, DMSO-d_6) δ 7,90 – 7,68 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,32 – 6,95 (m, 6H)
IR ν (cm^{-1}) : 1638, 1598, 1471, 1223, 1157, 1081, 1018, 930, 873, 842

$M^{p+} : \text{Bi}^{3+}$ **RMN ^1H** (200 MHz, DMSO-d_6) δ 7,89 – 7,67 (m, 4H), 7,49 (s, 1H), 7,30 – 6,95 (m, 6H)
IR ν (cm^{-1}) : 1623, 1580, 1465, 1218, 1139, 1109, 1081, 1021, 867, 830

$M^{p+} : \text{Cu}^{2+}$ **IR** ν (cm^{-1}) : 1632, 1589, 1468, 1408, 1223, 1145, 1078, 1024, 927, 864, 636

$M^{p+} : \text{Sm}^{3+}$ **RMN ^1H** (200 MHz, DMSO-d_6) δ 7,91 – 7,62 (m, 4H), 7,49 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H), 7,33 – 6,91 (m, 6H)
IR ν (cm^{-1}) : 1644, 1593, 1469, 1217, 1158, 1075, 1010, 927, 859, 706

$M^{p+} : \text{Gd}^{3+}$ **IR** ν (cm^{-1}) : 1635, 1589, 1465, 1408, 1220, 1157, 1081, 1027, 924, 864, 638



$M^{p+} : \text{In}^{3+}$ **RMN ^1H** (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,91 (ddd, $J = 17,9, 8,7, 2,5$ Hz, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,28 – 7,07 (m, $J = 7,9$ Hz, 4H), 7,00 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H).
IR ν (cm^{-1}) : 1595, 1471, 1405, 1220, 1145, 1106, 1078, 1024, 870, 833

$M^{p+} : \text{Bi}^{3+}$ **RMN ^1H** (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,91 (ddd, $J = 10,6, 8,7, 2,4$ Hz, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,17 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H), 7,00 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H).
IR ν (cm^{-1}) : 1580, 1468, 1220, 1139, 1102, 1081, 1024, 867, 830

$M^{p+} : \text{Cu}^{2+}$ **IR** ν (cm^{-1}) : 1580, 1468, 1223, 1145, 1106, 1078, 1024, 864, 830

➤ Réaction d'acylation de Friedel-Crafts

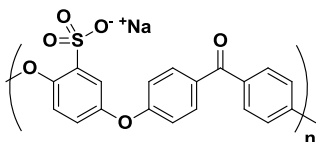
Dans un bicol de types schlenk, on pèse directement 0,2mmol (10 % molaire) de catalyseur, puis on ajoute 18 mL de nitrométhane. Dans un tube à hémolyse, 2 mL de nitrométhane est introduit, puis on ajoute 2 mmol de 1,3-diméthoxybenzène, 4 mmol de chlorure d'acétyle et 0,5 mmol de dodécane. Cette solution est ajoutée au mélange hétérogène catalyseur-nitrométhane. Le mélange est porté à reflux et des prélèvements sont réalisés à $T = 0$ min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 60 min et 120 min. Ces prélèvements sont extraits dans un mélange éther-eau et la phase organique est analysée par chromatographie en phase gazeuse, afin de réaliser un suivi cinétique de la réaction.

Les molécules obtenues lors de l'acylation sont connues dans la bibliographie et les spectres ^1H et ^{13}C de ces composés ont été comparé avec ces données.

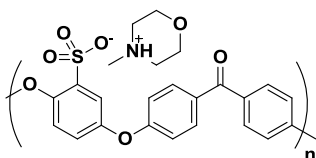
V. Préparation de colorants polymériques

➤ Etude préliminaire

Dans un ballon de 50 mL, 0,560 g de SPEEK-OH (0,153 mmol) est dissous dans de l'eau (10 mL). Une solution de NaOH (0,061 mg, 0,153 mmol, 1 éq.) dans l'eau (10 mL) ou de méthylmorpholine (0,155 mg, 0,153 mmol, 1 éq.) est ajoutée. La réaction se poursuit pendant 5 min sous agitation à 25 °C. La solution est évaporée sous vide puis séchée pendant une nuit (10^{-2} mbar).



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) : 7,79 (m, 4H) ; 7,51 (d, $J = 2,6$ Hz, 1H) ; 7,14 (m, 6H)
IR ν (cm^{-1}) : 1596, 1469, 1217, 1159, 1080, 1026, 929, 853, 766, 712



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 9,79 (s, 1H), 7,79 (s, 4H), 7,51 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 7,36 – 6,90 (m, 6H), 3,76 (s, 4H), 3,15 (s, 4H), 2,75 (s, 3H).

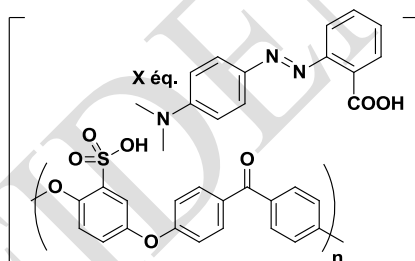
IR v (cm^{-1}) : 3410, 3041, 2891, 1641, 1595, 1468, 1217, 1181, 1157, 1112, 1075, 1018, 924

➤ Préparation de colorants polymériques

Dans un ballon de 100 mL, on pèse directement 500 mg de SPEEK-OH ainsi que le colorant (X éq.) dans 20 mL de H_2O . La réaction se poursuit pendant 5 min à 25 °C. La solution obtenue est séparée en deux fractions. La première correspond à 1/3 du volume et est déposée dans une boîte de Petri afin d'obtenir le film dans l'eau après évaporation de ce solvant dans une étuve à 50 °C. La seconde fraction qui correspond au 2/3 du volume est évaporée. Un poudre est obtenue et analysée. Une masse de 100 mg de cette poudre est dissoute dans 5 mL de DMSO puis déposée dans une boîte de Petri placée dans une étuve à 50 °C.

Ce protocole a été appliqué pour tous les colorants, tels que le rouge de méthyle, le violet méthyle, le Red 33, le Blue 1, le Yellow 5 et le Red 6 avec des pourcentages de 1 %, 5 %, 20 %, 50 % et 100 %.

SPEEK-OH-Rouge de méthyle



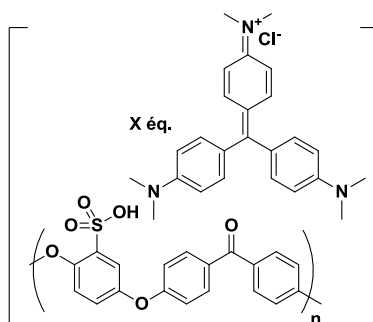
1 % **RMN ^1H** (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,92 – 7,70 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,32 – 6,95 (m, 6H)

15 % **RMN ^1H** (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,87 – 7,65 (m, 4,45H), 7,60 (d, $J = 3,7$ Hz, 0,3H), 7,49 (s, 1,15H), 7,29 – 6,92 (m, 6H), 6,85 (d, 0,3H), 3,06 (s, 0,9H)

50 % **RMN ^1H** (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,86 – 7,65 (m, 5,5H), 7,62 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H), 7,58 – 7,41 (m, 1,5H), 7,38 – 6,93 (m, 6H), 6,88 (d, $J = 9,2$ Hz, 1H), 3,09 (s, 3H)

100 % **RMN ^1H** (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,89 – 7,65 (m, 7H), 7,62 (d, $J = 3,7$ Hz, 2H), 7,55 – 7,40 (m, 2H), 7,34 – 6,95 (m, 6H), 6,86 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H), 3,09 (s, 6H)

IR v (cm^{-1}) : 1713, 1595, 1465, 1366, 1311, 1272, 1220, 1160, 1145, 1115, 1078, 1027, 927, 818, 761

SPEEK-OH-violet de méthyle

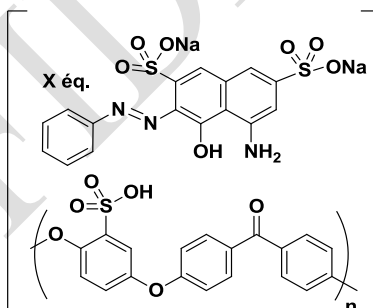
1 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,92 – 7,70 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,32 – 6,95 (m, 6H)

20 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,96 – 7,45 (m, 4,4H), 7,57 – 7,43 (m, 1H), 7,40 – 6,61 (m, 8H), 3,46 (s, 2,4H), 3,21 (s, 1,2H)

50 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,98 – 7,58 (m, 5H), 7,57 – 7,43 (m, 1H), 7,40 – 6,61 (m, 11H), 3,46 (s, 6H), 3,21 (s, 3H)

100 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,98 – 7,58 (m, 6H), 7,57 – 7,43 (m, 1H), 7,40 – 6,61 (m, 16H), 3,46 (s, 12H), 3,21 (s, 6H)

IR v (cm⁻¹) : 1641, 1586, 1468, 1220, 1163, 1072, 1027, 930

SPEEK-OH-Red 33

1 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,92 – 7,70 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,32 – 6,95 (m, 6H)

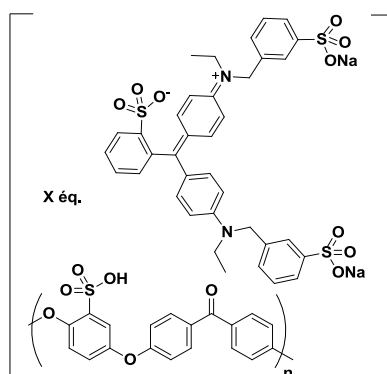
5 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,92 – 7,70 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,32 – 6,95 (m, 6H)

20 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 15,45 (s, 0,2H, OH) ; 7,93 – 7,68 (m, 4,4H) ; 7,50 (s, 1H) ; 7,41 (t, J = 7,7 Hz, 0,4H) ; 7,33 – 6,89 (m, 6,8)

50 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 15,45 (s, 0,5H) ; 7,96 – 7,63 (m, 5H) ; 7,50 (s, 1H) ; 7,41 (t, J = 7,7 Hz, 1H) ; 7,34 – 6,84 (m, 8H)

100 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 15,45 (s, 1H), 7,97 – 7,58 (m, 6H), 7,51 (d, J = 2,7 Hz, 1H), 7,41 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 7,34 – 6,82 (m, 10H)

IR v (cm⁻¹) : 3425, 1643, 1596, 1470, 1219, 1158, 1079, 1022, 929, 841, 766

SPEEK-OH-Blue 1

1 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,92 – 7,70 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,32 – 6,95 (m, 6H)

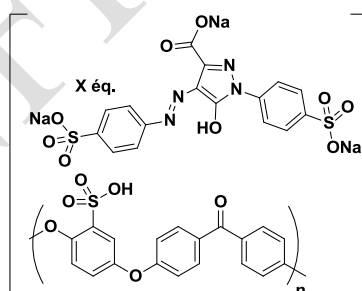
5 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,92 – 7,70 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,32 – 6,95 (m, 6H)

20 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,13 – 6,95 (m, 15H), 4,87 (s, 0,8H), 3,70 (d, *J* = 5,5 Hz, 0,8H), 1,21 (s, 1,2H)

50 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,25 – 6,91 (m, 21H), 4,87 (s, 4H), 3,70 (d, *J* = 5,5 Hz, 2H), 1,21 (s, 3H)

100 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,27 – 6,85 (m, 31H), 4,87 (s, 4H), 3,70 (d, *J* = 5,5 Hz, 4H), 1,21 (s, 6H)

IR ν (cm⁻¹) : 3437, 3069, 1644, 1596, 1469, 1218, 1158, 1078, 1022, 929, 839, 766

SPEEK-OH-Yellow 5

1 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,92 – 7,70 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,32 – 6,95 (m, 6H)

5 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,92 – 7,70 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,32 – 6,95 (m, 6H)

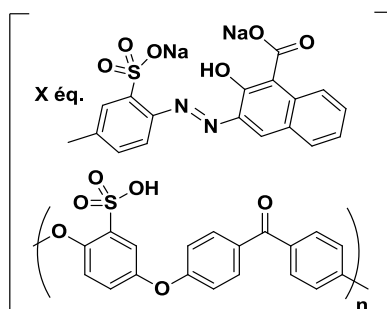
20 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,00 – 7,62 (m, 5,2H) ; 7,50 (m, 1,4H) ; 7,30 – 6,96 (m, 6H)

50 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,02 – 7,39 (m, 7H) ; 7,50 (m, 2H) ; 7,30 – 6,95 (m, 6H)

100 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 8,15 – 7,33 (m, 13H), 7,30 – 6,96 (m, 6H)

IR ν (cm⁻¹) : 3527, 1596, 1470, 1144, 1082, 1024, 1006, 929, 837, 767

SPEEK-OH-Red 6



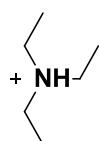
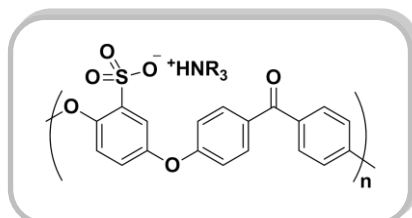
- 1 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,92 – 7,70 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,32 – 6,95 (m, 6H)
- 5 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 7,92 – 7,70 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,32 – 6,95 (m, 6H)
- 20 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 16,27 (s, 0,2H) ; 8,75 (s, 0,4H) ; 8,49 (d, J = 8,2 Hz, 0,4H) ; 8,23-7,99 (m, 0,4H) ; 7,92-7,69 (m, 4H) ; 7,62 (s, 0,2H) ; 7,51 (s, 1H) ; 7,38 (d, J = 7,5 Hz, 0,2H) ; 7,32-6,95 (m, 6H) ; 2,38 (s, 0,6H)
- 50 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 16,27 (s, 0,5H) ; 8,74 (s, 1H) ; 8,48 (d, J = 8,3 Hz, 0,5H) ; 8,29-7,98 (m, 1H) ; 7,85-7,69 (m, 4H) ; 7,61 (s, 0,5H) ; 7,51 (s, 1H) ; 7,38 (d, J = 7,5 Hz, 0,5H) ; 7,32-6,95 (m, 6H) ; 2,38 (s, 3H)
- 100 % **RMN ¹H** (200 MHz, DMSO-d₆) δ 16,27 (s, 1H) ; 8,74 (s, 2H) ; 8,48 (d, J = 8,2 Hz, 1H) ; 8,23-7,90 (m, 2H) ; 7,89-7,69 (m, 4H) ; 7,62 (s, 1H) ; 7,51 (s, 1H) ; 7,38 (d, J = 7,4 Hz, 1H) ; 7,32-6,95 (m, 6H) ; 2,38 (s, 3H)

IR ν (cm⁻¹) : 3399, 1643, 1596, 1470, 1218, 1158, 1078, 1022, 929, 864, 767

VI. Préparation et analyse d'antibactériens

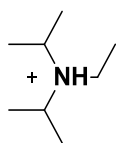
➤ Préparation de sels de sulfonate d'ammoniums polymériques

Dans un ballon de 25 mL, on pèse 200 mg de SPEEK-OH qui est dissous dans 5 mL d'eau. Une solution de 5 mL contenant l'amine tertiaire (1,1 éq.) est ajoutée. Après 15 min à 25 °C, le solvant du mélange réactionnel est évaporé, puis laissé sous vide (10⁻²mbar) pendant 24 h. Des produits purs sont obtenus après évaporation, sauf pour le dérivé de guanidine, où un lavage avec 2 fois 20 mL d'eau est nécessaire pour éliminer le léger excès de de guanidine non-fonctionnalisés.



RMN ¹H (200 MHz, DMSO-d₆) δ 9,52 – 8,66 (m, 1H), 7,80 (s, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,38 – 6,64 (m, 6H), 3,07 (q, J = 6,8 Hz, 6H), 1,16 (t, J = 7,1 Hz, 9H)

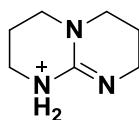
IR ν (cm⁻¹) : 3401, 2982, 2696, 1646, 1595, 1467, 1398, 1219, 1184, 1158, 1075, 1021, 927, 838, 766



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,36 (s, 1H), 7,97 – 7,66 (m, 4H), 7,50 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H), 7,34 – 6,83 (m, 6H), 3,59 (s, 2H), 3,11 (s, 2H), 1,37 – 1,03 (m, 15H)
IR ν (cm^{-1}) : 3397, 2722, 1645, 1594, 1594, 1468, 1398, 1218, 1167, 1076, 1021, 927, 840, 765

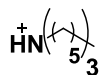
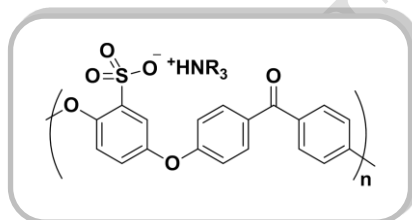


RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,89 (d, $J = 5,9$ Hz, 2H), 8,53 (s, 1H), 8,00 (s, 2H), 7,87 – 7,67 (m, 4H), 7,51 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H), 7,33 – 6,96 (m, 6H)
IR ν (cm^{-1}) : 3508, 3063, 1645, 1593, 1468, 1143, 1018, 925, 856

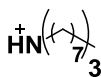


RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,08 – 7,80 (m, 4H), 7,43 (s, 1H), 7,18 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H), 7,01 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 3,28 – 3,18 (m, 4H), 3,17 – 3,04 (m, 4H), 1,83 (d, $J = 5,4$ Hz, 4H)
IR ν (cm^{-1}) : 1592, 1471, 1329, 1217, 1157, 1121, 927

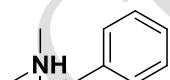
Dans un ballon de 25 mL, on pèse 200 mg de SPEEK-OH qui est dissous dans 10 mL d'eau. L'amine tertiaire (3 équ.) est ajoutée à l'aide d'une seringue. Après 2 h, le solvant du mélange réactionnel est évaporé, puis laissé sous vide (10^{-2} mbar) pendant 24 h. Les composés obtenus après évaporation sont lavés avec 2 fois 20 mL de pentane.



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,95 – 7,60 (m, 4H), 7,46 (t, $J = 6,1$ Hz, 1H), 7,31 – 6,89 (m, 6H), 2,93 (dd, $J = 22,1, 13,7$ Hz, 6H), 1,54 (s, 6H), 1,23 (s, 18H), 0,83 (t, $J = 6,4$ Hz, 9H)
IR ν (cm^{-1}) : 2956, 2923, 2858, 1596, 1468, 1222, 1159, 1075, 1020, 927, 868, 764

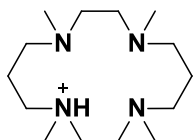
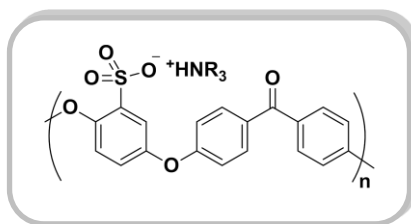


RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,99 (s, 1H), 7,99 – 7,64 (m, 4H), 7,51 (d, $J = 2,8$ Hz, 1H), 7,38 – 6,87 (m, 6H), 3,24 – 2,80 (m, 6H), 1,71 – 1,43 (m, 6H), 1,43 – 1,03 (m, 30H), 0,85 (t, $J = 6,4$ Hz, 9H)
IR ν (cm^{-1}) : 2956, 2923, 2854, 1649, 1596, 1464, 1221, 1182, 1158, 1074, 1019, 926, 864, 765



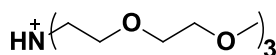
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 9,72 – 9,41 (m, 1H), 7,79 (s, 4H), 7,48 (m, 6H), 7,30 – 6,94 (m, 6H), 4,22 (s, 2H), 2,68 (s, 6H)
IR ν (cm^{-1}) : 3406, 3044, 2930, 2855, 2740, 1646, 1596, 1469, 1415, 1306, 1220, 1159, 1077, 1022, 928, 864, 766

Dans un ballon de 25 mL, on pèse 200 mg de SPEEK-OH qui est dissous dans 5 mL d'eau. Une solution de 5 mL contenant l'amine tertiaire (3 équ.) est ajoutée. Après 15 min, le solvant du mélange réactionnel est évaporé, puis laissé sous vide (10^{-2} mbar) pendant 24 h. Les composés obtenus après évaporation sont lavés avec 2 fois 20 mL de pentane. Pour le dérivé de tétraméthylcyclam un lavage supplémentaire avec 2 fois 20 mL de CH_2Cl_2 est nécessaire.



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,74 (m, 4H), 7,48 (d, $J = 3,1$ Hz, 1H), 7,27 – 6,94 (m, 6H), 2,70 – 2,50 (m, 16H), 2,31 (s, 12H), 1,70 (m, 4H)

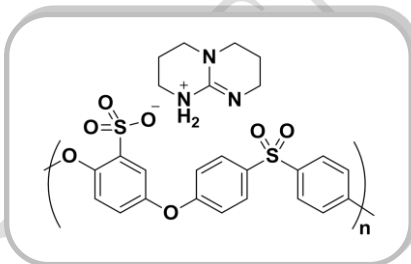
IR ν (cm^{-1}) : 3421, 2923, 2852, 1644, 1595, 1466, 1219, 1159, 1075, 1022, 927, 864



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,97 – 7,66 (m, 4H), 7,49 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,32 – 6,89 (m, 6H), 3,81 – 3,43 (m, 24H), 3,25 (s, 9H)

IR ν (cm^{-1}) : 3438, 2922, 2878, 1646, 1596, 1468, 1219, 1076, 927, 843, 767

Dans un ballon de 25 mL, on pèse 200 mg de SPEES-OH qui est dissous dans 5 mL d'eau. Une solution de 5 mL de THF contenant 0,083 mg de dérivé guanidine (1,1 éq.) est ajoutée. Après 1 h à 25 °C, le solvant du mélange réactionnel est évaporé, puis laissé sous vide (10^{-2} mbar) pendant 24 h puis le solide obtenu est lavé avec 2 fois 20 mL d'eau.

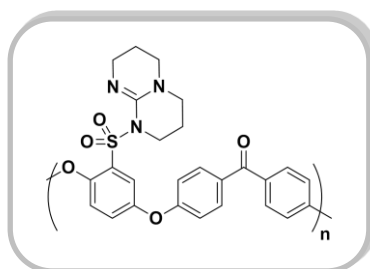


RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8,08 – 7,80 (m, 4H), 7,43 (s, 1H), 7,18 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H), 7,01 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 3,28 – 3,18 (m, 4H), 3,17 – 3,04 (m, 4H), 1,83 (d, $J = 5,4$ Hz, 4H)

IR ν (cm^{-1}) : 3296, 3166, 3067, 2935, 2877, 1630, 1583, 1466, 1399, 1321, 1293, 1221, 1146, 1107, 1028, 866, 835

➤ Préparation de sulfonamides polymériques

Dans un ballon de 25 mL, on pèse 200 mg de SPEEK-Cl qui est dissous dans 10 mL de THF. Une solution de 10 mL de THF contenant 0,1513 mg de dérivé guanidine (2,1 éq.) est préparée. La solution de polymère est ajoutée à cette solution. Après 1 h à 25 °C, un précipité se forme, qui est filtré. Le solide est lavé avec 2 fois 20 mL d'eau puis laissé sous vide (10^{-2} mbar) pendant une nuit.

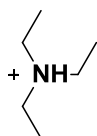
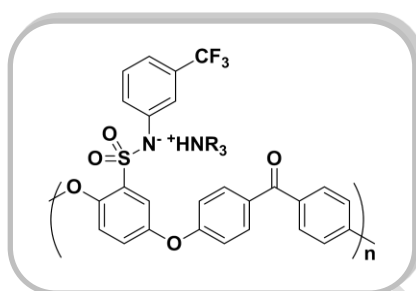


RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,81 (d, $J = 7,5$ Hz, 4H), 7,61 – 7,07 (m, 7H), 3,66 (s, 2H), 3,05 (s, 4H), 2,90 (s, 2H), 1,95 – 1,50 (m, 4H)

IR ν (cm^{-1}) : 335, 3063, 2929, 2861, 1637, 1595, 1472, 1216, 1193, 927, 862, 766

➤ Préparation de sels de sulfonimide d'ammoniums polymériques

Dans un ballon de 50 mL, on pèse 150 mg de SPEEK-NHC $_6\text{H}_4$ -3-CF $_3$ qui est dissous dans 10 mL de THF. On ajoute ensuite une solution contenant l'amine tertiaire (3 éq.) dissoute dans 10 mL de THF. La réaction se poursuit à reflux pendant 3 h pour la triéthylamine et pendant 5 h pour les deux autres amines. La solution obtenue est évaporée puis lavée avec un solvant de lavage. Ce solvant de lavage est dans le cas de la trioctylamine le pentane et l'eau pour les deux autres amines. Ces polymères sont séchés sous vide pendant une nuit (10^{-2} mbar).



RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 9,45 – 9,21 (m, 1H), 8,13 – 6,77 (m, 15H), 3,06 (d, $J = 6,4$ Hz, 6H), 1,17 (t, $J = 6,9$ Hz, 9H)

RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO- d_6) δ -61,67 (m)

IR ν (cm^{-1}) : 1645, 1598, 1473, 1329, 1221, 1159, 928, 863, 700



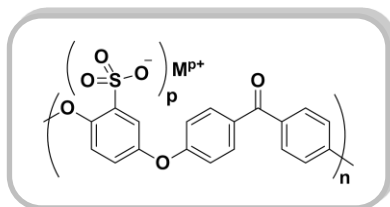
RMN ^1H (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,86 – 7,70 (m, 4H), 7,65 (s, 1H), 7,55 – 6,97 (m, 6H), 2,95 (s, 6H), 1,48 (s, 6H), 1,22 (s, 30H), 0,86 (s, 9H)

RMN ^{19}F (188 MHz, DMSO- d_6) δ -61,55

IR ν (cm^{-1}) : 2925, 2854, 1738, 1650, 1597, 1470, 1329, 1218, 1159, 124, 927, 865, 765

➤ Préparation de sels de sulfonate métalliques polymériques

Dans un ballon de 50mL, on pèse 300 mg de SPEEK-OH qui est dissous dans 20 mL d'eau. Le carbonate métallique est ajouté à la solution sous forme de poudre. Après 1 h à 25 °C, le solvant est évaporé et le solide obtenu est séché sous vide pendant une nuit (10^{-2} mbar).



Ag $^+$ **RMN ^1H** (200 MHz, DMSO- d_6) δ 7,94 – 7,67 (m, 4H), 7,51 (d, $J = 2,9$ Hz, 1H), 7,33 – 6,93 (m, 6H).
IR ν (cm^{-1}) : 1638, 1586, 1468, 1405, 1214, 1157, 1072, 1015, 922, 855, 839

Cu $^{2+}$ **IR** ν (cm^{-1}) : 1632, 1589, 1468, 1408, 1223, 1145, 1078, 1024, 927, 864, 636

CONFIDENTIEL

Bibliographie

CONFIDENTIEL

CONFIDENTIEL

- [1] Kemmish, D. *Update on the Technology and Applications of Polyaryletherketones*. **2010**.
- [2] Rose, J. B., Staniland, P. A. Thermoplastic aromatic poly(ether ketones) and their application as electrical insulants. EP1879A1, **1979**.
- [3] [Http://edg1.precisionir.com/companyspotlight](http://edg1.precisionir.com/companyspotlight). (2013).
- [4] (a) Molino, A., Nanna, F., Migliori, M., Iovane, P., Ding, Y., Bikson, B. Experimental and simulation results for biomethane production using peek hollow fiber membrane. *Fuel*, **2013**, *112*, 489-493; (b) Brunetti, A., Simone, S., Scura, F., Barbieri, G., Figoli, A., Drioli, E. Hydrogen mixture separation with PEEK-WC asymmetric membranes. *Sep. Purif. Technol.*, **2009**, *69*, 195-204.
- [5] (a) Landy, B. C., Vangordon, S. B., McFetridge, P. S., Sikavitsas, V. I., Jarman-Smith, M. Mechanical and in vitro investigation of a porous PEEK foam for medical device implants. *J Appl Biomater Funct Mater*, **2013**, *11*, 35-44; (b) Dietlin, M., Valentine, C., Green, S. **2007**, 11-17; (c) Kurtz, S. M., Devine, J. N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials*, **2007**, *28*, 4845-4869; (d) Jones, D. P., Leach, D. C., Moore, D. R. Mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) for engineering applications. *Polymer*, **1985**, *26*, 1385-1393; (e) Racine, C., Raffoul, W., Martinez, A., Broome, M. Reconstruction fronto-orbitaire complexe avec prothèse en PEEK et expansion cutanée : à propos d'un cas. *Rev. Stomatol. Chir.*, **2012**, *113*, 461-464.
- [6] (a) Rigby, R. B., Bergenn, W. R. 117-135; (b) Diez-Pascual, A. M., Ashrafi, B., Naffakh, M., Gonzalez-Dominguez, J. M., Johnston, A., Simard, B., Martinez, M. T., Gomez-Fatou, M. A. Influence of carbon nanotubes on the thermal, electrical and mechanical properties of poly(ether ether ketone)/glass fiber laminates. *Carbon*, **2011**, *49*, 2817-2833.
- [7] (a) Di Vona, M. L., Marani, D., D'Ottavi, C., Trombetta, M., Traversa, E., Beurroies, I., Knauth, P., Licoccia, S. A simple new route to covalent organic/inorganic hybrid proton exchange polymeric membranes. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 69-75; (b) Di Vona, M. L., Knauth, P. Sulfonated aromatic polymers as proton-conducting solid electrolytes for fuel cells: a short review. *Z. Phys. Chem.*, **2013**, *227*, 595-614.
- [8] Bonner, W. H., Jr. Aromatic polyketones. US3065205, **1962**.
- [9] Rose, J. B. Aromatic polymers. GB1414422A, **1975**.
- [10] Colquhoun, H. M., Lewis, D. F. Synthesis of aromatic polyetherketones in trifluoromethanesulphonic acid. *Polymer*, **1988**, *29*, 1902-1908.
- [11] Kemmish, D. J., Wilson, B. Preparation of aromatic polyetherketones. GB2355464A, **2001**.
- [12] (a) Shibata, M. Synthesis and properties of the block copolymers of poly(aryl ether ketone)s and poly(aryl ether sulfone)s. *Recent Res. Dev. Macromol. Res.*, **1998**, *3*, 287-310; (b) Jar, P. Y., Plummer, C. 111-140 (**2013**); (c) Medellin-Rodriguez, F. J., Phillips, P. J. Crystallization and structure-mechanical property relations in poly(aryl ether ether ketone) [PEEK]. *Polym. Eng. Sci.*, **1990**, *30*, 860-869.
- [13] Percy, M. PEEK film and its properties as a substrate. *Annu. Tech. Conf. Proc. - Soc. Vac. Coaters*, **2008**, *51st*, 781-784.
- [14] Pritchard, G. *Anti-Corrosion Polymers: PEEK, PEKK and Other Polyaryls*. Rapra Technol, **1995**.
- [15] Zhang, Z.-d., Xu, J., Sun, K.-y., Ning, C.-C. Research development on wear-resisting performance of PEEK composites. *Boligang/Fuhe Cailiao*, **2013**, 94-98.

- [16] Colquhoun, H. M., Paoloni, F. P. V., Drew, M. G. B., Hodge, P. Dithioacetalisation of PEEK: a general technique for the solubilisation and characterisation of semi-crystalline aromatic polyketones. *Chem. Commun.*, **2007**, 3365-3367.
- [17] Manolakis, I., Cross, P., Colquhoun, H. M. Direct Iminization of PEEK. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7864-7867.
- [18] Yan, X., He, G., Wu, X., Benziger, J. Ion and water transport in functionalized PEEK membranes. *J. Membr. Sci.*, **2013**, *429*, 13-22.
- [19] Zhao, X., Zhang, Q., Xue, L., Shi, Q., Tao, K. Preparation and gel properties of poly(ether ether ketone) with pendent sulfonimide groups. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, *130*, 1058-1063.
- [20] Kaliaguine, S., Mikhailenko, S. D., Wang, K. P., Xing, P., Robertson, G., Guiver, M. Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application. *Catal. Today*, **2003**, *82*, 213-222.
- [21] Zhang, W., Gogel, V., Friedrich, K. A., Kerres, J. Novel covalently cross-linked poly(etheretherketone) ionomer membranes. *J. Power Sources*, **2006**, *155*, 3-12.
- [22] Unveren, E. E., Erdogan, T., Celebi, S. S., Inan, T. Y. Role of post-sulfonation of poly(ether ether sulfone) in proton conductivity and chemical stability of its proton exchange membranes for fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, *35*, 3736-3744.
- [23] Lu, D., Zou, H., Guan, R., Dai, H., Lu, L. Sulfonation of Polyethersulfone by Chlorosulfonic Acid. *Polym. Bull.*, **2005**, *54*, 21-28.
- [24] Bikson, B., Coplan, M. J., Gotz, G. Compositions by chlorosulfonation of difficultly sulfonatable poly(ether sulfone). US4508852A, **1985**.
- [25] Shi, Q., Su, Y., Zhu, S., Li, C., Zhao, Y., Jiang, Z. A facile method for synthesis of pegylated polyethersulfone and its application in fabrication of antifouling ultrafiltration membrane. *J. Membr. Sci.*, **2007**, *303*, 204-212.
- [26] Ibrahim, H., Ilinca, A., Perron, J. Energy storage systems-Characteristics and comparisons. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2008**, *12*, 1221-1250.
- [27] Volta, A., Banks, J. I. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. *Philos. Mag. Serie 1*, **1800**, *7*, 289-311.
- [28] Kurzweil, P. Gaston Plante and his invention of the lead-acid battery - the genesis of the first practical rechargeable battery. *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 4424-4434.
- [29] Bullock, K., Moseley, P. T., Liaw, B. Y. *Lead-Acid Batteries and Capacitors, New Designs, and New Applications*. **2012**.
- [30] Jungner, E. W. Primarily like secondary usable galvanic element with electrolytes of unchangeably line abilities. *Elektrochem. Zeitschr.*, **1900**, *7*, 102-104.
- [31] Edison, T. A. Electrodes for electric accumulators. DE190263, **1901**.
- [32] Desmurs, J. R., Dunach, E. C. I., Olivero, S., Antoniotti, S. Preparation of metal salts of triflic acid and of triflimidic acid under ultrasound treatment. WO2012010752A1, **2012**.
- [33] Antoniotti, S., Poulain-Martini, S., Dunach, E. Electrophilic functionalization of non-activated olefins catalyzed by Lewis superacids. *Synlett*, **2010**, 2973-2988.

- [34] (a) Tarascon, J. M., Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, **2001**, *414*, 359-367; (b) Dunn, B., Kamath, H., Tarascon, J. M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* **2011**, *334*, 928-935; (c) Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M. C. W., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J. P., Liu, J. Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 3577-3613; (d) Goodenough, J. B., Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 587-603; (e) Palacin, M. R. Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2565-2575; (f) Armand, M., Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature* **2008**, *451*, 652-657.
- [35] Vincent, C. A. Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959-2009. *Solid State Ionics*, **2000**, *134*, 159-167.
- [36] (a) Fellner, C., Newman, J. High-power batteries for use in hybrid vehicles. *J. Power Sources*, **2000**, *85*, 229-236; (b) Nelson, R. F. Power requirements for batteries in hybrid electric vehicles. *J. Power Sources*, **2000**, *91*, 2-26.
- [37] (a) Hueso, K. B., Armand, M., Rojo, T. High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 734-749; (b) Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., Doeff, M., Johnson, C. S. Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 947-958.
- [38] Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., Goodenough, J. B. Lithium cobalt oxide (Li_xCoO_2) ($0 < x \leq 1$): a new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.*, **1980**, *15*, 783-789.
- [39] (a) Vashishta, P., Mundy, J. N., Shenoy, G. K. *Fast Ion Transport in Solids: Electrodes and Electrolytes* **1979**; (b) Armand, M., Duclot, M. Electrochemical current generators and materials for their construction. EP13199A1, **1980**; (c) Armand, M. B. Polymer electrolytes: conductivity and stability domain. *Proc. Electrochem. Soc.*, **1980**, 80-7, 261-275.
- [40] Park, J.-K. *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. **2012**.
- [41] Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y., Zhang, J.-G. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 513-537.
- [42] Lewis, G. N., Keyes, F. G. The Potential of the Lithium Electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, **1913**, *35*, 340-344.
- [43] (a) Armand, M., Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature*, **2008**, *451*, 652-657; (b) Monroe, C., Newman, J. Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*, A1377-A1384; (c) Hayamizu, K., Akiba, E., Bando, T., Aihara, Y. ^1H , ^7Li , and ^{19}F nuclear magnetic resonance and ionic conductivity studies for liquid electrolytes composed of glymes and polyethylene glycol dimethyl ethers of $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n=3-50$) doped with $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 5929-5939.
- [44] Jean, A., Jack, R. Accumulateurs au lithium. *Techn. Ing.*, **2005**, vol : TIB243DUO.
- [45] Megahed, S., Scrosati, B. Lithium-ion rechargeable batteries. *J. Power Sources*, **1994**, *51*, 79-104.
- [46] (a) Au, G., Sulkes, M. Performance of the Sony lithium-ion rechargeable battery, **1993**. (b) Nishi, Y. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *J. Power Sources*, **2001**, *100*, 101-106.
- [47] Baril, D., Michot, C., Armand, M. Electrochemistry of liquids vs. solids: polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, **1997**, *94*, 35-47.

- [48] Rosso, M., Brissot, C., Teyssoit, A., Dolle, M., Sannier, L., Tarascon, J.-M., Bouchet, R., Lascaud, S. Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 5334-5340.
- [49] Sandi, G., Kizilel, R., Carrado, K. A., Fernandez-Saavedra, R., Castagnola, N. Effect of the silica precursor on the conductivity of hectorite-derived polymer nanocomposites. *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*, 3891-3896.
- [50] (a) Geiculescu, O. E., Yang, J., Blau, H., Bailey-Walsh, R., Creager, S. E., Pennington, W. T., DesMarteau, D. D. Solid polymer electrolytes from dilithium salts based on new bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imide dianions. Preparation and electrical characterization. *Solid State Ionics*, **2002**, *148*, 173-183; (b) Manuel Stephan, A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur. Polym. J.*, **2006**, *42*, 21-42.
- [51] (a) Wen, S. J., Richardson, T. J., Ghantous, D. I., Striebel, K. A., Ross, P. N., Cairns, E. J. FTIR characterization of PEO + LiN(CF₃SO₂)₂ electrolytes. *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *408*, 113-118; (b) Londergan, C., Han, A., Dai, H., Davey, J., Zawodzinski, T. Lithium ion transport in polymer, gel and composite electrolytes. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1999**, *80*, 617; (c) Hayamizu, K., Aihara, Y., Arai, S., Martinez, C. G. Pulse-Gradient Spin-Echo ¹H, ⁷Li, and ¹⁹F NMR Diffusion and Ionic Conductivity Measurements of 14 Organic Electrolytes Containing LiN(SO₂CF₃)₂. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 519-524; (d) Sakaebe, H., Matsumoto, H. *N*-Methyl-*N*-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (PP13-TFSI) - novel electrolyte base for Li battery. *Electrochem. Commun.*, **2003**, *5*, 594-598; (e) Borodin, O., Smith, G. D. Mechanism of Ion Transport in Amorphous Poly(ethylene oxide)/LiTFSI from Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 1620-1629.
- [52] Arnaud, R., Benrabah, D., Sanchez, J. Y. Theoretical Study of CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, and (CF₃SO₂)₂CHLi Ion Pairs. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 10882-10891.
- [53] Bouchet, R., Maria, S., Meziane, R., Aboulaich, A., Lienafa, L., Bonnet, J.-P., Phan, T. N. T., Bertin, D., Gignes, D., Devaux, D., Denoyel, R., Armand, M. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries. *Nat. Mater.*, **2013**, *12*, 452-457.
- [54] Song, J. Y., Wang, Y. Y., Wan, C. C. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, **1999**, *77*, 183-197.
- [55] (a) Bicak, N., Senkal, B. F., Tunca, U. Poly(ether sulfonamide)s with glycidyl pendant units. *Polym. Bull.*, **1998**, *41*, 7-14; (b) de Leval, X., Ilies, M., Casini, A., Dogne, J.-M., Scozzafava, A., Masini, E., Mincione, F., Starnotti, M., Supuran, C. T. Carbonic Anhydrase Inhibitors: Synthesis and Topical Intraocular Pressure Lowering Effects of Fluorine-Containing Inhibitors Devoid of Enhanced Reactivity. *J. Med. Chem.*, **2004**, *47*, 2796-2804; (c) Chakrabarti, A., Filler, R., Mandal, B. K. Synthesis and properties of a new class of fluorine-containing dilithium salts for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, **2010**, *180*, 1640-1645.
- [56] Desmurs, J.-R., Ratton, S. *The Roots of Organic Development.*, Elsevier, **1996**.
- [57] Herath, M. B., Creager, S. E., Rajagopal, R. V., Geiculescu, O. E., DesMarteau, D. D. Ionic conduction in polyether-based lithium arylfluorosulfonimide ionic melt electrolytes. *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 5877-5883.
- [58] Lee, S., Jamieson, D., Fuchs, P. L. Synthesis of C14,15-Dihydro-C22,25-epi North Unit of Cephalostatin I via "Red-Ox" Modifications of Hecogenin Acetate. *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 5-8.

- [59] (a) Ue, M., Mori, S. Mobility and ionic association of lithium salts in a propylene carbonate-ethyl methyl carbonate mixed solvent. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 2577-2581; (b) Umecky, T., Saito, Y., Okumura, Y., Maeda, S., Sakai, T. Ionization Condition of Lithium Ionic Liquid Electrolytes under the Solvation Effect of Liquid and Solid Solvents. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 3357-3364.
- [60] Dunach, E., Morizur, V., Olivero, S., Desmurs, J. R., Knauth, P. Novel lithium and sodium salts of sulfonamides and bis(sulfonyl)imides: synthesis and electrical conductivity. *New J. Chem.*, **2014**, Ahead of Print.
- [61] Zhang, S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, **2006**, *162*, 1379-1394.
- [62] (a) Morizur, V., Olivero, S., Desmurs, J. R., Knauth, P., Duñach, E. Nouveaux polymères contenant des sels de lithium et de sodium de bis(sulfonyl)imides greffés, leurs procédés de préparation et leurs utilisations comme électrolytes pour batteries. Fr dépôt 14/01710, **2014**; (b) Morizur, V., Olivero, S., Desmurs, J. R., Knauth, P., Duñach, E. Nouveaux polymères contenant des sels de lithium et de sodium de sulfonamides greffés, leurs procédés de préparation et leurs utilisations comme électrolytes pour batteries. Fr dépôt 14/01709, **2014**.
- [63] Perry, M. L., Fuller, T. F. A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*, S59-S67.
- [64] (a) Liebhafsky, H. A., Cairns, E. J. *Fuel Cells and Fuel Batteries, A Guide to Their Research and Development*. Wiley, **1968**; (b) Bacon, F. T. Fuel cells, past, present and future. *Electrochim. Acta*, **1969**, *14*, 569-585; (c) Appleby, A. J. Fuel cells and the future. *J. Power Sources*, **1990**, *29*, 3-11.
- [65] (a) Li, Q., He, R., Jensen, J. O., Bjerrum, N. J. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°. *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4896-4915; (b) Winter, M., Brodd, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4245-4269; (c) Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J. E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K. I., Iwashita, N. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 3904-3951; (d) Zhang, H., Shen, P. K. Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 2780-2832.
- [66] Scott, K., Shukla, A. K. Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, **2004**, *3*, 273-280.
- [67] Rusanov, A. L., Likhatchev, D., Kostoglodov, P. V., Müllen, K., Klapper, M., Schmidt, M. in *Inorganic Polymeric Nanocomposites and Membranes*, *Adv. Polym. Sci.*, **2005**, *179*, 83-134.
- [68] Bose, S., Kuila, T., Nguyen, T. X. H., Kim, N. H., Lau, K. T., Lee, J. H. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, *36*, 813-843.
- [69] Zhang, Y., Zhang, H., Zhu, X., Gang, L., Bi, C., Liang, Y. Fabrication and characterization of a PTFE-reinforced integral composite membrane for self-humidifying PEMFC. *J. Power Sources*, **2007**, *165*, 786-792.

- [70] Muto, F., Oshima, A., Kakigi, T., Mitani, N., Matsuura, A., Fujii, K., Sato, Y., Li, J., Washio, M. Synthesis and characterization of PEFC membranes based on fluorinated-polymer-alloy using pre-soft-EB grafting method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2007**, 265, 162-167.
- [71] (a) Kim, B.-N., Lee, D.-H., Han, D.-H. Thermal, mechanical and electrical properties on the styrene-grafted and subsequently sulfonated FEP film induced by electron beam. *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, 93, 1214-1221; (b) Kim, B.-N., Lee, D.-H., Lee, S.-W., Han, D.-H. Improvement of polymer electrolyte membrane by radiation-induced grafting of styrene onto FEP film with subsequent sulfonation. *Korean J. Chem. Eng.*, **2008**, 25, 1212-1220.
- [72] Kimura, Y., Asano, M., Chen, J., Maekawa, Y., Katakai, R., Yoshida, M. Influence of grafting solvents on the properties of polymer electrolyte membranes prepared by γ -ray preirradiation method. *Radiat. Phys. Chem.*, **2008**, 77, 864-870.
- [73] Maier, G., Meier-Haack, J. in *Fuel Cells II* Vol. 216 *Adv. Polym. Sci.*, **2008**, 1-62.
- [74] Knauth, P., Di Vona, M. L. *Solid State Proton Conductors: Properties and Applications in Fuel Cells*. **2012**.
- [75] (a) Bauer, B., Jones, D. J., Roziere, J., Tchicaya, L., Alberti, G., Casciola, M., Massinelli, L., Peraio, A., Besse, S., Ramunni, E. Electrochemical characterisation of sulfonated polyetherketone membranes. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2000**, 3, 93-98; (b) Sgreccia, E., Di Vona, M. L., Licocchia, S., Sganappa, M., Casciola, M., Chailan, J. F., Knauth, P. Self-assembled nanocomposite organic-inorganic proton conducting sulfonated poly-ether-etherketone (SPEEK)-based membranes: Optimized mechanical, thermal and electrical properties. *J. Power Sources*, **2009**, 192, 353-359.
- [76] Varcoe, J. R., Slade, R. C. T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. *Fuel Cells*, **2005**, 5, 187-200.
- [77] Carta, R., Dernini, S., Polcaro, A. M., Ricci, P. F., Tola, G. The influence of sulfide environment on hydrogen evolution at a stainless steel cathode in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1988**, 257, 257-268.
- [78] Tang, D. P., Pan, J., Lu, S. F., Zhuang, L., Lu, J. T. Alkaline polymer electrolyte fuel cells: Principle, challenges, and recent progress. *Sci. China: Chem.*, **2010**, 53, 357-364.
- [79] (a) Agel, E., Bouet, J., Fauvarque, J. F. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells. *J. Power Sources*, **2001**, 101, 267-274; (b) Ogumi, Z., Matsuoka, K., Chiba, S., Matsuoka, M., Iriyama, Y., Abe, T., Inaba, M. Preliminary study on direct alcohol fuel cells employing anion exchange membrane. *Electrochemistry* **2002**, 70, 980-983.
- [80] Wang, Y., Li, L., Hu, L., Zhuang, L., Lu, J., Xu, B. A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages. *Electrochem. Commun.*, **2003**, 5, 662-666.
- [81] McLean, G. F., Niet, T., Prince-Richard, S., Djilali, N. An assessment of alkaline fuel cell technology. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2002**, 27, 507-526.
- [82] Guelzow, E. Alkaline fuel cells: a critical view. *J. Power Sources*, **1996**, 61, 99-104.
- [83] (a) Xiong, Y., Fang, J., Zeng, Q. H., Liu, Q. L. Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol) membranes for anion exchange membrane fuel cells. *J. Membr. Sci.*, **2008**, 311, 319-325; (b) Jasti, A., Prakash, S., Shahi, V. K. Stable and hydroxide ion conductive membranes for fuel cell applications: Chloromethylation and amination of poly(ether ether ketone). *J. Membr. Sci.*, **2013**, 428, 470-479.

- [84] Merle, G., Hosseiny, S. S., Wessling, M., Nijmeijer, K. New cross-linked PVA based polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells. *J. Membr. Sci.*, **2012**, 409-410, 191-199.
- [85] Wang, G., Weng, Y., Zhao, J., Chen, R., Xie, D. Preparation of a functional poly(ether imide) membrane for potential alkaline fuel cell applications: chloromethylation. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 112, 721-727.
- [86] Pan, J., Lu, S., Li, Y., Huang, A., Zhuang, L., Lu, J. High-Performance Alkaline Polymer Electrolyte for Fuel Cell Applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20, 312-319.
- [87] Wang, J., Zhao, Z., Gong, F., Li, S., Zhang, S. Synthesis of Soluble Poly(arylene ether sulfone) Ionomers with Pendant Quaternary Ammonium Groups for Anion Exchange Membranes. *Macromolecules*, **2009**, 42, 8711-8717.
- [88] Xiong, Y., Liu, Q. L., Zeng, Q. H. Quaternized cardo polyetherketone anion exchange membrane for direct methanol alkaline fuel cells. *J. Power Sources*, **2009**, 193, 541-546.
- [89] Yan, X., Gu, S., He, G., Wu, X., Benziger, J. Imidazolium-functionalized poly(ether ether ketone) as membrane and electrode ionomer for low-temperature alkaline membrane direct methanol fuel cell. *J. Power Sources*, **2014**, 250, 90-97.
- [90] Yan, X., Gu, S., He, G., Wu, X., Zheng, W., Ruan, X. Quaternary phosphonium-functionalized poly(ether ether ketone) as highly conductive and alkali-stable hydroxide exchange membrane for fuel cells. *J. Membr. Sci.*, **2014**, 466, 220-228.
- [91] (a) Lancaster, M. *Green Chemistry: An Introductory Text*. Royal Society of Chemistry, **2002**; (b) Jungnickel, C. *Introduction to Green Chemistry*, by Albert Matlack. *Toxicol. Environ. Chem.*, **2011**, 93, 412-413.
- [92] Metzger, J. O. *Green Chemistry. Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes* by P. T. Anastas and T. Williamson and *Green Chemistry. Theory and Practice* by P. T. Anastas and J. C. Warner. *Angew. Chem*, **2000**, 39, 421-422.
- [93] Trost, B. M. The atom economy: a search for synthetic efficiency. *Science*, **1991**, 254, 1471-1477.
- [94] Friedel, C., Crafts, J. M. A new general synthetical method of producing hydrocarbons, etc. *Compt. Rend.*, **1877**, 84, 1392-1395.
- [95] (a) Coulombel, L., Rajzmann, M., Pons, J. M., Olivero, S., Dunach, E. Aluminum(III) trifluoromethanesulfonate as an efficient catalyst for the intramolecular hydroalkoxylation of unactivated olefins: experimental and theoretical approaches. *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 6356-6365; (b) Bordone, C., Desmurs, J.-R., Ghosez, L., Martins, J., Mignani, G. Method for preparing polyorganosiloxanes by polymerization catalyzed by a catalytic system based on triflic acid or triflic acid derivatives. WO2001044349A1, **2001**.
- [96] Antoniotti, S., Dunach, E. Facile preparation of metallic triflates and triflimidates by oxidative dissolution of metal powders. *Chem. Commun.*, **2008**, 993-995.
- [97] (a) Favier, I., Dunach, E. Novel electrosynthesis of metallic bis(trifluoromethanesulfonyl) imides. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 2031-2032; (b) Dunach, C. I., Favier, I., Hebrault, D., Desmurs, J. R. Electrochemical preparation method for metallic salts. FR2818994A1, **2002**.
- [98] Legrave, N., Couhert, A., Olivero, S., Desmurs, J.-R., Dunach, E. Efficient Preparation of Anhydrous Metallic Triflates and Triflimides under Ultrasonic Activation. *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 2012, 901-904.

- [99] Legrave, N., Couhert, A., Olivero, S., Desmurs, J. R., Dunach, E. Efficient Preparation of Anhydrous Metallic Triflates and Triflimides under Ultrasonic Activation. *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 2012, 901-904.
- [100] Sartori, G., Maggi, R. Update 1 of: Use of Solid Catalysts in Friedel–Crafts Acylation Reactions. *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 181-214.
- [101] Damkaci, F., Dallas, M., Wagner, M. A Microwave-Assisted Friedel–Crafts Acylation of Toluene with Anhydrides. *J. Chem. Educ.*, **2013**, 90, 390-392.
- [102] Zhang, Z., Yang, Z., Wong, H., Zhu, J., Meanwell, N. A., Kadow, J. F., Wang, T. An Effective Procedure for the Acylation of Azaindoles at C-3. *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 6226-6227.
- [103] (a) Cassidy, F., Hughes, I., Rahman, S. S., Hunter, D. J. Biheteroarylcarbonyl and -carboxamide derivatives with 5-HT_{2C/2B} antagonist activity. WO9611929A1, **1996**; (b) Scherlock, M. H., Tom, W. C. Preparation of 1-H-pyrrolopyridine-3-carboxamides as antiinflammatory agents. US5023265A, **1991**.
- [104] Shaw, K. N. F., McMillan, A., Gudmundson, A. G., Armstrong, M. D. Preparation and properties of β -3-indolyl compounds related to tryptophan metabolism. *J. Org. Chem.*, **1958**, 23, 1171-1178.
- [105] Sarvari, M. H., Sharghi, H. Reactions on a Solid Surface. A Simple, Economical and Efficient Friedel–Crafts Acylation Reaction over Zinc Oxide (ZnO) as a New Catalyst. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 6953-6956.
- [106] Ashforth, R., Desmurs, J.-R. Friedel-Crafts acylation: Interactions between Lewis acids-acyl chlorides and Lewis acids-aryl ketones. *Ind. Chem. Libr.*, **1996**, 8, 3-14.
- [107] (a) Lacaze-Dufaure, C., Mouloungui, Z. Catalyzed or uncatalyzed esterification reaction of oleic acid with 2-ethylhexanol. *Appl. Catal., A*, **2000**, 204, 223-227; (b) Wang, J., Gu, S., Pang, N., Wang, F., Wu, F. A study of the esterification of caffeic acid with methanol using p-toluenesulfonic acid as a catalyst. *J. Serb. Chem. Soc.*, **2013**, 78, 1023-1034.
- [108] (a) Gillespie, R. J., Peel, T. E. Superacid systems. *Advan. Phys. Org. Chem.*, **1971**, 9, 1-24; (b) Olah, G. A., Surya Prakash, G. K., Sommer, J. *Superacids*. **1985**.
- [109] (a) Gillespie, R. J., Peel, T. E. Hammett acidity function for some superacid systems. II. Systems sulfuric acid-[fsa], potassium fluorosulfate-[fsa], [fsa]-sulfur trioxide, [fsa]-arsenic pentafluoride, [sfa]-antimony pentafluoride and [fsa]-antimony pentafluoride-sulfur trioxide. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 5173-5178; (b) Gillespie, R. J., Peel, T. E., Robinson, E. A. Hammett acidity function for some super acid systems. I. Systems H₂SO₄-SO₃, H₂SO₄-HSO₃F, H₂SO₄-HSO₃Cl, and H₂SO₄-HB(HSO₄)₄. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 5083-5087.
- [110] Akiyama, T. Stronger Brønsted Acids. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 5744-5758.
- [111] Cheon, C.-H., Yamamoto, H. Super Brønsted acid catalysis. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3043-3056.
- [112] Yamamoto, H. Acid catalysis in organic synthesis. *Top. Organomet. Chem.*, **2013**, 44, 315-334.
- [113] Kawamura, M., Cui, D.-M., Shimada, S. Friedel–Crafts acylation reaction using carboxylic acids as acylating agents. *Tetrahedron*, **2006**, 62, 9201-9209.

- [114] Antoniotti, S., Dalla, V., Duñach, E. Metal Triflimidates: Better than Metal Triflates as Catalysts in Organic Synthesis—The Effect of a Highly Delocalized Counteranion. *Angew. Chem.*, **2010**, *49*, 7860-7888.
- [115] Desmurs, J. R., Labrouillère, M., Le Roux, C., Gaspard, H., Laporterie, A., Dubac, J. Surprising catalytic activity of bismuth (III) triflate in the Friedel-Crafts acylation reaction. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 8871-8874.
- [116] Kobayashi, S., Komoto, I., Matsuo, J.-I. Catalytic Friedel-Crafts acylation of aniline derivatives. *Adv. Synth. Catal.*, **2001**, *343*, 71-74.
- [117] Ross, J., Xiao, J. Friedel-Crafts acylation reactions using metal triflates in ionic liquid. *Green Chem.*, **2002**, *4*, 129-133.
- [118] Boroujeni, K. P., Parvanak, K. Friedel-Crafts acylation of arenes with carboxylic acids using polystyrene-supported aluminum triflate. *J. Serb. Chem. Soc.*, **2011**, *76*, 155-163.
- [119] Borujeni, K. P., Massah, A. R. Synthesis and application of polystyrene supported aluminum triflate as a new polymeric Lewis acid catalyst. *React. Funct. Polym.*, **2006**, *66*, 1126-1131.
- [120] Yi, W.-B., Cai, C. Polymer-supported ytterbium perfluorooctanesulfonate [Yb(OPf)₃]: A recyclable catalyst for organic reactions. *J. Fluorine Chem.*, **2008**, *129*, 524-528.
- [121] Wang, Z.-T., Wang, S.-C., Xu, L.-W. Polymer-supported ionic-liquid-catalyzed synthesis of 1,2,3,4-tetrahydro-2-oxypyrimidine-5-carboxylates via Biginelli reaction. *Helv. Chim. Acta*, **2005**, *88*, 986-989.
- [122] Alleti, R., Oh, W. S., Perambuduru, M., Ramana, C. V., Prakash Reddy, V. Imidazolium-based polymer supported gadolinium triflate as a heterogeneous recyclable Lewis acid catalyst for Michael additions. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 3466-3470.
- [123] Munirathinam, R., Ricciardi, R., Egberink, R. J. M., Huskens, J., Holtkamp, M., Wormeester, H., Karst, U., Verboom, W. Gallium-containing polymer brush film as efficient supported Lewis acid catalyst in a glass microreactor. *J. Org. Chem.*, **2013**, *9*, 1698-1704.
- [124] Clapham, B., Reger, T. S., Janda, K. D. Polymer-supported catalysis in synthetic organic chemistry. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 4637-4662.
- [125] Vij, A., Zheng, Y. Y., Kirchmeier, R. L., Shreeve, J. M. Electrophilic Addition and Substitution Reactions of Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide and Its *N*-Chloro Derivative. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3281-3288.
- [126] Nie, J., Xu, J., Zhou, G. Lanthanide bis(trifluoromethylsulfonyl)amides as effective reusable catalysts for catalytic Friedel-Crafts acylation. *J. Chem. Res., Synop.*, **1999**, 446-447.
- [127] Grieco, P. A., Handy, S. T. Magnesium trifluoromethanesulfonimide(triflimide) promoted substitution reactions of allylic and benzylic acetates. Magnesium triflimide as a substitute for magnesium perchlorate. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 2645-2648.
- [128] (a) Arico, E. M., Zinner, L. B., Kanellakopulos, B., Dornberger, E., Rebizante, J., Apostolidis, C. Structure and properties of hydrated La(III), Nd(III) and Er(III) methanesulfonates. *J. Alloys Compd.*, **2001**, *323-324*, 39-44; (b) Arico, E. M., Zinner, L. B., Apostolidis, C., Dornberger, E., Kanellakopulos, B., Rebizant, J. Structures of the anhydrous Yb(III) and the hydrated Ce(III), Sm(III) and Tb(III) methanesulfonates. *J. Alloys Compd.*, **1997**, *249*, 111-115; (c) Arduini, A. L., Garnett, M., Thompson, R. C., Wong, T. C. T. Magnetic and spectral studies on cobalt(II) and copper(II) salts of methylsulfuric, trifluoromethylsulfuric, and paratolylsulfuric acids. *Can. J. Chem.*, **1975**, *53*, 3812-3819.

- [129] Wang, M., Wang, Z., Sun, Z., Jiang, H. Reaction-controlled recovery of the copper(II) methanesulfonate catalyst for esterification. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2005**, *84*, 223-228.
- [130] (a) Raamat, E., Kaupmees, K., Ovsjannikov, G., Trummal, A., Kuett, A., Saame, J., Koppel, I., Kaljurand, I., Lipping, L., Rodima, T., Pihl, V., Koppel, I. A., Leito, I. Acidities of strong neutral Brønsted acids in different media. *J. Phys. Org. Chem.*, **2013**, *26*, 162-170; (b) Sandman, D. J. Modern Physical Organic Chemistry by Eric V. Anslyn and Dennis A. Dougherty. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, *461*, 147-149; (c) Kutt, A., Rodima, T., Saame, J., Raamat, E., Maemets, V., Kaljurand, I., Koppel, I. A., Garlyauskayte, R. Y., Yagupolskii, Y. L., Yagupolskii, L. M., Bernhardt, E., Willner, H., Leito, I. Equilibrium acidities of superacids. *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 391-395.
- [131] Favier, I., Duñach, E. New protic salts of aprotic polar solvents. *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 3393-3395.
- [132] (a) Bratsch, S. G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1989**, *18*, 1-21; (b) Milazzo, G., Caroli, S. *Tables of Standard Electrode Potentials*. **1978**.
- [133] (a) Arditty, S. Water-based cosmetic mascara compositions comprising a soybean oil derivative and/or a salt thereof. US20090053157A1, **2009**; (b) Feng, S., Yung, K. Cosmetic eyelash makeup composition comprising bimodal polymers with both anionic and cationic functionalities and waxes, capable of imparting exceptional curl-retention properties. US20090136439A1, **2009**; (c) Biganska, O. Cosmetic composition comprising a combination of three polysaccharides. FR2980109A1, **2013**; (d) Cappon, A., Avicé, M., Lasjaunias, E., Boulier, V., Tchibozo, P., Frere, G. Cosmetic pigment aqueous dispersion containing natural products. FR2981846A1, **2013**; (e) Vu, T., Conger, C., Larsen, D. M., Valia, D., Schoon, D. D. Compositions and methods for UV-curable cosmetic nail coatings. WO2012121704A1, **2012**; (f) Godbout, G. Nail cosmetic compositions containing calcium. WO2003094870A1, **2003**; (g) Goes, C. C. M. Long-lasting cosmetic nail polish. BR2008004616A2, **2011**.
- [134] Puoci, F., Iemma, F., Pezzi, V., Picci, N., Cirillo, G., Curcio, M., Parisi, O. I. Cosmetic, pharmaceutical or nutraceutical formulations containing antioxidant molecules and polymeric materials. EP2535087A2, **2012**.
- [135] (a) Claude-Foly, C., Blin, X., Blondeau, F., Moujahed, Z., Quemina, E. Solid cosmetic makeup compositions comprising a nonvolatile oil. WO2012066457A1, **2012**; (b) Arditty, S., Jacques, V. Liquid cosmetic compositions for make-up and/or care of the lips. FR2968983A1, **2012**; (c) Luengo, G., Jegou, G., Barbarat, P., Philippe, M. Method for the cosmetic treatment of keratin materials comprising grafted amino acid polymer. WO2008125761A1, **2008**; (d) Jegou, G., Mougin, N. Method for the cosmetic treatment of hair comprising a polysaccharides. WO2011086328A2, **2011**; (e) Motornov, M., Bui, H., Simonnet, J.-T., Pang, C. Anhydrous emulsions containing polylysine and polar modified polymer compositions with improved stability, increased long wear and anti-smudging properties. WO2013049821A2, **2013**.
- [136] Bos, J. D., Meinardi, M. M. H. M. The 500 Dalton rule for the skin penetration of chemical compounds and drugs. *Exp. Dermatol.*, **2000**, *9*, 165-169.
- [137] (a) Li, W., Xie, Y., Ha, R. Cosmetic composition containing interference pigments. US20120258151A1, **2012**; (b) Bisson, J.-L., Baute, G., Cheminet, H. Naturally resorbable polyacrylamide gel, production process and uses in cosmetic surgery and lipodystrophy. US20090081260A1, **2009**.
- [138] (a) Fleissman, L. G., Zheng, T. Magnetically-oriented cosmetic fibers. WO2011162967A1, **2011**; (b) Zandrea, O., Saha, N., Saha, T. Cosmetic polymer gel with healing effects. WO2011153969A2, **2011**.

- [139] (a) Favre, S., Sebban, S. Cosmetic composition based on substantially hemispherical polymethylmethacrylate particles. WO2011015907A1, **2011**; (b) Simonnet, J.-T., Lucet-Levannier, K. Photonic particles; compositions containing them; methods of photoprotecting various materials. WO2011045741A2, **2011**.
- [140] (a) Brun, G., Bonnamy, A. Cosmetic composition including a specific silicone copolymer, a volatile solvent and a specific aminated silicone. FR2958543A1, **2011**; (b) Cavazzuti, R., Geffroy, N., Barba, C. Cosmetic based on a supramolecular polymer and a silicone compound. WO2011148324A2, **2011**.
- [141] Gedouin, A., Vallee, R., Morvan, P. Y. Use of calcium for the preparation of topical cosmetic or pharmaceutical slimming compositions. FR2892024A1, **2007**.
- [142] (a) Terrisse, I., Senee, J., Gourdin, V. Mask for the skin comprising polyvinyl alcohol, caffeine, and a monohydric alcohol. FR2897263A1, **2007**; (b) Chevalier, G. Cosmetic emulsion with liquid crystal dyes. FR2872411A1, **2006**; (c) Bonafos, A. Cosmetic composition containing a glyceride and an ethoxylated hydrogenated oil. FR2863873A1, **2005**; (d) Perruna, G., Patel, D., Bui, H. S. Cosmetic compositions containing agar and esterified sugar surfactants. US20110306680A1, **2011**; (e) Delattre, E., Boulay, B., Desmurs, J. R., Dunach, E., Lemièrre, G. Alcool Polyvinylique Fonctionnalisé par un dérivé Aromatique et/ou un dérivé Aliphatique. 13 59771, **2013**; (f) Delattre, E., Lemiere, G., Desmurs, J.-R., Boulay, B., Dunach, E. Poly(vinyl alcohol) functionalization with aldehydes in organic solvents: shining properties of poly(vinyl acetals). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, *131*, 40671-40679.
- [143] Otterstatter, G. *Coloring of Food, Drugs, and Cosmetics.*, **1999**.
- [144] Christie, R. M. Color chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, third edition, by Heinrich Zollinger. *Color. Technol.*, **2004**, *120*, 326.
- [145] Lehmann, G. *Identification of Dyes in Cosmetics.* **1986**.
- [146] Kenawy, E.-R., Kandil, S. Synthesis, antimicrobial activity and applications of polymers with ammonium and phosphonium groups. *RSC Polym. Chem. Ser.*, **2014**, *10*, 54-74.
- [147] Palza, H., Delgado, K. Polymer/copper-based materials for antimicrobial applications. *RSC Polym. Chem. Ser.*, **2014**, *10*, 351-366.
- [148] (a) Pattabi, R. M., Pattabi, M. Antibacterial applications of silver nanoparticles. *Mater. Sci. Forum*, **2013**, *754*, 131-142 (b) Dallas, P., Sharma, V. K., Zboril, R. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2011**, *166*, 119-135.
- [149] (a) Romao, C., Miranda, C. A., Silva, J., Mandetta Clementino, M., Filippis, I., Asensi, M. Presence of qacEΔ1 gene and susceptibility to a hospital biocide in clinical isolates of *Pseudomonas aeruginosa* resistant to antibiotics. *Curr. Microbiol.*, **2011**, *63*, 16-21; (b) Buffet-Bataillon, S., Branger, B., Cormier, M., Bonnaure-Mallet, M., Jolivet-Gougeon, A. Effect of higher minimum inhibitory concentrations of quaternary ammonium compounds in clinical *E. coli* isolates on antibiotic susceptibilities and clinical outcomes. *J. Hosp Infect.*, **2011**, *79*, 141-146; (c) Marinescu, F., Lazar, V. Origins, transfer and accumulation of antibiotic resistance genes in the aquatic environment. *Biointerface Res. Appl. Chem.*, **2013**, *3*, 588-598.
- [150] Gostelow, M., Gonzalez, D., Smith, P. B., Cohen-Wolkowicz, M. Pharmacokinetics and safety of recently approved drugs used to treat methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* infections in infants, children and adults. *Expert Rev. Clin. Pharmacol.*, **2014**, *7*, 327-340.

- [151] Broughan, J., Anderson, R., Anderson, A. S. Strategies for and advances in the development of Staphylococcus aureus prophylactic vaccines. *Expert Rev. Vaccines*, **2011**, *10*, 695-708.
- [152] Kamal, G. D., Pfaller, M. A., Rempe, L. E., Jebson, P. J. Reduced intravascular catheter infection by antibiotic bonding. A prospective, randomized, controlled trial. *Jama-J. Am. Med. Assoc.*, **1991**, *265*, 2364-2368.
- [153] Kenawy, E.-R. Biologically active polymers. IV. Synthesis and antimicrobial activity of polymers containing 8-hydroxyquinoline moiety. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *82*, 1364-1374.
- [154] (a) Yang, J., Wang, G., Li, H., Chen, L., He, B. Morphological studies of elongated PMMA by excimer formation. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, *78*, 1869-1872; (b) Li, G., Shen, J. A study of pyridinium-type functional polymers. IV. Behavioral features of the antibacterial activity of insoluble pyridinium-type polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, *78*, 676-684.
- [155] (a) Andresen, J. A., Muir, D., Ueno, D., Darling, C., Theobald, N., Bester, K. Emerging pollutants in the North Sea in comparison to Lake Ontario, Canada, data. *Environ. Toxicol. Chem.*, **2007**, *26*, 1081-1089; (b) Kim, Y.-M., Murugesan, K., Schmidt, S., Bokare, V., Jeon, J.-R., Kim, E.-J., Chang, Y.-S. Triclosan susceptibility and co-metabolism - A comparison for three aerobic pollutant-degrading bacteria. *Bioresour. Technol.*, **2011**, *102*, 2206-2212.
- [156] Siedenbiedel, F., Tiller, J. C. Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: overview and functional principles. *Polymers* **2012**, *4*, 46-71.
- [157] Cornell, R. J., Donaruma, L. G. 2-Methacryloxytropones. Intermediates for the Synthesis of Biologically Active Polymers. *J. Med. Chem.*, **1965**, *8*, 388-390.
- [158] (a) Vogl, O., Tirrell, D. Functional polymers with biologically active groups. *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1979**, *A13*, 415-439; (b) Panarin, E. F., Solovskii, M. V., Ekzemplyarov, O. N. Synthesis and antimicrobial properties of polymers containing quaternary ammonium groups. *Khim.-Farm. Zh.*, **1971**, *5*, 24-26.
- [159] (a) Kenawy, E.-R., Worley, S. D., Broughton, R. The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review. *Biomacromolecules*, **2007**, *8*, 1359-1384; (b) Banerjee, I., Pangule, R. C., Kane, R. S. Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 690-718; (c) Timofeeva, L., Kleshcheva, N. Antimicrobial polymers: mechanism of action, factors of activity, and applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2011**, *89*, 475-492.
- [160] Bhatnagar, N., Jha, S., Bhowmik, S. Energy dispersive spectroscopy study of surface modified PEEK. *Adv. Mater. Lett.*, **2011**, *2*, 52-57.
- [161] Gorbunova, M. Novel guanidinium and phosphonium polysulfones: synthesis and antimicrobial activity. *J. Chem. Pharm. Res.*, **2013**, *5*, 185-192.
- [162] Tiller, J. C. Coatings for prevention or deactivation of biological contamination. **2008**, 1013-1065.
- [163] Munoz-Bonilla, A., Fernandez-Garcia, M. Polymeric materials with antimicrobial activity. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, *37*, 281-339.
- [164] Lombardi, J. L. Antipathogenic guanidinium copolymer. WO2013106863A1, **2013**.

- [165] (a) Carmona-Ribeiro, A. M., Carrasco, L. D. d. M. Cationic antimicrobial polymers and their assemblies. *Int. J. Mol. Sci.*, **2013**, *14*, 9906-9946; (b) Kenawy, E.-R., Worley, S. D., Broughton, R. The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State-of-the-Art Review. *Biomacromolecules*, **2007**, *8*, 1359-1384; (c) Tew, G. N., Scott, R. W., Klein, M. L., DeGrado, W. F. De Novo Design of Antimicrobial Polymers, Foldamers, and Small Molecules: From Discovery to Practical Applications. *Accounts Chem. Res.*, **2009**, *43*, 30-39; (d) Song, J., Jang, J. Antimicrobial polymer nanostructures: Synthetic route, mechanism of action and perspective. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *203*, 37-50; (e) Kanazawa, A., Ikeda, T., Endo, T. Antibacterial activity of polymeric sulfonium salts. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1993**, *31*, 2873-2876.
- [166] (a) Russell, A. D., Hugo, W. B. in *Progr. Med. Chem.* 351-370 **1994**; (b) Silver, S. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds. *FEMS Microbiol. Rev.*, **2003**, *27*, 341-353.
- [167] Fuursted, K., Hjort, A., Knudsen, L. Evaluation of bactericidal activity and lag of regrowth (postantibiotic effect) of five antiseptics on nine bacterial pathogens. *J. Antimicrob. Chemother.*, **1997**, *40*, 221-226.

CONFIDENTIEL