



Développement de nouveaux polymères liquides ioniques

Omaïma Anaya

► To cite this version:

Omaïma Anaya. Développement de nouveaux polymères liquides ioniques. Chimie organique. Université de Lyon; Université de Tunis El Manar, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1147 . tel-03852625

HAL Id: tel-03852625

<https://theses.hal.science/tel-03852625>

Submitted on 15 Nov 2022

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

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

N°d'ordre NNT :2021LYSE1147



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

en cotutelle avec **l'Université Tunis ELManar - TUNISIE**

**Ecole Doctorale N° accréditation
(Ecole Doctorale Matériaux)**

Spécialité de doctorat :
Discipline : (Chimie organique)

Soutenue publiquement le 23/07/2021, par :
Omaïma ANAYA

DÉVELOPPEMENT DE NOUVEAUX POLYMÈRES LIQUIDES IONIQUES

Devant le jury composé de :

CHATTI, Saber	Professeur	INRAP/Tunis	Rapporteur
MIJA, Alice	Professeure	UCA/Nice	Rapporteure
GOUANVÉ, Fabrice	Maitre de conférences	UCBL/Lyon	Examineur
SAID ZINA, Mongia	Professeure	FST/Tunis	Examinatrice
BEN ROMDHANE, Hatem	Professeur	FST/Tunis	Directeur de thèse
DROCKENMULLER, Eric	Professeur	UCBL/Lyon	Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux de cette cotutelle de thèse ont été effectués au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) de l'Université Claude Bernard-Lyon 1 en France et le Laboratoire de Chimie (Bio) Organique, Structurale et de Polymères-Synthèse et Étude Physico-Chimique (CBOSP) de l'université Tunis El Manar en Tunisie.

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs **Christian CARROT** et **Farhat REZGUI** Directeurs respectifs de l'IMP et du CBOSP et de leur exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

J'exprime tous mes sentiments de gratitude et de reconnaissance à mes deux encadrants Monsieur **Eric DROCKENMULLER**, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 et Monsieur **Hatem BEN ROMDHANE**, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis qui ont supervisé ce travail. Je les remercie de la chance qu'ils m'avaient donnée pour faire partie de leurs équipes. Leur compétence, leurs précieux conseils au cours des discussions scientifiques que nous avons eues ainsi que la confiance qu'ils m'ont témoignée ont constitué un soutien essentiel pour l'aboutissement de ce travail.

Je voudrais remercier chaleureusement Madame **Alice MIJA**, Professeure à l'Institut de Chimie de Nice et Monsieur **Saber CHATTI**, Professeur à l'Institut national de recherche et d'analyse physico-chimique pour avoir accepté d'évaluer ce travail en dépit de leur charge. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute considération.

Qu'il me soit permis de remercier également Madame **Mongia SAID ZINA**, Professeure à la Faculté des Sciences de Tunis et Monsieur **Fabrice Gouanvé**, maître de conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1 qui ont gentiment accepté d'examiner mon travail. Je suis très honorée qu'ils fassent partie de mon jury de thèse.

Je remercie vivement Madame **Imen ABDELHEDI MILADI**, Maitre-Assistante à la Faculté des Sciences de Tunis pour ses qualités humaines, son assistance et son soutien moral. Elle n'a jamais cessé de m'encourager durant toute la période de ma thèse.

Je tiens à remercier tous les membres de l'IMP et de CBOSP qui m'ont permis de travailler dans une ambiance agréable et pour leur bonne humeur quotidienne.

Je remercie aussi tous mes amis, qui ont participé de près ou de loin à mon aventure de thèse. Particulièrement à Khalil, je le remercie de sa présence et de son encouragement qui m'ont permis de surmonter les moments les plus durs surtout au cours de cette dernière année.

Je tiens à exprimer tout mon amour et ma reconnaissance à mes parents qui m'ont soutenus durant toutes ces années, qui ont cru en moi et qui m'ont permis d'arriver là où je suis aujourd'hui, ainsi que, mes aimables frères, qui m'ont toujours accompagnés, aidés et encouragés.

Pour finir je tiens à remercier l'École Doctorale "Mathématiques, Informatique, Science et Technologie de la Matière" de l'Université Tunis El Manar, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique de Tunisie, le Projet IDEX Lyon, l'Ambassade de France en Tunisie et l'Institut Français de Tunisie pour leurs supports financiers qui m'ont assuré un bon déroulement de mes travaux lors de mes séjours à Lyon durant toute la période de ma thèse.

Résumé

Titre: Développement de nouveaux polymères liquides ioniques

L'objectif principal des travaux présentés dans cette thèse s'articule autour du développement de nouveaux polymères conducteurs ioniques à base cations 1,2,3-triazoliums.

L'étude bibliographique présentée en première partie recense les travaux récents au sujet des poly(1,2,3-triazolium)s. Les propriétés des nombreuses architectures mises au point à travers des processus aisés et efficaces font de cette nouvelle classe de poly(liquide ionique)s des matériaux prometteurs en termes d'applications d'actualité (stockage électrochimique dans des dispositifs de microélectronique, séparation membranaire, catalyse...).

La deuxième partie décrit les travaux réalisés pour l'élaboration d'une nouvelle série de poly(1,2,3-triazolium imide)s par polycycloaddition CuAAC de précurseurs bis-imide-propargyliques et d'un diazoture à enchainement tétraéthylèneglycol (TEG) suivie d'une *N*-méthylation et d'un échange anionique à l'aide de LiTFSI. Cette stratégie conduisant intermédiairement à des poly(1,2,3-triazole imide)s neutres de hautes masses constitue à elle seule un moyen simple et efficace d'obtention de polyimides. La caractérisation structurale et l'étude des propriétés des poly(1,2,3-triazolium imide)s obtenus par *N*-méthylation et métathèse anionique à l'aide de LiTFSI sont discutées à partir des résultats de différentes analyses physico-chimiques.

Une troisième partie est consacrée à la synthèse d'une autre classe de poly(1,2,3-triazolium)s renfermant des segments perfluoroéthers. Ils sont préparés aussi par deux étapes successives impliquant d'abord une polycycloaddition CuAAC d'un monomère α, ω -dialcyne perfluoroéther et deux diazotures à enchainement hydrocarboné en C12 ou à base de TEG suivie d'une quaternisation des noyaux 1,2,3-triazoles par le *N*-méthyl bis(trifluorométhylsulfonyl) imide. Les corrélations entre la structure et les propriétés des polytriazoliums et de leurs intermédiaires polytriazoles neutres sont discutées sur la base de leur solubilité et différentes analyses physico-chimiques. L'étude de conductivité par spectroscopie diélectrique à large bande d'un échantillon pur ou dopé avec des sels de lithium des poly(1,2,3-triazolium perfluoroéther)s préparés est également présentée.

Mots clés: Poly(liquide ionique)s, poly(1,2,3-triazolium)s, matériaux conducteurs ioniques, CuAAC, *N*-alkylation, métathèse ionique.

Abstract

Title: Development of new ionic liquid polymers

The aim of this work is the development of new ionic conductor polymers based on 1,2,3-triazoliums cations.

The first part is a state of the art describing the recent work made on poly(1,2,3-triazolium)s. The properties of the various designs developed through easy and efficient processes make this new class of poly(ionic liquid)s promising materials in terms of topical applications (electrochemical storage in microelectronic devices, membrane separation, catalysis...).

The second part reports the development of a new series of poly(1,2,3-triazolium imide)s. CuAAC polycycloaddition AA+BB of bis-imide-propargyl precursors and a tetraethyleneglycol chain diazide (TEG) followed by N-methylation and anionic exchange using LiTFSI lead to this new class of material. The strategy used, which leads intermediately to neutral poly(1,2,3-triazole imide)s with high masses, is in itself a simple and effective way to obtain polyimides. The characterization and the properties of the obtained poly(1,2,3-triazolium imide)s by N-methylation and anionic metathesis using LiTFSI are discussed based on the results of different physico-chemical analyses.

A third part is devoted to the synthesis of another class of poly(1,2,3-triazolium)s containing perfluoroether segments. They are prepared by two successive steps involving first a CuAAC polyaddition of a α,ω -perfluoroether monomer and two diazides with C12 hydrocarbon chain or TEG-based followed by quaternization of 1,2,3-triazoles by *N*-methyl bis(trifluoromethylsulfonyl) imide. The Structure/Properties correlations of polytriazoliums and their neutral polytriazole intermediates are discussed on the basis of their solubility and different physico-chemical analyses. The conductivity followed by broadband dielectric spectroscopy of one from poly(1,2,3-triazolium perfluoroether)s prepared used alone or doped with lithium salts, is also reported.

Keywords: Poly(ionic liquid)s, poly(1,2,3-triazolium)s, ionic conductive materials, CuAAC, *N*-alkylation, ionic metathesis.

Liste des notations et des abréviations

Liste des notations et des abréviations

σ_{DC}	Conductivité ionique en courant direct
T_{d10}	Température de dégradation à partir de 10% de perte de masse
T_{d20}	Température de dégradation à partir de 20% de perte de masse
T_g	Température de transition vitreuse
AFM	Microscope à force atomique
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
BDS	Spectroscopie d'impédance diélectrique
BETI[⊖]	Anion bis(pentafluoroéthylsulfonyle)imide
$\mathcal{D}$	Dispersité
CuAAC	Cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen azoture-alcyne catalysée au cuivre (I)
CMRP	Polymérisation radicalaire médiée par le cobalt
CoPIL	Copoly(liquide ionique)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DMA	Analyse mécanique dynamique
DMAc	Diméthylacétamide
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ECD	Dispositif électrochromique
FSI[⊖]	Anion bis(trifluorosulfonyle)imide
HRMS	Spectroscopie de masse à haute résolution
ILs	Liquides ioniques
LiTFSI	Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium
MCP	Cyclopolymérisation par métathèse
MEA	Membrane d'échange d'anion
M_n	Masse molaire moyenne en nombre

NMP	<i>N</i> -méthyl-2-pyrrolidone
NMRP	Polymérisation radicalaire médiée par le nitroxyde
PAN	Polyacrylonitrile
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PILs	Poly(liquide ionique)s
PBMA	Poly(butyl methacrylate)
PS	Polystyrène
PSS	Poly(styrène sulfonate) de sodium
PTIs	Poly(1,2,3-triazole imide)s
PTFs	Poly(1,2,3-triazole) fluorés
RAFT	Polymérisation radicalaire contrôlée via un processus de transfert de chaîne reversible par addition-fragmentation
ROP	Polymérisation par ouverture de cycle
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
TAD	1,2,4-triazoline-3,5-dione
TILs	1,2,3-triazoliums
TFSI[⊖]	Anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
TPILs	Poly(1,2,3-triazolium)s
THF	Tétrahydrofurane
TPTIs	Poly(1,2,3-triazolium imide)s
TPILFs	Poly(1,2,3-triazolium) fluorés

Liste des Schémas

Liste des Schémas

Schéma I.1. Synthèse générale d'un sel ionique à base de 1,2,3-triazolium.	6
Schéma I.2. Synthèse des TPILs à structures 1,2,3-triazolium au sein de la chaîne.....	7
Schéma I.3. Synthèse des TPILs à structures 1,2,3-triazolium pendantes.	8
Schéma I.4. Synthèse des poly (1,2,3-triazolium)s préparés par CuAAC A-B+A-B par Kim et al. ²⁶⁻²⁸	11
Schéma I. 5. Synthèse de poly(1,2,3-triazolium)s à base de diéthylène glycol par CuAAC AA+BB préparés par Kim et al. ³¹	14
Schéma I.6. Synthèse de poly(1,2,3-triazolium)s possédant des contre anions hydroxyde rapportés par Drockenmuller et al. ³²	15
Schéma I.7. Synthèse des PUs 41-44 par polyaddition décrits par Drockenmuller et al. ³³	17
Schéma I.8. Synthèse des poly(1,2,3-triazolium)s partiellement biosourcés à base d'acide lévulinique. ³⁷	19
Schéma I.9. Synthèse du poly(liquide ionique siloxane) par modification chimique post-polymérisation thiol-ène. ³⁸	20
Schéma I.10. Synthèse de poly(1,2,3-triazolium) phenylene oxydes. ³⁹	20
Schéma I.11. Synthèse des membranes réticulées poly(1,2,3-triazolium) à base de résine novolac. ⁴⁰	21
Schéma I.12. Valorisation du caoutchouc naturel (Eucommia ulmoide) issu de la gutta-percha pour l'élaboration de polyélectrolytes flexibles et de gels ioniques. ⁴⁵	23
Schéma I.13. Biomatériaux antifongiques à base d'amidon fonctionnalisé par des 1,2,3-triazoliums. ⁴⁶⁻⁴⁸	25
Schéma I.14. Polypeptides fonctionnalisés par des 1,2,3-triazoliums. ^{49,50}	26
Schéma I.15. Modification chimique séquentielle du chitosane pour l'obtention du chitosane porteur de groupes 1,2,3-triazoliums et pyridiniums. ⁵¹	27
Schéma I.16. a) Synthèse de polypeptides fonctionnalisés par des groupes 1,2,3-triazoles. b) Régulation de la conformation polypeptidique par liaison H. ⁵²	28
Schéma I.17. TPILs hyperbranchées obtenus par MCP. ⁵³	29
Schéma I.18. Poly(1,2,3-triazolium) hyperbranchés obtenus à partir d'un monomère AB ₂ . ⁵⁴	30
Schéma I.19. TPILs hyperbranchées obtenus par MCP. ⁵⁹	32
Schéma I.20. Copolymères à blocs dicationiques à groupes 1,2,3-triazolium et 1,3-thiazolium développés par Fernandez-Garcia et al. ⁶¹⁻⁶⁵	33
Schéma I.21. Synthèse de copolymères diblocs à base de poly (1,2,3-triazolium).	35
Schéma I.22. Réactions d'échange impliquées dans l'élaboration de réseaux dynamiques. ⁶⁷	36

Schéma I.23. Réseaux ioniques TPILs à composition variable obtenus en une seule étape par polyaddition du monomère 129 et la réticulation simultanée du poly(1,2,3-triazole) résultant par l'agent N-alkylant bifonctionnel 130. ⁶⁸	37
Schéma I.24. Réseaux dynamiques TPIL à base de triméthylèneglycol préparés selon l'approche (AA + BB) en présence d'un agent di-alkylant. ⁴⁴	38
Schéma I.25. Préparation d'un adhésif auto-réparant sous forme de réseaux dynamiques mettant en jeu un dialcyne de structure flexible et un diazoture rigide. ⁶⁹	40
Schéma I.26. Préparation du réseau TPIL à base de PFPE. ⁷¹	41
Schéma I.27. Synthèse de Réseau TPIL dynamique à base de polystyrène. ⁷⁵	42
Schéma I.28. Synthèse de réseaux 1,2,3-triazolium à base de polyester. ^{76,77}	44
Schéma I.29. Préparation de réseau époxy-amine à base de 1,2,3-triazolium. ⁴²	46
Schéma I.30. Synthèse du réseau Epoxy par polymérisation cationique par ouverture de cycle. ⁷⁸	47
Schéma I.31. Synthèse de réseaux polyuréthanes à base de 1,2,3-triazolium biologiquement actifs. ⁸⁰	48
Schéma I.32. Gels de polymères actifs redox conducteurs ioniques à base de radicaux nitroxyde stables renfermant des 1,2,3-triazoliums. ⁸¹	50
Schéma I.33. Synthèse de copolymère réticulé 185 par MCP. ⁸²	51
 Schéma II.1. Synthèse du monomère dipropargylique 1.	64
Schéma II.2. Synthèse des poly (1, 2,3-triazole imide)s 5-7.	65
Schéma II.3. Synthèse des poly(1,2,3-triazolium imide)s 8-10.	69
 Schéma III.1. PIL fluoré préparé par copolymérisation radicalaire du DADMAC et du CTFE rapporté par Améduri et al. ¹⁰	84
Schéma III.2. Préparation des sels de phosphonium perfluorés rapportés par Ragona et al. ¹¹	85
Schéma III.3. Synthèse de PILs à base de copolymères diblocs amphiphiles x rapportés par Detrembleur et al. ¹²	85
Schéma III.4. Synthèse de PILs copolymères triblocs par procédé RAFT rapportés par Binder et al. ¹³	86
Schéma III.5. Synthèse de sels de polyimidazolium par polycondensation AA + BB de bisimidazoles fluorés avec des bishalogénures rapportés par Liu et al. ¹⁴	87
Schéma III.6. Synthèse des PILs conjugués et fluorés rapportés par Chen et al. ¹⁵	88
Schéma III.7. Structure des PILs semifluorés nanostructurés (a) et stratégie adoptée pour leur obtention (b) rapportés par Mülhaupt. ¹⁶	88

Schéma III.8. Schéma de synthèse des PILs ol(aryléthers) fluorés à unités fluorène substitués par des groupes benzyltriméthyl ammonium rapportés par Hu, Chen et al. ¹⁷	89
Schéma III.9. Préparation des copolymères poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) greffés par l' iodure de 1-butyylimidazolium rapportés par Ho et al. ¹⁸	90
Schéma III.10. Synthèse du monomère perfluoré dipropargylique.	91
Schéma III.11. Synthèse des TPILFs 15 et 16.	94

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure I.1. Les trois types de PILs généralement rapportés.	3
Figure I.2. Les cations utilisés dans les PILs cationiques.	4
Figure I.3. Exemples de structures ionènes. ⁴⁻⁶	5
Figure I.4. Structures des contre-anions utilisés dans la préparation de PILs cationiques.	6
Figure I.5. Structure du TPIL Synthétisé par Drockenmuller ²³ et étudié par Paluch et al. ²¹	9
Figure I.6. Structures des conducteurs ioniques étudiés par Serghei. ²⁴	10
Figure I.7. Comparaison des ECD montés avec le TPIL 14 après 750 cycles (a) et le TPIL 16 après 2000 cycles (b).....	13
Figure I. 8. (a) - DCE dans son état blanchi (0V) et coloré (1,8V), (b) - Profil de commutation du DCE après 2000 et 3000 cycles. (Kim et al. ³¹)	15
Figure I. 9. TPIL 147 avant (à gauche) et après compactage à température ambiante (au milieu), après compactage à 160 °C pendant 15 min (à droite).....	43
Figure II.1. Spectres de RMN ¹ H et ¹³ C du monomère dipropargylique 1 (DMSO- <i>d</i> ₆ , 25 °C).	64
Figure II.2. Superposition des spectres RMN ¹ H du PTI 5 et de ces précurseurs 1 et 4 (DMSO- <i>d</i> ₆ , 25 °C).....	67
Figure II. 3. Spectres de RMN ¹ H des PTIs 5,6 et 7 (DMSO- <i>d</i> ₆ , 25 °C).	68
Figure II.4. Chromatogrammes d'exclusion stérique des TPTIs 8, 9 et 10.....	71
Figure II.5. Superposition des spectres de RMN ¹ H du PTI 5 et du TPTI 8. (DMSO- <i>d</i> ₆ , 25 °C).	72
Figure II.6. Spectre de RMN ¹ H des TPTIs 8-10. (DMSO- <i>d</i> ₆ , 25 °C).....	73
Figure II.7. Superposition des spectres RMN ¹³ C des TPTIs 8-10. (DMSO- <i>d</i> ₆ , 25 °C).	74
Figure II.8. Spectre de RMN ¹⁹ F du TPTIs 10.	74
Figure II.9. Courbes DSC des PTIs 5-7 et TPTIs 8-10.	75
Figure II.10. Thermogrammes ATG des PTIs 5-7 et TPTIs 8-10.....	76
Figure II.11. Les membranes obtenues avec les TPTIs 8-10.	77
Figure III.1. Spectres de RMN ¹ H, ¹³ C ¹⁹ F du monomère perfluoré dipropargylique 11 (CDCl ₃ , 25°C, *: Pics attribués au CHCl ₃).	92
Figure III.2. Spectres de RMN ¹ H des PTFs 13 et 14.	93
Figure III.3. Spectres de RMN ¹ H du TPILFs 15 et 16.....	95
Figure III.4. Superposition des spectres de RMN ¹ H du PTF 14 et du TPILF 16.	96
Figure III.5. Superposition des spectres de RMN ¹³ C du PTF 14 et TPILF 16.	97
Figure III.6. Spectres de RMN ¹⁹ F du PTF 14 et TPILF 16.....	98

Figure III.7. Courbes DSC des PTFs 13 et 14 et des TPILFs 15 et 16.	100
Figure III.8. Thermogrammes ATG des PTFs 13 et 14 et des TPILFs 15 et 16.	101
Figure III.9. Conductivité σ_{DC} en fonction de l'inverse de la température des TPILFs 15 (trait plein) et 16 (trait en pointillés).	102
Figure III.10. Évolution de la conductivité réelle en fonction de la fréquence à différentes températures des TPILFs 15 (a) et 16 (b).	103
Figure III.11. Évolution de la conductivité réelle en fonction de la fréquence du TPILF 16, à différentes températures et en présence de 5% de LiSO ₃ CF ₃ (a), 5 % de LiTFSI (b), 5 % de LiClO ₄ (c) et 15 % de LiClO ₄ (d).	104
Figure III.12. Conductivité en courant continu à 30 °C du TPILF 16 en absence ou en présence de sels de lithium.	105

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Propriétés thermiques et conductivités des TPILs préparés par Kim et al. ²⁶⁻²⁸	12
Tableau I.2. Propriétés physiques des PUs 41-44.	17
Tableau I.3. Propriétés thermo-mécaniques des Réseaux TPILs 131 _{a-f}	37
Tableau I.4. Propriétés physico-chimiques des réseaux TPILs 135 _{a-c} et 136 _{a-c}	39
Tableau II.1. Solubilité des PTIs 5-7.....	66
Tableau II.2. Solubilité des TPTIs 8-10.	70
Tableau II.3. Masses molaires moyennes et dispersité des TPTIs 8-10.....	71
Tableau II.4. Propriétés thermiques des PTIs 5-7 et des TPTIs 8-10.....	75
Tableau III.1. Solubilité des PTFs 13 et 14 et des TPILFs 15 et 16.	98
Tableau III.2. Propriétés thermiques des PTFs 13 et 14 et des PTILs fluorés 15 et 16.	99
Tableau III.3. T_g et Conductivité ionique des PTILs fluorés 15 et 16.....	102

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I: Étude bibliographique	3
I. Introduction	3
II. Les poly(liquide ionique)s cationiques	3
III. Les poly(liquide ioniques)s cationiques à base de structure 1,2,3-triazolium.....	6
IV. Synthèse, propriétés et applications des poly (1,2,3-triazolium)s.....	8
1. Poly (1,2,3-triazolium)s linéaires.....	9
a. Polymères contenant des groupes 1,2,3-triazoliums au sein de la chaîne principale	9
b. Polymère contenant des groupes 1,2,3-triazoliums dans la chaîne latérale	18
2. Poly(1,2,3-triazolium)s hyperbranchés	28
3. Les structures 1,2,3-triazoliums dans les copolymères à blocs	32
4. Les structures 1,2,3-triazoliums dans les réseaux polymères dynamiques	35
V. Conclusion	52
VI. Références	55
 Chapitre II: Synthèse et caractérisation de poly(1,2,3-triazolium imide)s obtenus par polyaddition CuAAC de précurseurs AA+BB	62
I. Introduction	62
II. Synthèse des monomères dipropargyliques 1-3	63
III. Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazole-imide)s 5-7	65
1. Synthèse des poly(1,2,3-triazol imide)s.....	65
2. Étude de solubilité.....	66
3. Analyse par RMN ¹ H	66
IV. Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazolium imide)s 8-10	68
1. Synthèse des poly(1,2,3-triazolium imide)s 8-10	69
2. Étude de solubilité.....	70
3. Analyse par chromatographie d'exclusion Stérique (SEC)	70
4. Analyse par RMN	72
V. Propriétés thermiques des poly(1,2,3-triazole imide)s 5-7 et des poly(1,2,3-triazolium imide)s 8-10.....	75
VI. Elaboration des membranes	77
VII. Conclusion.....	77
VIII. Références.....	79
 Chapitre III: Synthèse et corrélation entre la structure et les propriétés de poly(1,2,3-triazolium) fluorés	84
I. Introduction	84
II. Synthèse du monomère perfluoré dipropargylique	91
III. Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazolium)s fluorés 15 et 16.....	92
1. Synthèse des poly(1,2,3-triazolium)s fluorés 15 et 16.....	92
2. Caractérisation par RMN	93

3. Étude de solubilité.....	98
4. Propriétés thermiques.....	99
5. Propriétés diélectriques	101
IV. Conclusion.....	105
V. Références	107

Chapitre IV: Partie expérimentale	109
I. Matériel et méthodes	109
1. Solvants et réactifs	109
2. Méthodes de caractérisation.....	109
II. Synthèse du monomères dipropargylique 1	111
1. Synthèse des poly (1,2,3-triazole imide)s 5, 6 et 7	112
a. Procédure générale de la polyaddition CuACC. Synthèse de 5	112
b. Synthèse de 6.....	112
c. Synthèse de 7.....	113
2. Synthèse des poly (1,2,3-triazolium imide)s 8, 9 et 10.....	113
a. Procédure générale de la <i>N</i> -alkylation et l'échange anionique. Synthèse de 8	113
b. Synthèse de 9.....	114
c. Synthèse de 10.....	115
III. Protocole relatif aux synthèses décrites dans le Chapitre III	115
1. Synthèse du monomère α,ω -perfluoroether dipropargylique 11	115
2. Synthèse des poly(1,2,3-triazole) fluorés 13 et 14.....	116
a. Synthèse de 13.....	116
b. Synthèse de 14.....	117
3. Synthèse des poly (1,2,3-triazolium) fluorés 15 et 16	117
a. Procédure générale de la <i>N</i> -alkylation des groupes triazoles. Synthèse de 15.....	117
b. Synthèse de 16.....	118
IV. Références	119

Conclusion générale et perspectives	120
--	-----

Introduction Générale

L'évolution exponentielle et remarquable enregistrée dans le domaine des polymères depuis plusieurs décades, s'oriente de nos jours vers la recherche de matériaux de plus en plus innovants, intelligents et ayant des propriétés spécifiques leur permettant d'être utilisables dans des applications diverses et variées. Parmi ces matériaux, une nouvelle classe a vu le jour depuis quelques années, il s'agit des poly(liquide-ionique)s (PILs).

Comme leur nom l'indique, les PILs présentent l'avantage d'allier les propriétés intéressantes des liquides ioniques (une faible tension de vapeur, des températures de fusion souvent inférieures à 100°C, une thermostabilité et leur utilisation en tant que solvants en chimie verte) avec celles des polymères. Ces nouveaux matériaux ont été employés dans plusieurs domaines tels que les matériaux stimulables, la séparation membranaire, la catalyse et avec l'ascension des énergies alternatives, dans le stockage électrochimique en tant que polyélectrolytes dans les batteries et autres dispositifs de micro-électronique.

Diverses structures ont été explorées pour l'élaboration des PILs telles que les ammoniums, les imidazoliums, les pyridiniums, les phosphoniums, les pyrrolidiniums et plus récemment les 1,2,3-triazoliums (TPILs). Ces derniers ont connu un essor considérable dans un temps relativement court. Leur succès est dû à la facilité et l'efficacité des stratégies mises en jeu pour leur obtention ainsi qu'à leurs propriétés compétitives à celles des PILs décrits jusque-là. En effet, ils sont facilement accessibles via une stratégie de synthèse adaptée englobant une cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (I) (CuAAC) permettant d'aboutir aux cycles 1,2,3-triazoles suivie d'une modification post-polymérisation par quaternisation de ces cycles. Une troisième étape d'échange ionique est souvent nécessaire afin d'améliorer la stabilité électrochimique et la conductivité ionique.

De nombreuses architectures macromoléculaires à base de 1,2,3-triazoliums ont été élaborées dans lesquelles on retrouve ces entités en tant que groupes pendants appartenant à différentes sortes de copolymères (à blocs, statistiques, greffés, à gradients...) ou faisant partie intégrante de chaînes linéaires ou encore appartenant à d'autres structures plus complexes comme des réseaux (hyper)branchés, des réseaux dynamiques, des gels... Cette diversité offre un large spectre de propriétés thermiques, mécaniques, de stabilité électrochimique et de conductivité ionique permettant à ces matériaux d'être utilisables dans de nombreuses applications.

L'objectif du travail que nous présentons dans cette thèse est une contribution à la conception de nouveaux TPILs renfermant à la fois des structures 1,2,3-triazoliums et imides ou des segments perfluorés. Outre les groupes 1,2,3-triazoliums nécessaires à la conductivité ionique, les structures imides ou les enchainements perfluorés ajouteraient à ces matériaux d'autres

propriétés leur ouvrant la voie pour de nombreuses applications telles que la séparation membranaire ou le stockage électrochimique.

Le travail que nous présenterons dans ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique dans laquelle nous passerons en revue les travaux permettant l'obtention de poly(1,2,3-triazolium)s; les stratégies de synthèse adoptées pour leur élaboration ainsi que leurs propriétés et domaines d'applications, rapportés dans la littérature au cours des cinq dernières années.

Le deuxième chapitre, traite de la synthèse de poly(1,2,3-triazolium imide)s par polycycloaddition CuAAC d'un monomère α,ω -diazoture tétraéthylène glycol avec divers comonomères bis-(imide propargylique)s, suivie d'une *N*-alkylation et un échange anionique des groupes triazoles. Les différentes caractérisations de ces polymères réalisées par RMN, SEC, DSC et ATG seront décrites et discutées.

La synthèse d'une deuxième série de poly(1,2,3-triazolium)s à base d'enchainement perfluoroéthers obtenue successivement par polyaddition par CuAAC de type AB+AB et une *N*-alkylation fera l'objet du troisième chapitre. La corrélation entre leurs structures et leurs propriétés sera discutée en se basant sur les caractérisations réalisées par RMN ^1H , ^{13}C et ^{19}F , DSC, ATG et BDS.

Dans le quatrième chapitre nous présenterons les protocoles expérimentaux des différentes synthèses ainsi que les différentes techniques d'analyse employées pour la caractérisation des produits obtenus au cours de ce travail.

Enfin une conclusion générale reprendra l'essentiel des résultats trouvés au cours de ce travail.

Chapitre I

Étude bibliographique

I. Introduction

Depuis au moins deux décades, un grand intérêt est porté à une nouvelle classe de polymères doués de conductivité ionique, désignés par poly(liquide ionique)s (PILs). Le succès de ces matériaux est dû principalement à l'association des propriétés distinctives des liquides ioniques (ILs) (pression de vapeur quasi-nulle, conductivité ionique élevée, ininflammables, stabilités chimique, électrochimique et thermique remarquables) avec celles des matériaux polymères (viscoélasticité, variété des procédés de mise en oeuvre, aptitude filmogène, propriétés mécaniques de plus en plus améliorées, outre les progrès rapportés ces dernières années quant à leur élaboration et la conception de leurs architectures). De ce fait et depuis leur apparition, les PILs ont été exploités en tant que polyélectrolytes dans des applications diverses telles que les dispositifs électrochimiques, la séparation membranaire, les matériaux stimulables, la production et le stockage énergétique ou encore en catalyse et en biologie.

La classification communément adoptée pour distinguer les PILs est basée sur la position des ions sur le squelette macromoléculaire (au sein de la chaîne ou en tant que groupes pendants) ainsi que la nature du contre ion. En général, ils sont subdivisés en trois grandes familles : les PILs cationiques dont la chaîne principale renferme des cations associés à des anions ; les PILs anioniques, qui à l'inverse des précédents, présentent des enchainements anioniques associés à des cations et enfin ceux sous forme de zwitterions, renfermant à la fois et de manière covalente les anions et les cations.¹ (**Figure I.1**)

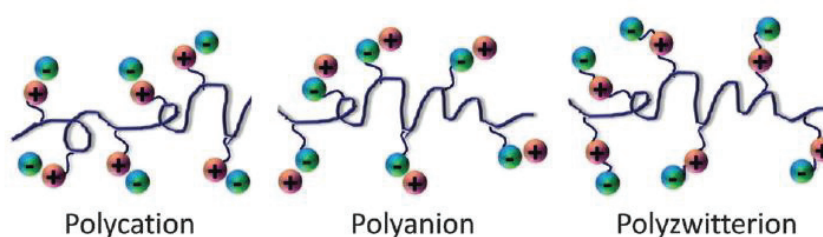


Figure I.1. Les trois types de PILs généralement rapportés.

Dans ce qui suit nous nous intéresserons aux PILs cationiques qui sont les plus étudiés et particulièrement aux poly (1,2,3-triazolium)s.

II. Les poly(liquide ionique)s cationiques

Les PILs cationiques renferment des cations de différentes natures. Les plus cités sont les cations ammoniums (mono ou multi-substitués), pyridiniums, imidazoliums, pyrrolidiniums ou phosphoniums. Plus rarement, on peut rencontrer aussi des cations du type piperidinium, guanidinium, thiazolium, ou 1,2,4-triazolium.² (**Figure I.2**)

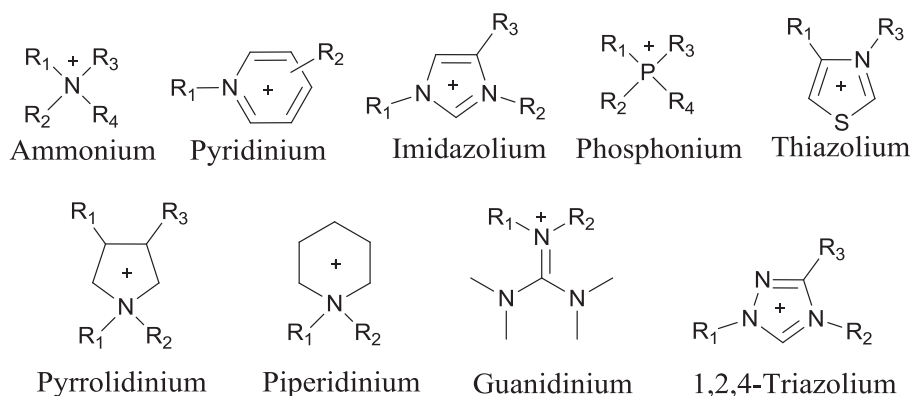


Figure I.2. Les cations utilisés dans les PILs cationiques.

La préparation des PILs cationiques repose principalement sur trois processus englobant des mécanismes de polymérisation en chaîne ou par étapes.

Le premier met en jeu la polymérisation de monomères liquides ioniques issus de l'association de précurseurs "classiques" du type (meth)acryliques, (meth)acrylamides, styréniques ou hétérocycliques *N*-vinyliques à des groupes cationiques comme les imidazoliums. Plusieurs approches synthétiques relevant des polymérisations radicalaires conventionnelles ou contrôlées ont été appliquées pour ces monomères. Nous pouvons en citer entre autres, les procédés se faisant par l'intermédiaire des nitroxides (NMRP) ou du cobalt (CMRP), par transfert d'atome (ATRP), ou par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT). Toutefois, les PILs issus de ces procédés présentent des entités chargées, de mobilité réduite, ce qui engendre une diminution de la conductivité par rapport à celle de leurs précurseurs sels ioniques. Un autre facteur à prendre en considération, c'est leur température de transition vitreuse (T_g) qui est en général élevée notamment quand les groupes ioniques se trouvent à proximité de la chaîne principale, ce qui provoque, dans la plupart des cas, une chute de la conductivité aux basses températures. Ceci a pu être résolu en partie, soit par l'emploi de monomères à structures flexibles copolymérisés avec les monomères liquides ioniques ou par l'insertion de chainons souples aliphatiques ou à base de quelques unités éthylène glycol entre les groupes ioniques et la chaîne carbonée.

Le deuxième processus communément utilisé pour l'obtention des PILs se base sur une modification chimique post-polymérisation de polyvinyliques ou de polycondensats neutres transformés en structures chargées via des réactions de *N*-alkylation. Ces deux étapes sont souvent suivies par une réaction d'échange ionique (métathèse ionique) substituant les contre-ions (en général des halogénures $I^\ominus$, $Br^\ominus$ ou $Cl^\ominus$ issus des espèces alkylantes) par des anions de meilleures propriétés conductrices et/ou conférant aux PILs qui les renferment un caractère plutôt hydrophile ou organophile. Cette méthode présente l'avantage d'utiliser initialement des architectures macromoléculaires neutres, dont les caractéristiques physico-chimiques (masses moyennes,

dispersité, comportement thermique...) et la nature de leurs enchainements (homopolymères ou copolymères statistiques, séquencés, hyperbranchés ou en étoiles...) sont bien définies ce qui permet le contrôle des PILs résultants. Toutefois, quand la modification chimique n'est pas quantitative, la purification des polymères chargés devient difficile, mais reste moins ardue que celle des monomères liquides ioniques.

Enfin la troisième méthode décrite surtout pour l'obtention d'ionènes³ est une polymérisation par étapes impliquant des monomères difonctionnels neutres qui au cours de la croissance des chaines sont quaternisés par des substrats α,ω -dihalogénés. Des exemples représentatifs de ces ionènes sont illustrés dans le **Figure I.3**.

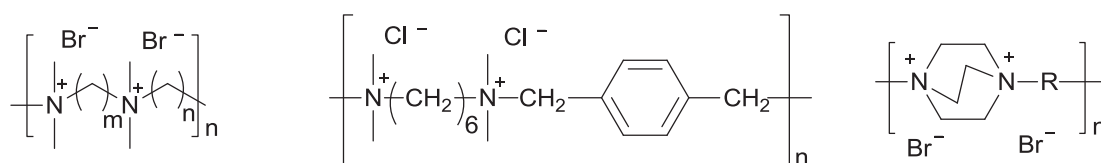


Figure I.3. Exemples de structures ionènes.⁴⁻⁶

Les anions associés aux PILs cationiques sont souvent des halogénures $I^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$ ou $Cl^{\ominus}$ et ce à cause de la large variété de substrats halogénés commerciaux mis en jeu lors de l'étape de *N*-alkylation des monomères ou des polymères précurseurs neutres. Cependant, ces contre-ions halogénures, non seulement ils confèrent aux PILs un caractère hydrophile mais en plus ils réduisent leurs stabilités thermiques ainsi que leurs conductivités ioniques. C'est pourquoi, une réaction de métathèse ionique post-*N*-alkylation est souvent nécessaire afin de substituer les halogénures par des anions engendrant de meilleures propriétés. Des exemples de ces anions sont présentés dans le **Figure I.4**. Notons que les travaux récents rapportent de plus en plus l'utilisation d'anions à base de sulfonimide fluorés tels que le bis(fluorosulfonyl)imide $[(FSO_2)_2N^{\ominus}]$ (FSI), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imide $[(C_2F_5SO_2)_2N^{\ominus}]$ (BETI), le 2,2,2-trifluorométhylsulfonyl-*N*-cyanoamide $[(CF_3SO_2)(CN)N^{\ominus}]$ (TFSAM) ou le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide $[(CF_3SO_2)_2N^{\ominus}]$ (TFSI). Il a été montré que ces anions confèrent aux PILs qui les renferment de meilleures propriétés en termes de conductivité ionique, de thermostabilité et de solubilité dans des milieux organiques.

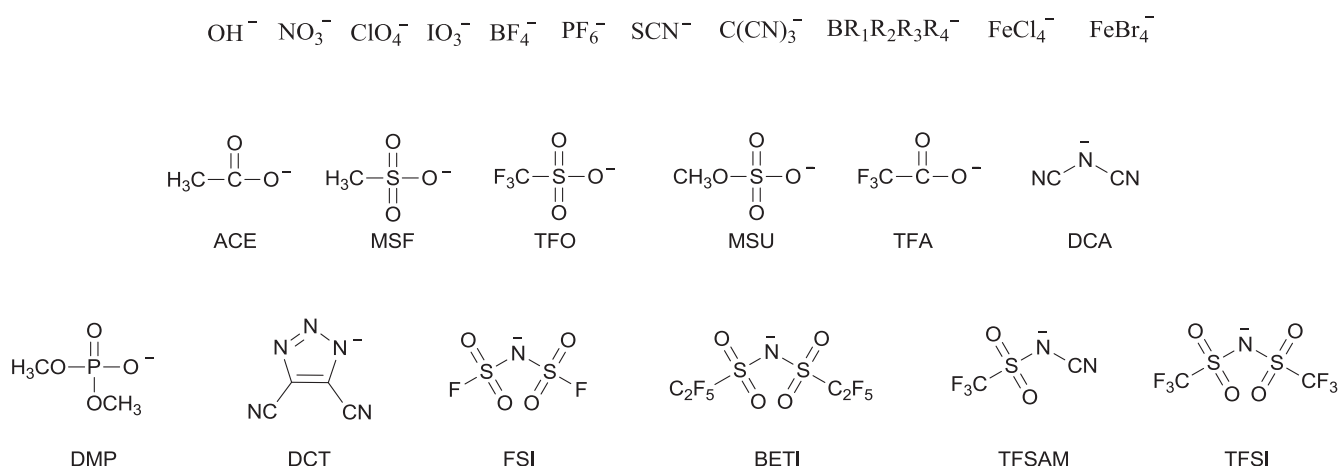


Figure I.4. Structures des contre-anions utilisés dans la préparation de PILs cationiques.

Ces anions étant eux-mêmes hydrophiles ou hydrophobes, il est souvent nécessaire de faire le bon choix en fonction de la structure du polycation afin d'ajuster la solubilité du PIL correspondant et en général l'application envisagée comme par exemple la perméation à la vapeur d'eau dans des applications de séparation membranaire.

III. Les poly(liquide ioniques)s cationiques à base de structure 1,2,3-triazolium

Depuis l'introduction par Sharpless et al. du concept de la "chimie click" et sa réaction phare de CuAAC (pour copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition)^{7,8}, les sels ioniques à base de cycles 1,2,3-triazolium ont connu un essor considérable. Leur synthèse consiste à former dans une première étape le cycle 1,2,3-triazole par CuAAC, puis à l'aide d'un substrat halogéné, une *N*-alkylation de ce groupe neutre est effectuée afin de créer la charge cationique. Enfin et comme mentionné précédemment, dans la dernière étape le contre-ion halogénure peut être échangé par un anion apportant de meilleures propriétés. (**Schéma I.1**). Cette préparation simple, efficace et quantitative a été la source de leur développement récent et leur a permis d'être utilisés dans des applications diverses.⁹⁻¹¹

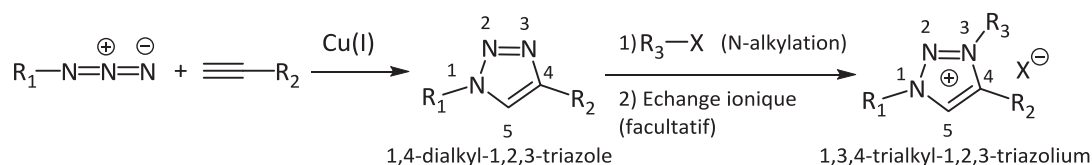


Schéma I.1. Synthèse générale d'un sel ionique à base de 1,2,3-triazolium.

Parallèlement, la CuAAC a fait son apparition dans le domaine des sciences des matériaux. Durant la première décennie des années 2000 les travaux rapportant l'élaboration de nouvelles architectures macromoléculaires de plus en plus variées et complexes à l'aide de cette technique a

atteint un record.^{12,13} Peu de temps après, une nouvelle catégorie de PILs cationiques à base de cycles 1,2,3-triazolium (TPILs) a été rapportée pour la première fois par l'équipe de Drockenmuller en 2013.¹⁴ En fait, l'acroissement rapide des sels ioniques à base de 1,2,3-triazoliums et l'apport conséquent de la CuAAC en ingénierie macromoléculaire, ont constitué une source d'inspiration pour le développement des TPILs. Les nombreux travaux effectués depuis la publication de la première synthèse de TPILs jusqu'à la revue publiée par la même équipe trois ans après (en 2016),² témoignent de l'ascension rapide de cette nouvelle classe de PILs cationiques. Plus récemment, une deuxième revue reprenant les avancées effectuées dans le domaine des sels ioniques à base de 1,2,3-triazolium et les TPILs montre l'intérêt que porte encore la communauté des chercheurs pour cette classe de polyélectrolytes.¹¹

Différentes stratégies de synthèse ont été établies pour le développement des TPILs.

La première consiste en une polyaddition CuAAC de monomères homofonctionnels A-A+B-B ou hétérofonctionnels A-B+A-B conduisant à des polymères renfermant des cycles 1,2,3-triazoles neutres au sein de la chaîne. Ces derniers sont ensuite *N*-alkylés par l'emploi de différents substrats halogénés pour donner des ionènes subissant généralement une métathèse ionique. Il est à noter que, contrairement à la synthèse des ionènes mettant en jeu des monomères quaternisables où le processus de *N*-alkylation a lieu au cours de la croissance des chaînes, constituant ainsi l'étape clé du mécanisme par étapes, la préparation des ionènes à base de 1,2,3-triazoliums se distingue par une *N*-alkylation post-polymérisation. (**Schéma I.2**)

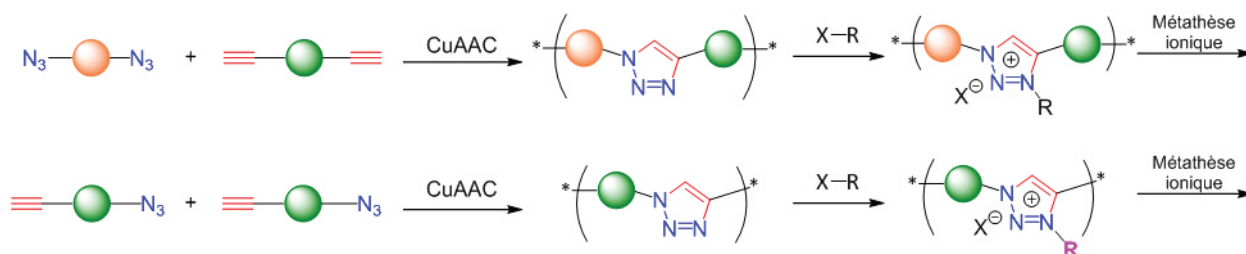


Schéma I.2. Synthèse des TPILs à structures 1,2,3-triazolium au sein de la chaîne.

Une deuxième catégorie de TPILs présentant des groupes 1,2,3-triazoles pendants est obtenue moyennant une stratégie se basant en premier lieu sur l'une des techniques de polymérisation d'un ou plusieurs monomères fonctionnels (NMRP, CMRP, ATRP, RAFT ou ROP). Les homo ou copolymères obtenus possèdent dans ce cas des fonctions pendantes clickables réagissant au cours de l'étape suivante avec des composés porteurs de fonctions azotures ou acétyléniques afin d'introduire le groupe 1,2,3-triazole. Ce dernier est transformé en 1,2,3-triazolium par une *N*-alkylation (post-polymérisation) suivie éventuellement d'une métathèse ionique pour parvenir aux propriétés ciblées du TPIL résultant. (**Schéma I.3**)

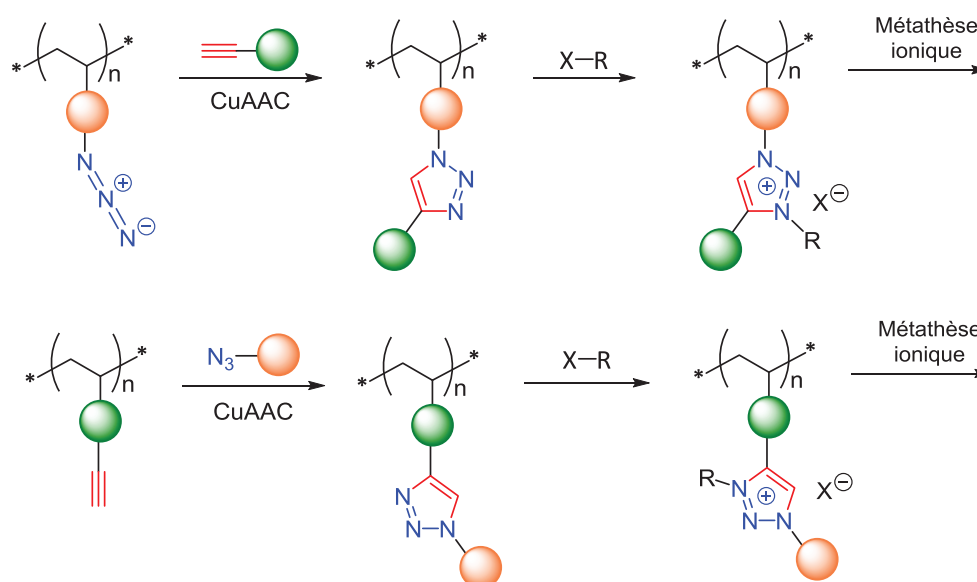


Schéma I.3. Synthèse des TPILs à structures 1,2,3-triazolium pendantes.

En plus de ces deux catégories, d'autres travaux décrivent l'élaboration de ce type de polyélectrolytes sous forme d'architectures hyperbranchées ou de réseaux dont certains peuvent avoir un caractère dynamique à l'instar des vitimères rapportés en 2011 par Leibler.¹⁵

Dans la suite de ce chapitre nous rapporterons l'état de l'art des cinq dernières années des principales stratégies de synthèse des TPILs ainsi que leurs propriétés et leurs domaines d'application.

IV. Synthèse, propriétés et applications des poly (1,2,3-triazolium)s

Les nombreux travaux relevant des poly(1,2,3-triazolium)s publiés au cours des dernières années témoignent de la portée que peut avoir cette nouvelle classe de matériaux dans des applications d'actualité notamment leur utilisation en tant que polyélectrolytes. Les diverses structures décrites peuvent se présenter sous forme de polymères linéaires renfermant les groupes 1,2,3-triazoliums dans la chaîne principale ou en tant que structures pendantes appartenant à des chaînes latérales, exister au sein d'architectures hyperbranchées ou intégrer des réseaux polymères. Dans ce qui suit, nous commençons par décrire les travaux se rapportant aux TPILs qui renferment le groupe 1,2,3-triazolium au sein de la chaîne macromoléculaire.

1. Poly (1,2,3-triazolium)s linéaires

a. Polymères contenant des groupes 1,2,3-triazoliums au sein de la chaîne principale

L'utilisation des PILs en tant qu'électrolytes solides dans des dispositifs électrochimiques telles que les batteries ou les piles à combustible, constitue l'une de leurs applications potentielles. Par conséquent, la caractéristique la plus recherchée pour ce type de matériaux est une conductivité ionique élevée. Une conductivité qui est en général 20 à 30 fois plus faible que celles des liquides ioniques moléculaires. Dès lors, de nombreux efforts récents ont été dédiés à la compréhension du mécanisme de leur conductivité ionique afin de prédire leur comportement dans diverses conditions thermodynamiques. À ce propos, différentes observations ont été rapportées dans la littérature parmi lesquelles, il a été montré par exemple que les contre-ions restent en mouvement lorsque le matériau se trouve à une température inférieure à sa T_g .¹⁶⁻²⁰ Une étude des propriétés de transport de charges réalisée à pression ambiante et à haute pression par Paluch et al.²¹ à l'aide d'un TPIL pouvant être synthétisé à grande échelle²³ (**Figure. I.5**) a montré que des mesures de conductivité dans des conditions isothermes et isobares permettent d'évaluer ses propriétés en termes de compressibilité isotherme et de coefficient de dilatation thermique à l'instar des PILs ayant un transport de charge contrôlé par la viscosité.

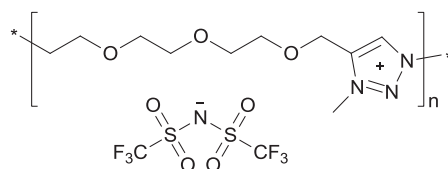


Figure I.5. Structure du TPIL Synthétisé par Drockenmüller²³ et étudié par Paluch et al.²¹

Les mêmes auteurs ont montré récemment, lors d'une étude comparative de la variation de la conductivité en fonction de la densité (échelle de densité) entre un liquide ionique moléculaire (le bis(perfluoroethylsulfonyl)imide de 1-butyl-3-methylimidazolium) ([BMIm] [BETI]) et le TPIL représenté dans la **figure I.5** que la conductivité du sel ionique peut être suivie avec précision pour des changements de densité allant jusqu'à 17% tandis que pour le TPIL celle-ci perd de sa netteté pour des variations encore plus faibles de température et de pression.²²

Par ailleurs, quand les conducteurs ioniques (électrolytes, liquides ioniques, mélanges polymères/sels ioniques ou PILs) sont en contacts avec les métaux (ou des électrodes), ils présentent un changement notable dans leur mécanisme de transport de charge en raison du phénomène de polarisation des électrodes. Ce phénomène qui est dû à la formation de couches

interfaciales nanométriques aux niveaux des électrodes, a un impact important sur la réponse diélectrique de ces conducteurs ioniques et conduit à une augmentation importante des valeurs de permittivité dans la gamme des basses fréquences. Il en découle deux conséquences. D'une part, la formation des couches interfaciales est essentielle pour le développement de matériaux à haute capacité de stockage d'énergie, tels que les condensateurs électrolytiques et les supercondensateurs. D'autre part, le phénomène de polarisation des électrodes limite considérablement la gamme de fréquences où les matériaux ioniques peuvent être utilisés pour leurs propriétés conductrices. Cela est dû à une diminution importante de la conductivité mesurée dans la plage de basse fréquence causée par un effet de blocage aux interfaces. À ce propos, Serghei et al.²⁴ se sont intéressés au suivi des processus d'échange au cours de la perte diélectrique de trois types de conducteurs ioniques moléculaires et macromoléculaires dans les couches interfaciales formées par les effets de polarisation d'électrodes. Ils ont réussi à développer pour la première fois une approche analytique théorique pour déterminer la permittivité diélectrique des conducteurs ioniques utilisés dans ce type de voisinage. Ils ont montré qu'un modèle d'effet de polarisation d'électrodes précédemment appliqué pour décrire le comportement diélectrique de liquides ioniques moléculaires (HMIM-Cl), peut être étendu et appliqué pour des mélanges polymère/liquide ionique [par exemple du PVAc de $M_w = 100$ kDa mélangé avec 20% vol de bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-éthyl-4-méthylpyridinium (E4MPy TFSI)] ainsi que pour les PILs (TPIL^{2,25}) (**Figure I.6**)

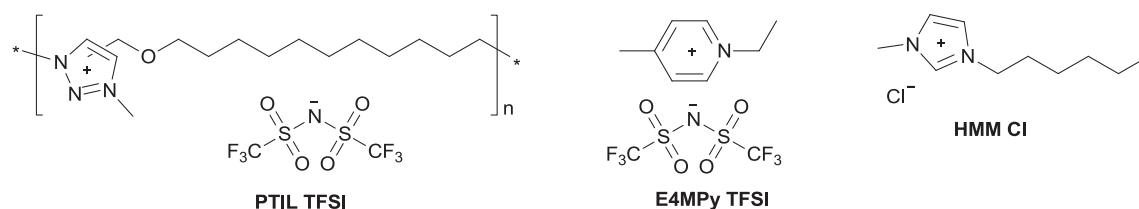


Figure I.6. Structures des conducteurs ioniques étudiés par Serghei.²⁴

La fonction diélectrique déterminée pour les couches interfaciales, révèle un changement important dans le processus de transport de charge qui se manifeste par une diminution importante de la conductivité. L'approche développée par ces auteurs, apporte l'existence d'un pic de relaxation détecté dans la perte diélectrique des interfaces, qui a été attribué à un processus d'échange entre l'interface et la masse. Ce processus d'échange joue un rôle majeur dans le mécanisme de charge/décharge des matériaux pour le stockage capacitif de l'énergie qui pourrait potentiellement conduire à de nouvelles stratégies pour améliorer les performances des conducteurs ioniques.

Dans un autre domaine d'applications, Kim et al.²⁶⁻²⁸ ont développé une série d'ionènes à base de 1,2,3-triazoliums dans le but d'étudier leurs performances en tant qu'électrolytes solides dans les dispositifs électrochromiques (ECD). Les TPILs préparés à cet effet renferment des groupes 1,2,3-triazoliums espacés de chainons de 4 à 6 unités d'oxyde d'éthylène (**Schéma I.4**). Au cours de ces travaux, les effets de plusieurs paramètres tels que la longueur des espaceurs, la nature des contre-anions ou les substituants alkylants sur les propriétés thermiques, mécaniques et électrochimiques de ces matériaux ont été étudiés.

La première consiste en une *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazoles par différents halogénures d'alkyles de longueur variable (méthyle, *n*-butyle) ou par un sel de 4,4'-bipyridinium (viologène) (**Schéma I.4**). Cette *N*-alkylation est suivie par un échange anionique à l'aide de différents sels fluorés (LiTFSI, LiPF₆, AgBF₄) pour aboutir aux poly(1,2,3-triazolium)s **10-17**.

Tableau I.1. Propriétés thermiques et conductivités des TPILs préparés par Kim et al.²⁶⁻²⁸

N°	-(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -	R	R ₁ ^a	Anion Z [⊖]	T _g (°C) ^b	T _{d10} (°C) ^c	σ (S/cm) ^d
10	4	bpyCl	nC ₄ H ₉	TFSI [⊖]	-24	301	–
11	4	bpyCl	C ₆ H ₁₃	TFSI [⊖]	-28	290	–
12	5	CH ₃	-	TFSI [⊖]	-26	335	1,16 x 10 ⁻⁴
13	5	CH ₃	-	PF ₆ [⊖]	-4	233	1,70 x 10 ⁻⁵
14	5	nC ₄ H ₉	-	TFSI [⊖]	-24	308	5,60 x 10 ⁻⁵
15	5	nC ₄ H ₉	-	BF ₄ [⊖]	-21	194	9,10 x 10 ⁻⁵
16	6	CH ₃	-	TFSI [⊖]	-31	329	1,20 x 10 ⁻⁴
17	6	bpyCl	C ₆ H ₁₃	TFSI [⊖]	-27	310	–

^a dans bpyCl, ^b obtenues par DSC, ^c obtenues par ATG, ^d obtenues par BDS.

Au vu des valeurs consignées dans le **tableau I.1** les auteurs ont noté qu'il n'existe pas de corrélation entre les valeurs de *T_g* et la taille des substituants ou la nature chimique des contre-anions. En revanche, ces derniers interviennent plutôt sur la température de dégradation qui augmente avec la taille de ces anions. À titre d'exemple, le TPIL *N*-méthylé **12** associé au contre-anion TFSI[⊖] possède la température la plus élevée (*T_{d10}* = 335 °C), alors que celle de son homologue **13** associé au PF₆[⊖] ou de son précurseur avant l'échange ionique **6** associé à I^{⊖26} sont respectivement de 233 et 206 °C. De la même manière si on compare le TPIL **14** associé au TFSI[⊖] à son homologue **15** associé à BF₄[⊖], ils possèdent des *T_{d10}* de 308 °C et 194 °C respectivement.

Par ailleurs, il apparait que l'introduction de chainons de polyoxyéthylène comme espaceurs dans la chaîne principale contribue à l'augmentation de la conductivité ionique du matériau. La comparaison des valeurs de conductivité des TPILs **12** et **16**, tous les deux ayant un substituant méthyle et associés à l'anion TFSI[⊖], montre qu'une extension supplémentaire d'une unité oxyde d'éthylène augmente la conductivité ionique de 1,16 x 10⁻⁴ S cm⁻¹ à 1,20 x 10⁻⁴ S cm⁻¹ à 30 °C et dans des conditions non anhydres. De plus, bien que les TPILs à base de polyoxyéthylène aient des valeurs de *T_g* plus élevées comparées à celles ayant des espaceurs alkyles en C₁₁²⁵, ils présentent des conductivités ioniques supérieures. Les auteurs ont attribué cela à une dissociation plus rapide des contre-anions dans le cas où des espaceurs polyoxyéthylène sont utilisés. Enfin, la

conductivité de tous les TPILs synthétisés augmente avec la température comme il a été souvent rapporté dans la littérature.

Afin d'évaluer la performance électrochromique de ces TPILs, des dispositifs électrochromiques (ECD) ont été assemblés selon la configuration décrite dans la littérature^{29,30} et qui se présente de telle manière à ce que le TPIL soit intercalé "en sandwich" entre deux couches d'un mélange de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et poly (styrène sulfonate) de sodium (PSS) et deux verres d'oxyde d'indium dopé à l'étain: [verre/ITO/PEDOT:PSS/TPILs/PEDOT:PSS/ITO/verre].

La **Figure I.7** montre à titre d'exemple le dispositif monté avec le TPIL **14** (a) et **16** (b). Après 2000 cycles de charge/décharge, la répartition de couleur pour le TPIL **16** reste uniforme alors que le dispositif obtenu avec le TPIL **14** se décolore après seulement 750 cycles.

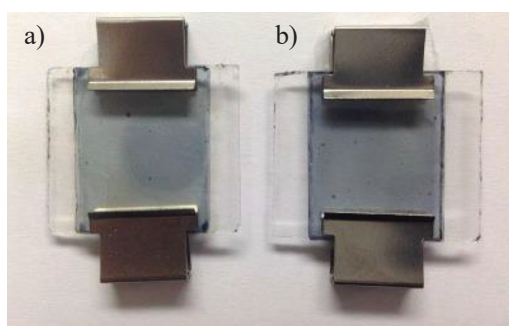


Figure I.7. Comparaison des ECD montés avec le TPIL **14** après 750 cycles (a) et le TPIL **16** après 2000 cycles (b)

Le dispositif électrochromique à base de TPIL **16** a montré un temps de commutation remarquable de 2,5 – 3,25 avec un contraste optique relativement élevé ($\Delta T = 22\%$).²⁶ Quant aux ECD montés avec les TPILs **10**, **11** et **17** renfermant le fragment viologène en tant que substituant, ils montrent un temps de réponse rapide ($t_{\text{red}} \approx 14$ s, $t_{\text{ox}} \approx 17$ s), une bonne efficacité de coloration ($76,8 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$) et une excellente stabilité thermique et électrochimique.²⁷ Ce matériau renfermant à la fois un groupe électrochrome et un électrolyte, est décrit par les auteurs comme étant un nouveau TPIL "intelligent". En ajustant la structure du substituant alkyle du groupe viologène et la longueur des espaceurs entre les groupes 1,2,3-triazoliums, une variation du contraste de couleur, de la cinétique de réponse, ainsi que l'efficacité de la coloration peuvent être optimisées.

La même équipe a décrit la synthèse de TPILs ayant des espaceurs tri et tétra-éthylène glycol par polyaddition CuAAC AB+AB (**Schéma I.5**).³¹ À cet effet, deux monomères, diazoture (**18**) et dialcyne (**19**), ont été préalablement préparés en deux étapes respectivement par azidation du tétra-éthylène glycol et propargylation du tri-éthylène glycol.

Les poly(1,2,3-triazole)s neutres obtenus par polyaddition CuAAC subissent ensuite une *N*-alkylation par l'iodure de méthyle ou de *n*-butyle (CH_3I , $n\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$) pour conduire respectivement aux poly(1,2,3-triazolium)s **20** et **21**. À l'instar des démarches décrites précédemment, ces derniers sont ensuite traités via une métathèse anionique par différents sels de lithium (LiTFSI et LiPF_6) pour obtenir les poly(1,2,3-triazolium)s **22-25**.

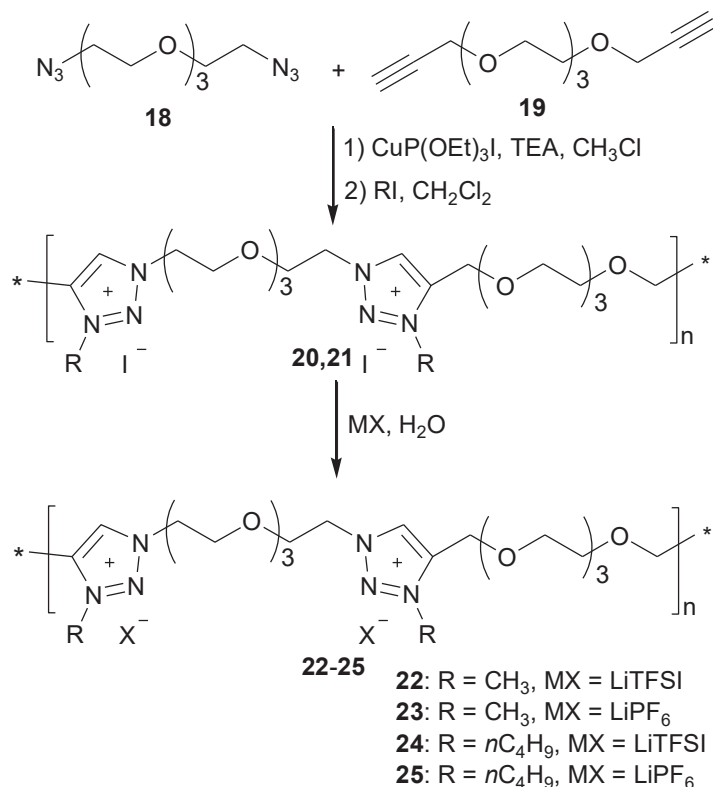


Schéma I. 5. Synthèse de poly(1,2,3-triazolium)s à base de diéthylène glycol par CuAAC

AA+BB préparés par Kim et al.³¹

Les TPILs obtenus possèdent des valeurs de T_g relativement basses comprises entre -37 et -10 °C, une bonne stabilité thermique avec des T_{d10} variant de 199 à 399 °C ainsi que des conductivités ioniques allant jusqu'à $8,8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à 30 °C.

Afin d'étudier l'évaluation des performances électrochromiques de ces matériaux, les auteurs ont mis au point des ECD à l'aide du polyelectrolyte **22** en suivant la même configuration rapportée précédemment i.e. [verre/ITO/PEDOT:PSS/TPIL**22**/PEDOT:PSS/ITO/verre]. La transmission du dispositif en fonction du potentiel appliqué a été étudiée. Initialement (à 0 V), le dispositif est bleu clair, alors que lorsqu'un potentiel lui est appliqué il devient de couleur plus foncée ($I_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$) (**Figure I.8-(a)**). Ceci est attribué au dopage partiel/oxydation du PEDOT:PSS.

Sachant que l'un des paramètres clés de la conception d'un ECD est le temps de réponse, défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre 90 % de l'absorbance recherchée, dans le cas de

l'ECD étudié les auteurs ont remarqué que pour passer d'un état "blanchi" (initial) à un état coloré le $t_c = 11,8$ s, alors que pour le retour à l'état initial ça prend en moyenne 6,2 s. Après 2000 et même 3000 cycles de charge/décharge, ces valeurs sont toujours constantes et le dispositif reste fiable et ne montre aucun changement significatif dans son profil de commutation (**Figure I.8-(b)**).

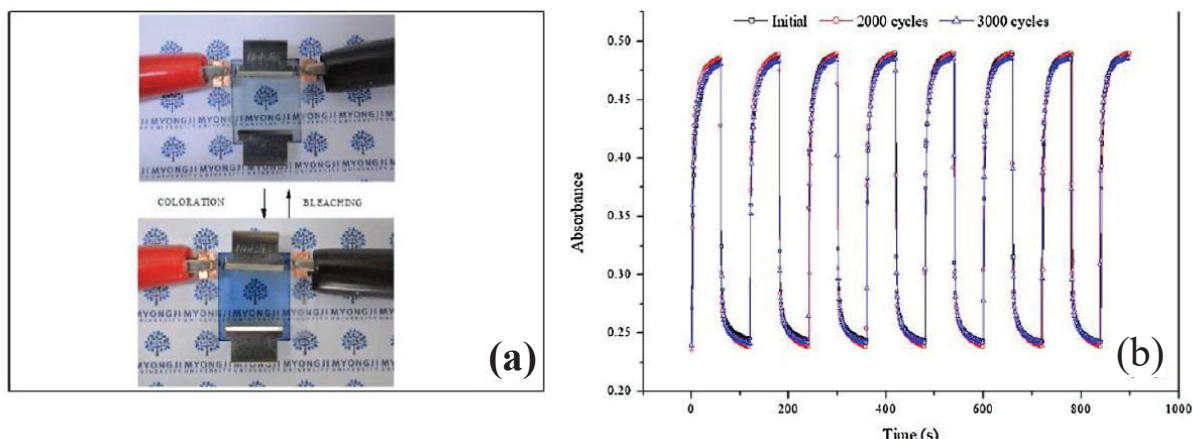


Figure I. 8. (a) - DCE dans son état blanchi (0V) et coloré (1,8V), (b) - Profil de commutation du DCE après 2000 et 3000 cycles. (Kim et al.³¹)

Récemment, Drockenmuller et al. ont rapporté la mise au point d'une série de poly (1,2,3-triazolium)s aromatiques possédant des contre anions hydroxydes **33-35** prometteurs en tant que membranes échangeuses d'ions.³² (**Schéma I.6**)

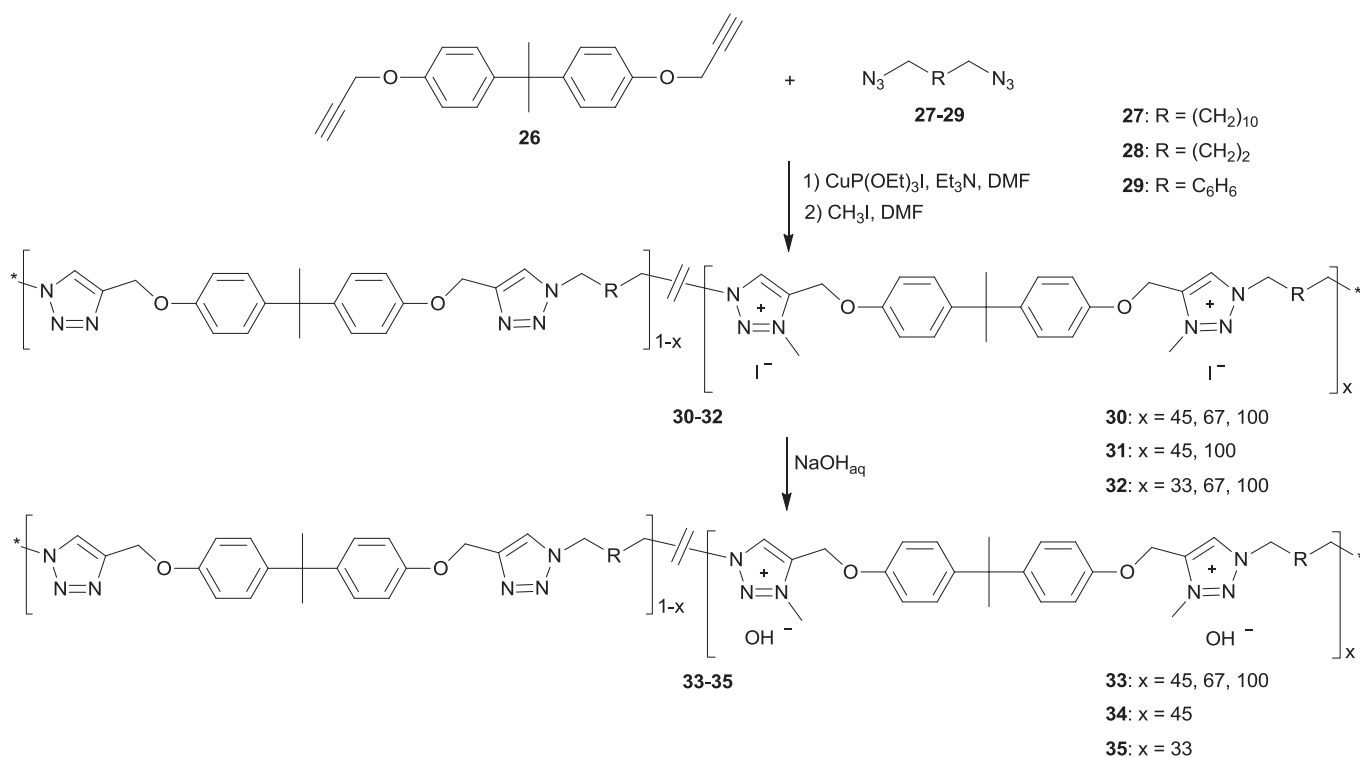


Schéma I.6. Synthèse de poly(1,2,3-triazolium)s possédant des contre anions hydroxyde rapportés par Drockenmuller et al.³²

La polyaddition CuAAC de type AA + BB entre le bisphénol A bis-propargylé **26** et les diazotures aliphatiques et aromatiques **27-29** conduit à des poly(1,2,3-triazole)s ayant des masses molaires en nombre variant de 2,1 à 11 kDa ainsi que des dispersités comprises entre 1,43 et 1,75.

La *N*-alkylation quantitative ou partielle des groupes 1,2,3-triazoles de la chaîne principale par l'iodométhane a permis l'obtention des iodure de poly(1,2,3-triazolium)s **30-32** avec des fractions de groupes 1,2,3-triazoliums variant de 33 à 100 %. Ces derniers ont permis l'obtention de membranes autoportantes par pressage à chaud. Seules les membranes élaborées avec les TPILs iodés **30** (avec $x = 45, 67$ et 100), **31** (avec $x = 45$) et **32** (avec $x = 33$) présentant des propriétés mécaniques robustes ont été choisies pour réaliser l'échange ionique avec NaOH et donner des membranes à base d'hydroxyde de poly (1,2,3-triazolium)s **33-35**.

Les TPILs **30-32** possèdent un caractère amorphe avec des T_g variant de 33 à 100 °C. En appliquant un voltage sinusoïdal de 1 V à 25 °C sur des échantillons préalablement trempés pendant 24 h dans une eau dégazifiée, les deux séries de TPILs **30-32** et **33-35** présentent des valeurs de conductivités ioniques allant respectivement de 0,1 à 1 mS cm⁻¹.

L'évolution d'absorption d'eau ainsi que la conductivité ionique ont permis d'établir une corrélation entre la structure et les propriétés des membranes étudiées. Les absorptions d'eau augmentent avec le nombre des groupes ioniques de la membrane et sont en relation aussi par la présence des contre-ions hydroxydes, plus hydrophiles que les contres-ions iodures.

Il est à noter également, que ces membranes présentent une absorption d'eau inférieure à 150 % pour des capacités d'échange ionique allant jusqu'à 3,2 meq g⁻¹ et des propriétés mécaniques robustes et flexibles à la fois leur permettant d'être utilisées en tant que membranes échangeuses d'anions alcalins.

En utilisant une autre approche synthétique que la CuAAC, la même équipe a préparé des ionènes polyuréthanes (PUs) en mettant en jeu un diol renfermant un groupe 1,2,3-triazolium **36** avec divers diisocyanates commerciaux **37-40** en présence de dilaurate de dibutylétain.³³ (**Schéma I.7**). Le précurseur **36** est synthétisé au préalable en deux étapes impliquant d'abord un couplage CuAAC du 6-azido-hexanol avec le 6-(2-propyn-1-yloxy)-1-hexanol, suivi d'une *N*-alkylation du 1,2,3-triazole formé par LiTFSI.

Les PUs **41-44** possèdent des masses molaires moyennes en nombre allant jusqu'à 52 kDa et des dispersités comprises entre 1,39 et 1,68. Tous les polymères ont un caractère amorphe avec de faibles valeurs de T_g comprises entre de -25 et 28 °C, et des T_{d10} allant de 307 à 320 °C. Quant aux conductivités ioniques à 30 °C dans des conditions anhydres, elles se situent au maximum aux environs de 10⁻⁶ S cm⁻¹ (**Tableau I.2**).

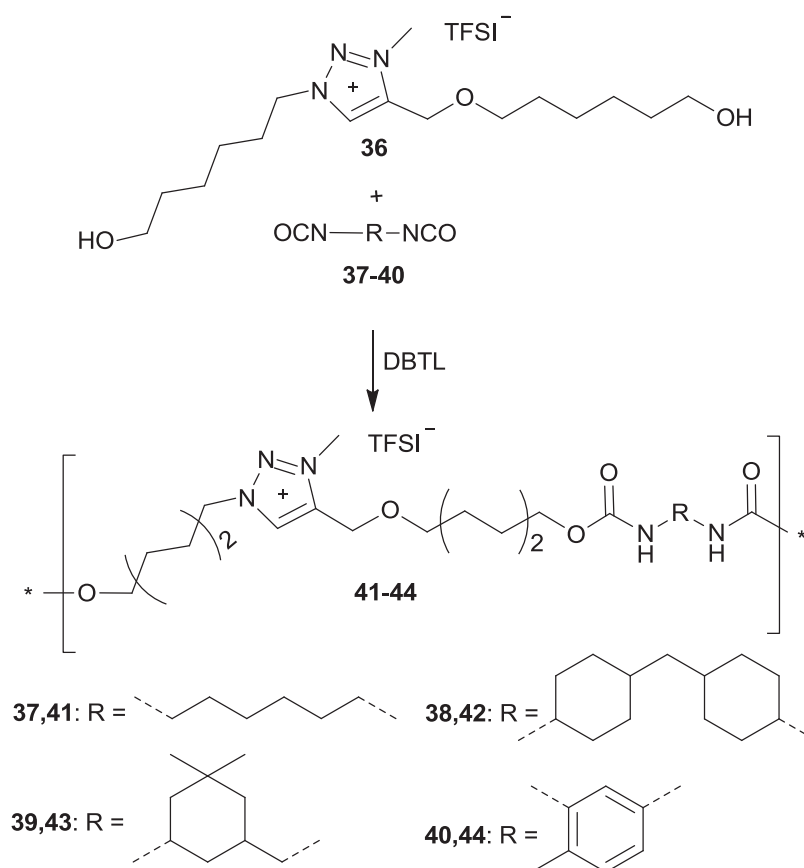


Schéma I.7. Synthèse des PUs **41-44** par polyaddition décrits par Drockenmuller et al.³³

Tableau I.2. Propriétés physiques des PUs **41-44**.

N°	T_g (°C) ^a	T_{d10} (°C) ^b	M_n (kDa) ^c	$\bar{D}^c$	σ (S/cm) ^d
41	-25	320	45,9	1,41	$9,7 \times 10^{-7}$
42	28	313	47,9	1,68	$1,9 \times 10^{-10}$
43	21	314	42,8	1,39	$<10^{-11}$
44	18	307	52,3	1,48	$3,11 \times 10^{-10}$

^a: obtenues par DSC, ^b: obtenues par ATG, ^c: obtenues par SEC, ^d: obtenues par BDS

Des membranes ont été mises au point sous presse à chaud avec les PUs ioniques **43** et **44** afin d'étudier leurs propriétés de transport du CO₂ via des analyses de perméation de gaz. Bien que ces PUs ioniques constituent de nouveaux exemples intéressants de TPILs, leurs propriétés ne surpassent pas celles des PILs rapportées dans la littérature³⁴⁻³⁶ en termes de conductivité ionique et de propriétés d'absorption et de perméabilité au CO₂. En effet, ils montrent une faible perméabilité au CO₂ ($P = 2,3$ et $2,2$ barrer pour **43** et **44** respectivement), qui est due à la mobilité réduite des chaînes polymères dans les conditions de mesure ($T = 20$ °C) et des valeurs modérées

d'absorption de CO₂ (2,2 et 2,6 mg g⁻¹ pour **43** et **44** respectivement) attribuables à la faible surface spécifique de ces membranes.

b. Polymère contenant des groupes 1,2,3-triazoliums dans la chaîne latérale

Un bon nombre de travaux rapporte l'élaboration de TPILs dont la structure 1,2,3-triazolium se trouve en tant que groupe pendent. La stratégie de synthèse communément employée consiste en une polymérisation en chaîne, généralement contrôlée (NMRP, CMRP, ATRP, RAFT...) de monomères vinyliques (acrylates, méthacrylates, styréniques...) à groupes 1,2,3-triazoles ou portant une fonction clickable donnant par CuAAC post-polymérisation le groupe 1,2,3-triazole. L'introduction des charges cationiques est effectuée en seconde étape par une *N*-alkylation suivie éventuellement par des réactions d'échange anionique. D'autres méthodes décrivent l'insertion du groupe 1,2,3-triazole; 1,2,3-triazolium ou de fonctions clickables par modification chimique post-polymérisation de polyvinyliques ou de polycondensats.

Récemment, de nouveaux poly (1,2,3-triazolium)s partiellement biosourcés ont été synthétisés par polymérisation RAFT de monomères acrylate et méthacrylate dérivés de l'acide lévulinique renfermant des groupes 1,2,3-triazole.³⁷ Les poly(méth)acrylates neutres obtenus en premier lieu, ont subi ensuite une *N*-méthylation des groupes triazoles par CH₃I puis un échange anionique avec le LiTFSI (**Schéma I.8**).

Les analyses par RMN du proton et par chromatographie SEC ont confirmé le bon contrôle de la polymérisation. Les masses moyennes en nombre des TPILs **47** et **48** sont respectivement de 21,7 et 50,3 kDa et les dispersités respectives sont de 1,47 et 1,40. Le court espaceur entre le squelette du polymère et les groupes 1,2,3-triazolium a engendré des valeurs de *T_g* relativement élevées de ces matériaux (− 4 et 5 °C pour **47** et **48** respectivement), ce qui n'est pas en faveur de la conductivité ionique. En effet, la meilleure conductivité obtenue à 30 °C et dans des conditions anhydres est de 1,6 × 10⁻⁸ S cm⁻¹ pour le poly (méthacrylate) **47** qui présente la *T_g* la plus faible.

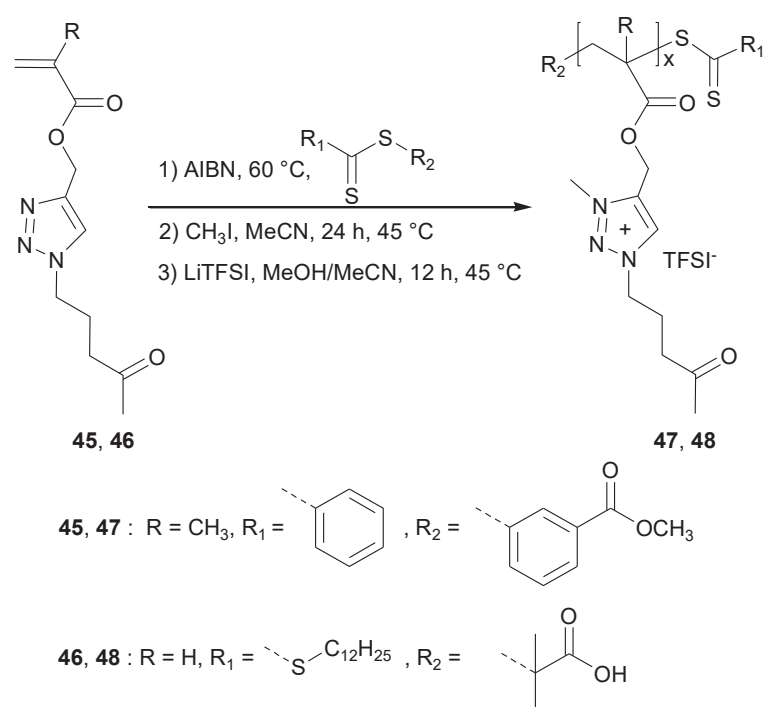


Schéma I.8. Synthèse des poly(1,2,3-triazolium)s partiellement biosourcés à base d'acide lévulinique.³⁷

Une autre variante de l'insertion du groupe 1,2,3-triazolium en tant que structure pendante sur la chaîne principale d'un polymère a été réalisée via un couplage thiol-ène sous UV d'un poly[(mercaptopropyl)methylsiloxane] commercial (**49**) et un sel ionique 1,2,3-triazolium à base de triéthylène glycol fonctionalisé par un groupe vinyle (**50**).³⁸ (**Schéma I.9**) L'efficacité du couplage quantitatif du type thiol-ène, confirmé par RMN, a donné un poly(1,2,3-triazolium) siloxane, ayant une faible température de transition vitreuse ($T_g = -62\text{ °C}$), une stabilité thermique élevée ($T_{d10} = 284\text{ °C}$) et une valeur de conductivité ionique $\sigma_{\text{DC}} = 7 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ à 30 °C et dans des conditions anhydres. Cette conductivité ionique est la valeur la plus élevée, jamais reportée dans la littérature.

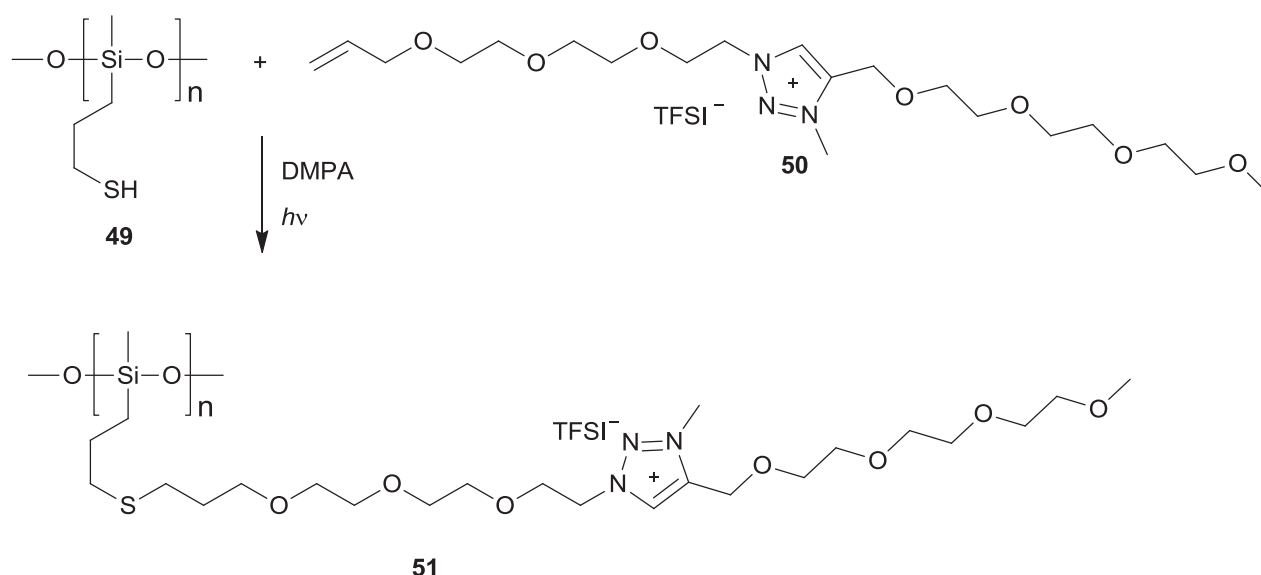


Schéma I.9. Synthèse du poly(liquide ionique siloxane) par modification chimique post-polymérisation thiol-ène.³⁸

Une méthode permettant l'élaboration de membranes échangeuses d'anions (MEA) à base de 1,2,3-triazolium a été décrite par Nanwen et al.³⁹ Elle consiste en une modification chimique post-polymérisation de poly (2,6-diméthylphénylène oxyde) (PPO). (**Schéma I.10**) Une bromométhylation partielle du PPO **52** suivie d'une réaction d'azidation conduit au copolymère **53**. Le couplage CuAAC du copolymère **53** partiellement azidé avec l'hex-1-yne suivi d'une N-méthylation permet l'obtention du copolymère TPIL **54**. Le degré de fonctionnalisation des copolymères, déterminé par RMN, est compris entre 26,5 et 65 %.

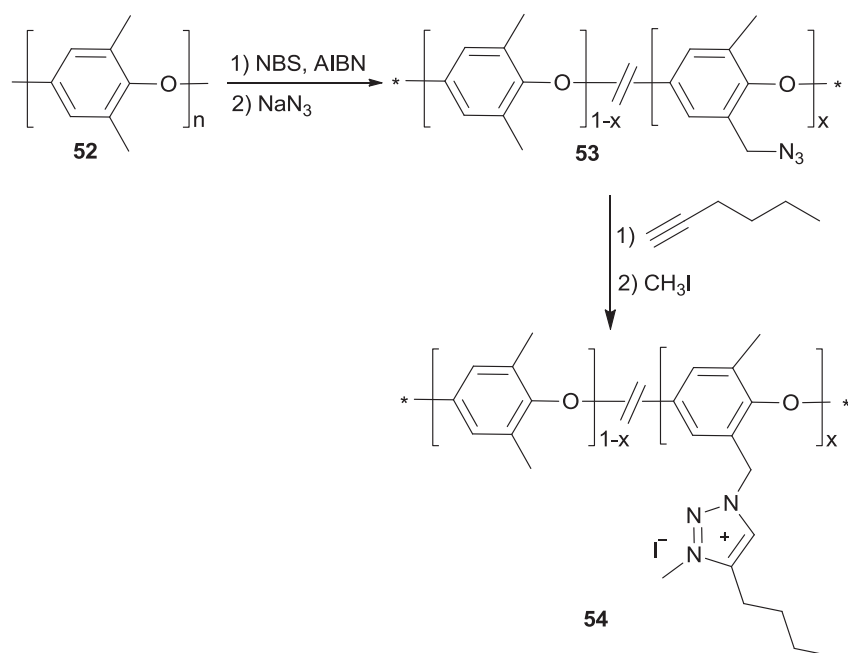


Schéma I.10. Synthèse de poly(1,2,3-triazolium) phenylene oxydes.³⁹

Etant donné que tous ces matériaux soient bien solubles dans les solvants organiques (NMP, DMF, DMAc, DMSO et méthanol) il a été possible de les utiliser pour l'obtention de membranes résistantes, ductiles et de faibles épaisseurs ($\sim 50 \mu\text{m}$).

Les essais d'échange anionique effectués à l'aide de ces membranes fonctionnalisées dans des solutions molaires de NaOH ou de NaHCO_3 pendant 24 h montrent un échange anionique incomplet même à température élevée. En revanche, leurs valeurs de conductivité des ions hydroxydes sont supérieures à 20 mS.cm^{-1} à température ambiante et restent comparables à celles des membranes d'échange anionique citées dans la littérature. Enfin, bien que leur stabilité alcaline reste à améliorer pour des applications de piles à combustible, elle est meilleure que celle des membranes à base de groupes imidazolium

Dans un autre cadre et dans l'objectif de préparer des membranes auto-supportées de réseaux poly(1,2,3-triazolium)s à base de résine Novolac, Huang et al. ont adopté la même stratégie synthétique pour greffer en première étape des groupes acétyléniques pendants clickables sur les chaînes de cette résine.⁴⁰ (**Schéma I.11**).

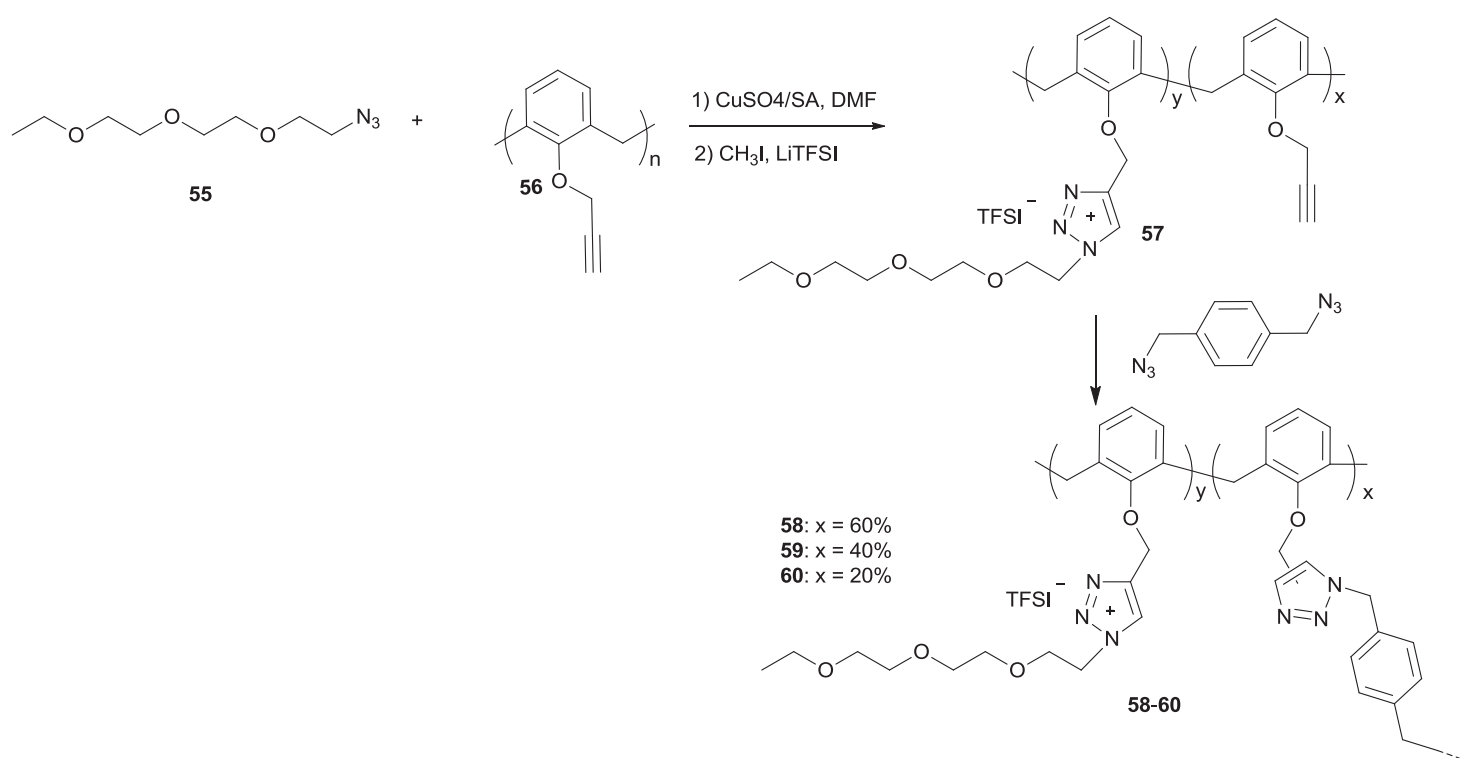


Schéma I.11. Synthèse des membranes réticulées poly(1,2,3-triazolium) à base de résine novolac.⁴⁰

Le couplage CuAAC partiel de ces groupes par l'azoture **55** suivi successivement d'une *N*-méthylation avec l'iodométhane puis un échange ionique avec le sel LiTFSI a conduit au polymère **57** présentant à la fois des groupements 1,2,3-triazoliums et acétyléniques pendants. Ce dernier est utilisé

ensuite en mélange en solution dans le DMF avec des proportions différentes de diazoture de *p*-xylène, chauffé à 70 °C pendant 2 heures, puis concentré et coulé sous forme de films. Un cycle de cuisson de ces films à des températures variant de 70 °C à 150 °C pendant 2 à 3 heures pour chaque palier, a permis l'obtention des trois membranes auto-supportées **58-60** à différents taux de groupes 1,2,3-triazoliums.

Les propriétés thermiques, la conductivité ionique et les performances de perméation au gaz CO₂ de ces membranes auto-supportées ont été étudiées. Elles ont montré un bon comportement thermique avec des T_g allant de -1 °C à -7,5 °C et une T_{d10} supérieure à 330 °C. Leurs conductivités ioniques ont été déterminées à 30 °C dans des conditions anhydres. La membrane **60** renfermant le plus de groupes 1,2,3-triazoliums présente la conductivité ionique la plus élevée ($\sigma_{DC} = 5,1 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) ce qui serait dû à la dissociation et la mobilité élevées des anions TFSI⁻ favorisées par un plus grand nombre de chaînes TEG latérales. Il est à noter aussi que la conductivité ionique de cette membrane est supérieure par rapport aux polymères réticulés à base de 1,2,3-triazolium rapportés dans la littérature avec des conductivités comprises entre $2,2 \times 10^{-11}$ et $2,0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$)⁴¹⁻⁴³ à l'exception du TPIL réticulé à base de polyether ayant une valeur de $\sigma_{DC} = 3,9 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$.⁴⁴ La présence du noyau benzylique rigide faisant partie de la structure du réseau ainsi que les segments flexibles (éthylène glycol) en tant que groupes latéraux contribuent à une meilleure perméation au CO₂ pouvant atteindre 434,5 barrer à une pression de 4 atm.

Dans un autre domaine d'application et dans le but de valorisation des polymères issus de la biomasse, un caoutchouc naturel (*Eucommia ulmoide*) produit par la plante gutta-percha, très cultivé en Chine, a été exploitée pour l'élaboration de polyélectrolytes flexibles et de gels ioniques.⁴⁵ En fait les insaturations des chaînes de ce biomatériau de structure trans-1,4-polyisoprène **61** sont fonctionnalisées par un dérivé de la 1,2,4-triazoline-3,5-dione (TAD) **62** porteur d'un cycle 1,2,3-triazole substitué à son tour par une chaîne de PEG. La réaction de greffage mise en jeu est une ene-réaction d'Alder, une réaction de "chimie click", très efficace pour la fonctionnalisation des insaturations non conjuguées. Le polymère ainsi modifié subit à l'instar des traitements précédents, une *N*-méthylation des 1,2,3-triazoles suivie d'un échange anionique à l'aide du sel LiTFSI. (**Schéma I.12**)

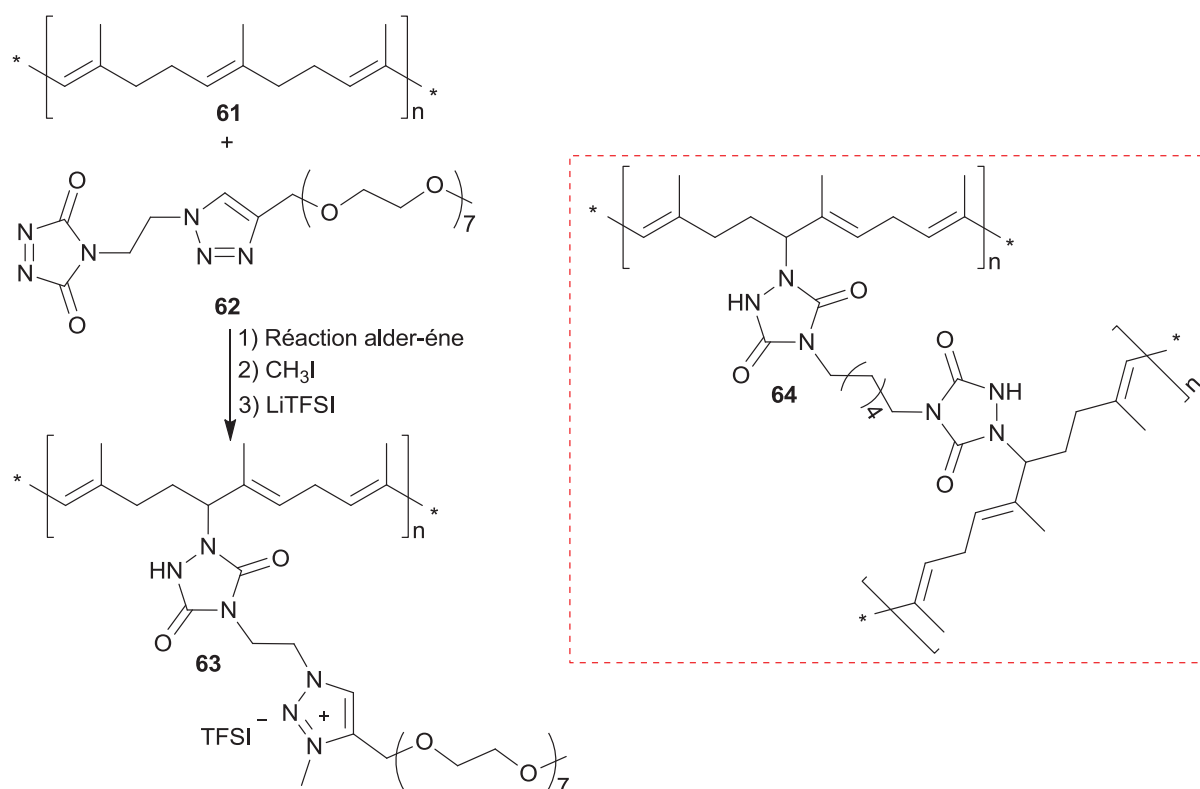


Schéma I.12. Valorisation du caoutchouc naturel (*Eucommia ulmoïde*) issu de la gutta-percha pour l'élaboration de polyélectrolytes flexibles et de gels ioniques.⁴⁵

Cette modification est effectuée à l'aide de différents ratios de TAD **62** (25, 50 et 75 %) par rapport aux insaturations du substrat polyisoprène. La détermination des masses molaires des polyélectrolytes formés montre plutôt une diminution de ces masses par rapport à celle du polyisoprène de départ, ce qui vient à l'encontre des masses théoriques calculées. Les auteurs expliquent cette constatation par la formation de nombreuses liaisons hydrogène issues des groupes urazoles greffés sur les insaturations et engendrant ainsi une diminution du volume hydrodynamique occupé par les chaînes polymères au sein de la colonne chromatographique ce qui se traduit par des temps de rétention plus longs dans les conditions d'analyse.

Les propriétés thermiques de ces matériaux révèlent, qu'en général les T_g des polymères modifiés sont plus élevées par rapport à celle du substrat polyisoprène avec une disparition de la structure cristalline dès que la modification a lieu. En revanche, la thermostabilité quant à elle, décroît avec le pourcentage de TAD utilisé. Les températures de décomposition correspondant à une perte de 5 % en masse sont de 353, 276 et 265 °C respectivement pour les polymères modifiés avec 25, 50 et 75 % de TAD.

En ce qui concerne les conductivités ioniques, elles sont de $3,1 \times 10^{-6}$; $9,3 \times 10^{-6}$ et $1,3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à 30 °C respectivement pour les polymères à 25, 50 et 75 % de TAD. Ces

valeurs montrent qu'elles croissent avec le degré d'ionisation des chaînes. En effet, le polymère à 75% de TAD possède une conductivité quatre fois supérieure à celle de son homologue à 25% seulement. Les auteurs ont également noté que l'échange ionique avec LiTFSI est en faveur de cette conductivité. En dopant le polymère à 75 % de TAD avec 15% de LiTFSI, sa conductivité passe à $1,7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à 30 °C.

Dans une deuxième étape de ce travail et dans le but d'obtenir un polyélectrolyte solide, des essais de réticulation ont été effectués sur le TPIL **63** (à 75% de TAD) en présence d'un agent réticulant, le bis-triazolinedione (bTAD) **64**. Le matériau solide obtenu possède de bonnes propriétés mécaniques avec une résistance à la traction de 2,0 MPa et un allongement à la rupture de 150%. Cependant sa conductivité ionique est drastiquement diminuée ($2,8 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) par rapport à son précurseur **63** probablement en raison de la structure réticulée, qui limiterait la flexibilité des chaînes et la mobilité des ions. Il a été également montré que ce matériau réticulé peut absorber différents sels liquides ioniques de pyridinium ou de triazolium avec une bonne compatibilité pour conduire à des gels ioniques de conductivité ionique intéressante. Cette dernière peut atteindre une valeur de $1,4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à 30 °C lorsque ce gel ionique renferme 50% en poids de liquide ionique et ce tout en maintenant de bonnes propriétés mécaniques. Toutes ces caractéristiques peuvent faire de ce matériau un bon candidat pour des applications potentielles dans le domaine des élastomères diélectriques et des dispositifs électroniques flexibles.

Une autre étude portant sur la valorisation de matériaux biosourcés en vue de préparer des antifongiques à base d'amidon fonctionnalisé par des groupes 1,2,3-triazoliums a été décrite par Guo et al.⁴⁶⁻⁴⁸ Des chaînes d'amidon sont traitées en plusieurs étapes (NBS en présence de TPP puis NaN_3) pour conduire au "6-azido-6-deoxy amidon" portant des azotures **65**. Ce dernier réagit alors par couplage CuAAC avec des monoalcynes de longueur et de nature chimique différentes ω -fonctionnalisés par des alcools ou amide-pyridine. Les substituants 1,2,3-triazoles ainsi formés sont ensuite *N*-alkylés par l'iodo-méthane ou le bromure de benzyle (**Schéma I.13**). Au cours de ces travaux, les auteurs ont noté que le dérivé d'amidon fonctionnalisé par des 1,2,3-triazoliums possède une meilleure activité antifongique par rapport à son précurseur porteur de groupes 1,2,3-triazoles neutres. En ce qui concerne le mécanisme de l'activité antifongique, il a été avancé que le fragment cationique pourrait interférer directement avec la surface des cellules fongiques pour modifier la perméabilité de leurs membranes, inhibant ainsi la croissance des champignons. Ces interactions électrostatiques et hydrophobes pourraient avoir un impact plus important sur l'activité antifongique que l'interaction des liaisons hydrogène. Il est aussi à noter que la longueur des substituants alkyles est un facteur déterminant de l'activité antifongique des dérivés fonctionnalisés

par des 1,2,3-triazoliums. Leur action antifongique testée contre les champignons diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale. Tous ces résultats montrent que ces nouveaux biomatériaux modifiés possèdent des propriétés performantes quant à leur utilisation en tant qu'antifongiques efficaces.

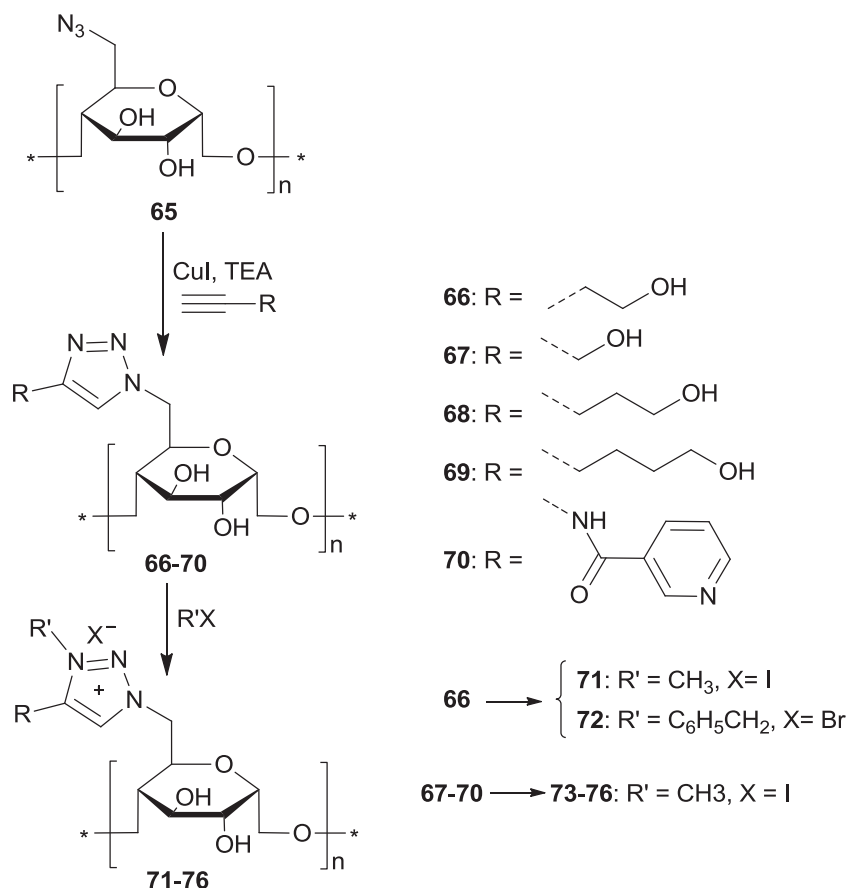


Schéma I.13. Biomatériaux antifongiques à base d'amidon fonctionnalisé par des 1,2,3-triazoliums.⁴⁶⁻⁴⁸

Par ailleurs, des polypeptides ioniques porteurs de groupes 3-méthyl-1,2,3-triazoliums pendants 4-substitués par du *p*-tolyl ou mannose **79-84** ont été synthétisés à partir de leurs homologues neutres **77** et **78** par *N*-méthylation à l'aide de l'iodométhane suivie de réactions d'échange anionique avec différents sels de sodium (NaI , NaCl et NaBF_4).^{49,50} Sous l'action d'hydrate d'hydrazine, les polypeptides porteurs des groupes mannose **82-84** ont subi une déprotection des groupes acétyle pour conduire aux polypeptides **85-87** (Schéma I.14). Au cours de ces travaux, il a été montré que les polypeptides neutres **77** et **78** ne présentent aucune réactivité thermique dans aucun solvant, alors que ceux fonctionnalisés par les 1,2,3-triazoliums **79-87**, ils possèdent une température de solution critique supérieure réversible dans le méthanol et dans des mélanges de solvants tels que éthanol/eau.

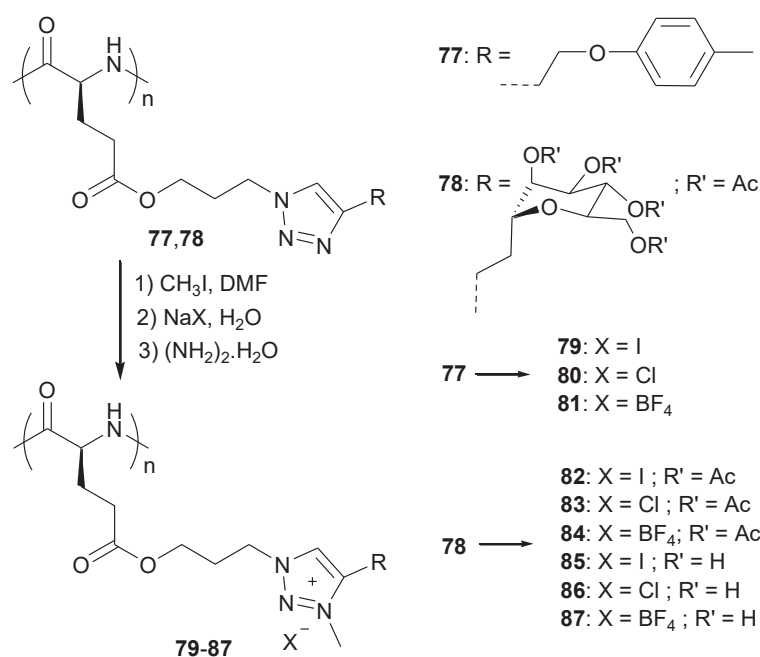


Schéma I.14. Polypeptides fonctionnalisés par des 1,2,3-triazoliums.^{49,50}

L'analyse par spectroscopie UV-vis à température variable révèle que les températures de transition de phase (Tpts) du polypeptide **79** se situent entre 26 et 37 °C dans le méthanol alors que pour les polypeptides **79** et **83**, ces températures appartiennent respectivement à l'intervalle 11 à 46 °C et 39,7 à 47,4 °C dans des mélanges de solvants éthanol/eau. Cette température peut être ajustée entre 10 à 50 °C par la variation de concentration du polymère, et le pourcentage en poids d'éthanol.

Toujours dans le cadre de biopolymères, d'autres travaux citent la modification chimique séquentielle du chitosane par des groupes 1,2,3-triazoliums et pyridiniums.⁵¹ La préparation de ces matériaux consiste d'abord en une triméthylation du chitosane **88** avec l'iodométhane dans la NMP pour avoir le *N,N,N*-triméthyl chitosane. Ce dernier subit à son tour une alkylation par le bromure de propargyle afin d'obtenir le chitosane fonctionnalisé alcyne **89**. Un couplage CuAAC entre les groupes éthylnyles du chitosane "propargylé" **89** et le 3-azidopyridine donne alors le chitosane porteur des groupes 1,2,3-triazole et pyridine pendants qui sont ensuite *N*-méthylés avec l'iodométhane formant ainsi le chitosane fonctionnalisé par des groupes 1,2,3-triazolium et pyridinium **90** (Schéma I.15).

Les analyses ATG effectués sur le matériau obtenu montrent que le processus de pyrolyse se déroule en 3 trois étapes. Après une perte de 8 % relative à l'élimination d'eau enregistrée dans l'intervalle 25 à 150 °C, arrive une première dégradation thermique entre 150 et 220 °C et qui est attribuée à l'élimination des groupes fonctionnels. Cette dernière est suivie à son tour par une

deuxième dégradation débutant vers 220 °C et allant jusqu'à 400 °C qui correspond à une perte de masse de 65 à 70 %. D'autre part le chitosane **90** obtenu présente une activité antifongique importante et non toxique sur les plants de concombre.

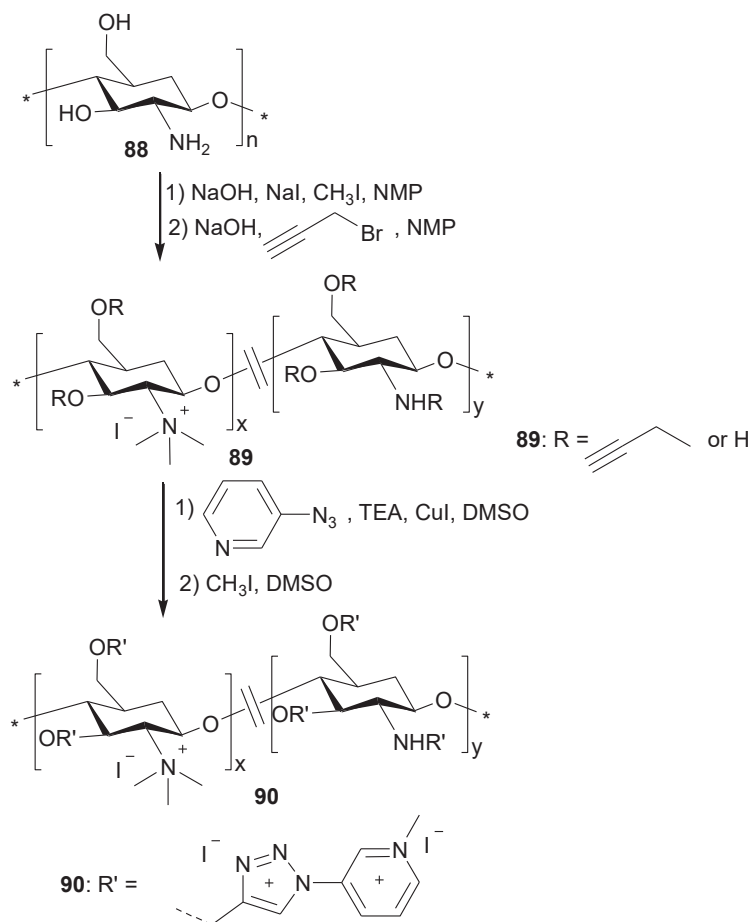


Schéma I.15. Modification chimique séquentielle du chitosane pour l'obtention du chitosane porteur de groupes 1,2,3-triazoliums et pyridiniums.⁵¹

D'autres travaux rapportent la fonctionnalisation de polypeptides par l'insertion de groupes 1,2,3-triazole dans les chaînes latérales afin d'étudier l'influence de ces groupes, lorsqu'ils sont neutres ou transformés par protonation en 1,2,3-triazoliums et donc leur capacité de développer des interactions du type donneur-accepteur par l'intermédiaire des liaisons hydrogène sur la conformation de ces polypeptides. (**Schéma I.16-a**).⁵² À pH neutre, les groupes 1,2,3-triazole servent à la fois de donneurs et d'accepteurs de liaisons H et perturbent ainsi la conformation α -hélicoïdale des polypeptides. En revanche, sous leur forme protonée, les ions 1,2,3-triazolium perdent leur capacité d'agir en tant qu'accepteurs de liaison H, et les polypeptides retrouvent leur structure α -hélicoïdale (**Schéma I.16-b**). Ce changement conformationnel dynamique, confirmé à l'aide de méthodes expérimentales et de simulation, a été exploité pour la conception de polymères "intelligents" pouvant pénétrer dans les cellules vivantes ayant subi une éviction endosomale activée par l'acide. De plus, cette approche aisée de synthèse de polypeptides fonctionnalisés par

des 1,2,3-triazoles permet l'incorporation d'une variété de groupes fonctionnels dans la conception du matériau, faisant de ce système une plateforme pour les études mécanistiques de base sur la conformation des polypeptides ainsi que pour la conception de nouveaux matériaux réactifs.

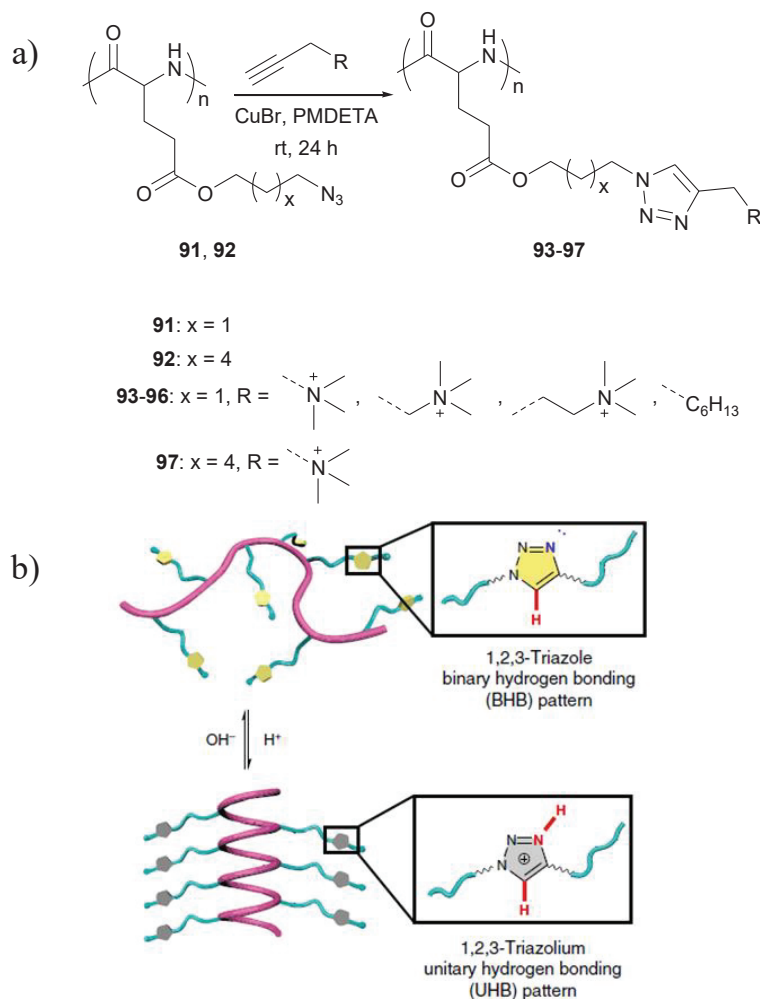


Schéma I.16. a) Synthèse de polypeptides fonctionnalisés par des groupes 1,2,3-triazoles.

b) Régulation de la conformation polypeptidique par liaison H.⁵²

2. Poly(1,2,3-triazolium)s hyperbranchés

Parmi les architectures citées dans la littérature, une nouvelle classe de poly(1,2,3-triazolium)s hyperbranchés a été rapportée récemment par Sun et al.⁵³ Ces matériaux sont préparés par cyclopolymérisation par métathèse (MCP) en présence de catalyseur de Grubbs à base de ruthénium III de monomères hepta-1,6-diynes mono ou disubstitués en position 4 par des groupes hyperbranchés renfermant des structures 1,2,3-triazoliums substitués à leur tour par des oligo(éthylèneglycol)s (OEG) et associés au contre-ion TFSI⁻ **98** et **99** (Schéma I.17). Le polyacéthylène obtenu possédant d'une part un enchainement conjugué et d'autre part des

ramifications hyperbranchées avec des groupes ionique peut présenter à la fois des propriétés de conductivité à la fois électrique et ionique.

Les polyacétylènes hyperbranchés **100** et **101** obtenus possèdent respectivement des masses molaires moyennes en nombre allant de 21 à 123 kDa et de 35,3 à 42,2 kDa et des dispersités respectives allant de 1,12 à 1,35 et de 1,21 à 1,25. Les valeurs de ces masses varient en fonction des rapports polymère : monomère ajouté, du temps de la réaction ou de la température, alors que les dispersités qui apparaissent assez élevées à 30 °C ou pour un temps de réaction plus long de 3 h seraient dues à des réactions de transfert en chaîne.

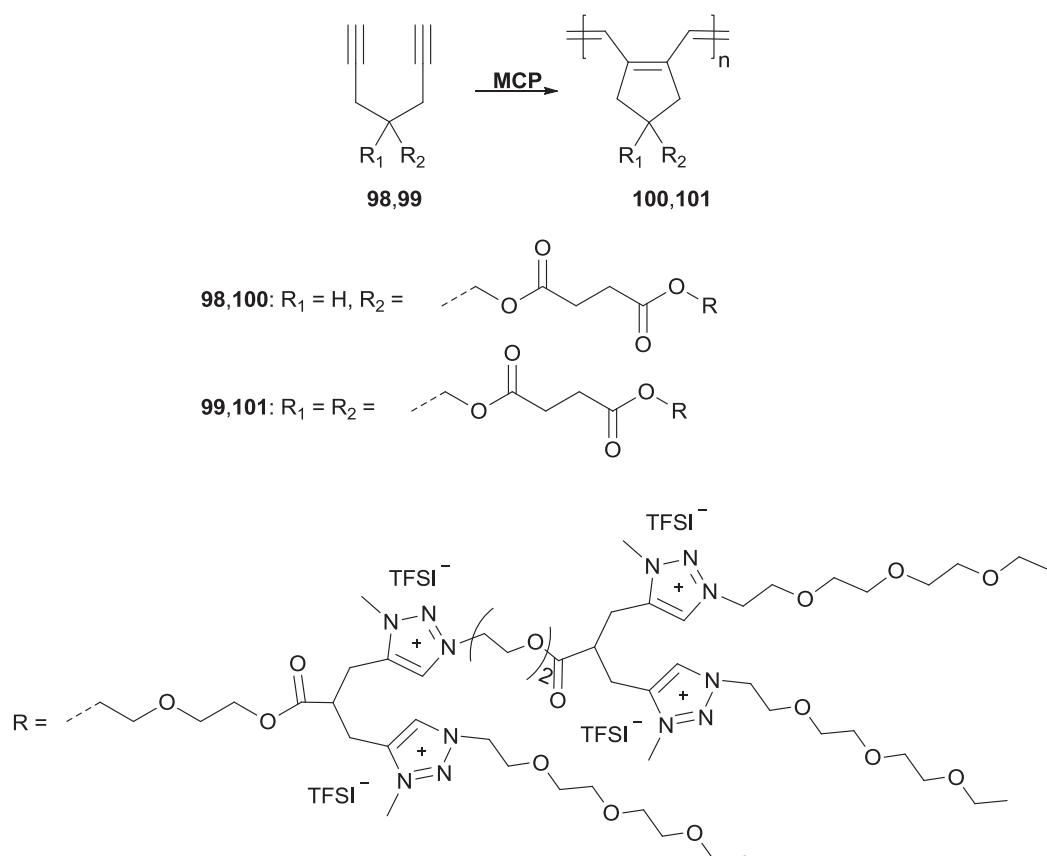


Schéma I.17. TPILs hyperbranchées obtenus par MCP.⁵³

Les analyses de DSC révèlent que ces matériaux sont amorphes et présentent une valeur de T_g plus faible pour **101** que pour **100**. Ceci est attribué aux ramifications des deux TPILs qui engendrent une meilleure mobilité des chaînes quand elles sont plus nombreuses (cas du TPIL **101**). Leurs conductivités ioniques sont relativement élevées, elles se situent entre $1,4 \times 10^{-5}$ et $2,1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à 30 °C. L'ajout de LiTFSI permet une augmentation de la conductivité ionique de l'ordre de $3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. De plus, le dopage additionnel de ces matériaux hyperbranchés à l'iode, à la fois une conductivité ionique allant de $4,5 \times 10^{-5}$ à $7,1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ et électrique allant

de $1,5 \times 10^{-6}$ à $4,5 \times 10^{-6}$ S cm⁻¹. L'ensemble de ces propriétés leur ouvre des perspectives d'applications en tant que polyélectrolytes conducteurs.

Une deuxième approche synthétique a été utilisée par la même équipe pour l'obtention d'une deuxième catégorie de TPILs hyperbranchés.⁵⁴ Cette méthode consiste d'abord en une polyaddition par CuAAC d'un monomère de type AB₂ qui donne en premier lieu un polytriazole hyperbranché précurseur portant un nombre important de groupes alcynes terminaux. Ce dernier peut subir une *N*-méthylation par l'action de CH₃I suivie d'un échange ionique avec LiTFSI pour conduire à un poly(1,2,3-triazolium) associé aux ions TFSI⁻ ou réagir avec des azotures monofonctionnels à chaîne *n*-octyle, TEG et OEG ce qui bloque ainsi les alcynes terminaux par couplage CuAAC et génère trois nouveaux polytriazoles **102–104**. À l'instar de leur précurseur, ces derniers subissent le même traitement pour aboutir à leurs analogues poly(1,2,3-triazolium)s avec TFSI⁻ comme contre-anion **105–107**. (Schéma I.18)

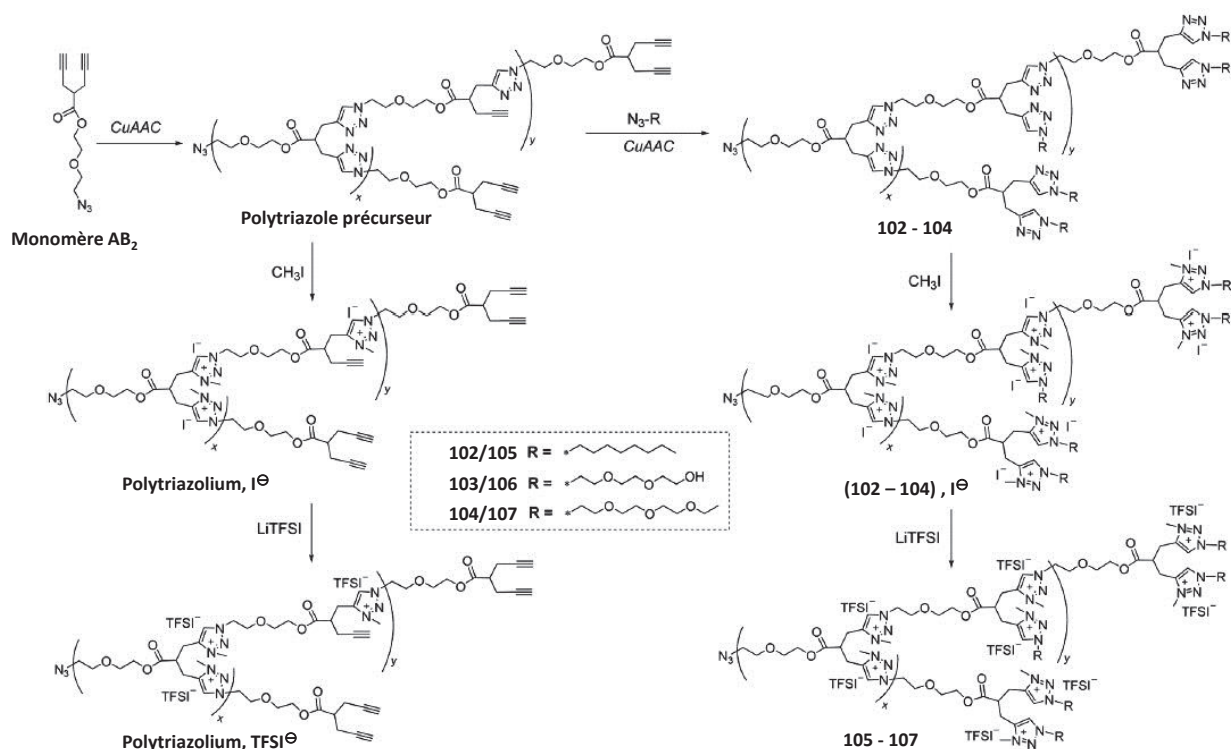


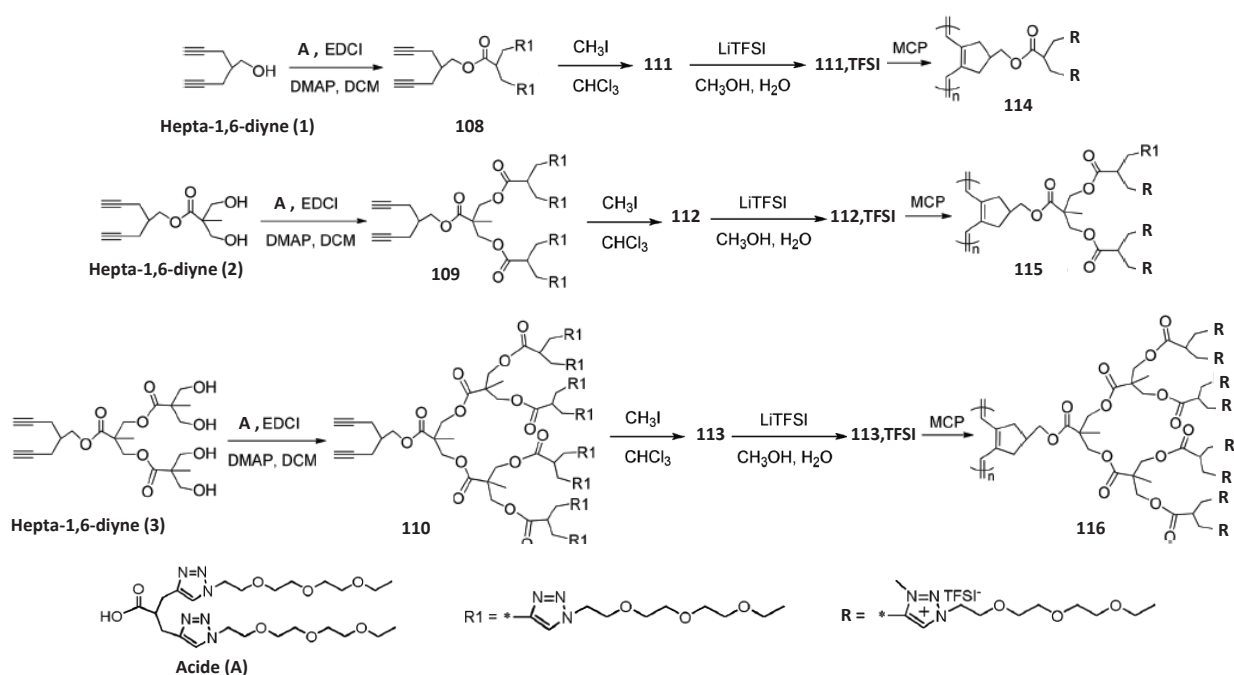
Schéma I.18. Poly(1,2,3-triazolium) hyperbranchés obtenus à partir d'un monomère AB₂.⁵⁴

Tous les TPILs possèdent un caractère amorphe avec des valeurs de T_g variant de -15 à -6 °C. Les auteurs ont noté que le TPIL **107** terminé par le groupe OEG présente la valeur de T_g la plus faible, ce qui peut être expliqué par la flexibilité accrue de la chaîne. Par ailleurs, les valeurs de T_g de ces TPILs hyperbranchés sont plus élevées que celles des TPILs linéaires possédant le même contre anion.^{55–58} Ces matériaux hyperbranchés ont montré une stabilité thermique remarquable avec des températures de décomposition à 5 % de perte de poids de 328 à 361 °C. En

dépôt de leurs valeurs de T_g élevées, les conductivités ioniques restent très satisfaisantes puisqu'elles sont comprises entre $1,13 \times 10^{-6}$ et $7,70 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à 30°C dans des conditions anhydres. Le TPIL **107** possède la T_g la plus faible à -15°C et la conductivité ionique la plus élevée ($7,7 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30°C et dans des conditions anhydres). Il présente aussi l'intervalle de stabilité électrochimique le plus large, ce qui le rend parmi les meilleurs PILs développés jusqu'à présent. En fait, ceci est dû au nombre d'enchaînement ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) qu'il renferme. Les ponts éthers diminuent les interactions cation-anion et par conséquent réduisent la viscosité de l'électrolyte et augmentent sa conductivité ionique. L'ensemble des propriétés que présente cette famille de TPILs hyperbranchés leur ouvre un large spectre d'applications notamment en tant que polyélectrolytes solides dans divers dispositifs.

De la même manière que la première série des TPILs hyperbranchés, la même équipe a développé une série de TPILs dendritiques contenant des séquences OEG. La stratégie synthétique adoptée s'effectue en plusieurs étapes. La première consiste en une estérification d'une série de hepta-1,6-diynes (**1,2,3**), substitués en position 4 par des groupes hyperbranchés possédant des fonctions alcools aux extrémités, avec l'acide **A** porteur de groupes 1,2,3-triazoles, substitués par un enchaînement OEG. Les triazoles appartenant aux esters hyperbranchés **108-110** sont ensuite *N*-méthylés par l'iodométhane. Un échange anionique a lieu en troisième étape à l'aide de LiTFSI pour conduire aux monomères hepta-1,6-diynes à groupes 1,2,3-triazoliums dendritiques **111-113**, **TFSI**. Ceux-ci vont subir à leur tour une réaction de cyclopolymérisation par métathèse (MCP) en présence de Ru-III pour donner une nouvelle classe de TPILs dendritiques **114-116** (Schéma IV.19).⁵⁹

Les auteurs ont montré que la présence simultanée des séquences OEG flexibles et des motifs triazoliums dendritiques confèrent à ces polymères (**114-116**) une faible valeur de T_g ne dépassant pas -23°C et une très bonne conductivité ionique située entre $1,5 \times 10^{-5}$ et $5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à 30°C dans des conditions anhydres. Ces valeurs se trouvent supérieures à celles des polyacétylènes similaires antérieurement décrits par la même équipe ($5,3 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$),⁶⁰ des poly(1,2,3-triazolium) hyperbranchés ($7,7 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) issus d'un monomère AB_2 ,⁵⁴ des polyacétylènes préparés également par MCP contenant des 1,2,3-triazoliums hyperbranchés ($1,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$)⁵³ et sont également supérieures à celles des ionènes poly(1,2,3-triazolium)s rapportés par Drockenmuller ($1,6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$).⁵⁶

Schéma I.19. TPILs hyperbranchées obtenus par MCP.⁵⁹

Après le dopage au LiTFSI de ces polymères en solution, la conductivité ionique intrinsèque (σ_i) peut atteindre $5,2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. D'autre part, lorsqu'ils sont dopés à l'iode, ils présentent une conductivité électronique élevée (σ_e) de $1,3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Leur dopage simultané au LiTFSI et par l'iode dans des rapports optimaux, engendre des conductivités σ_i et σ_e respectivement de $8,3 \times 10^{-4}$ et $1,2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ permettant à ces polyacétylènes conjugués avec des groupes ioniques pendants d'être doués d'une double conductivité ce qui est recherché pour des applications dans divers dispositifs électroniques.

3. Les structures 1,2,3-triazoliums dans les copolymères à blocs

Parmi les travaux décrivant l'utilisation des groupes 1,2,3-triazoliums en tant qu'unités ioniques pendantes dans des copolymères à blocs, nous citons ceux de l'équipe Fernandez-Garcia qui a développé une série de copolymères à blocs amphiphiles comportant à la fois des groupes 1,2,3-triazoliums et 1,3-thiazoliums utilisés en tant qu'antimicrobiens hémocompatibles puissants. Ces matériaux comportent en général un bloc hydrophile à base de méthacrylate avec ces deux groupes ioniques pendants et un bloc hydrophobe polystyrène **117-120**,^{61,62} polyacrylonitrile **121-124**^{63,64} ou polyméthacrylate de butyle **125,126**.⁶⁵ (Schéma I.20).

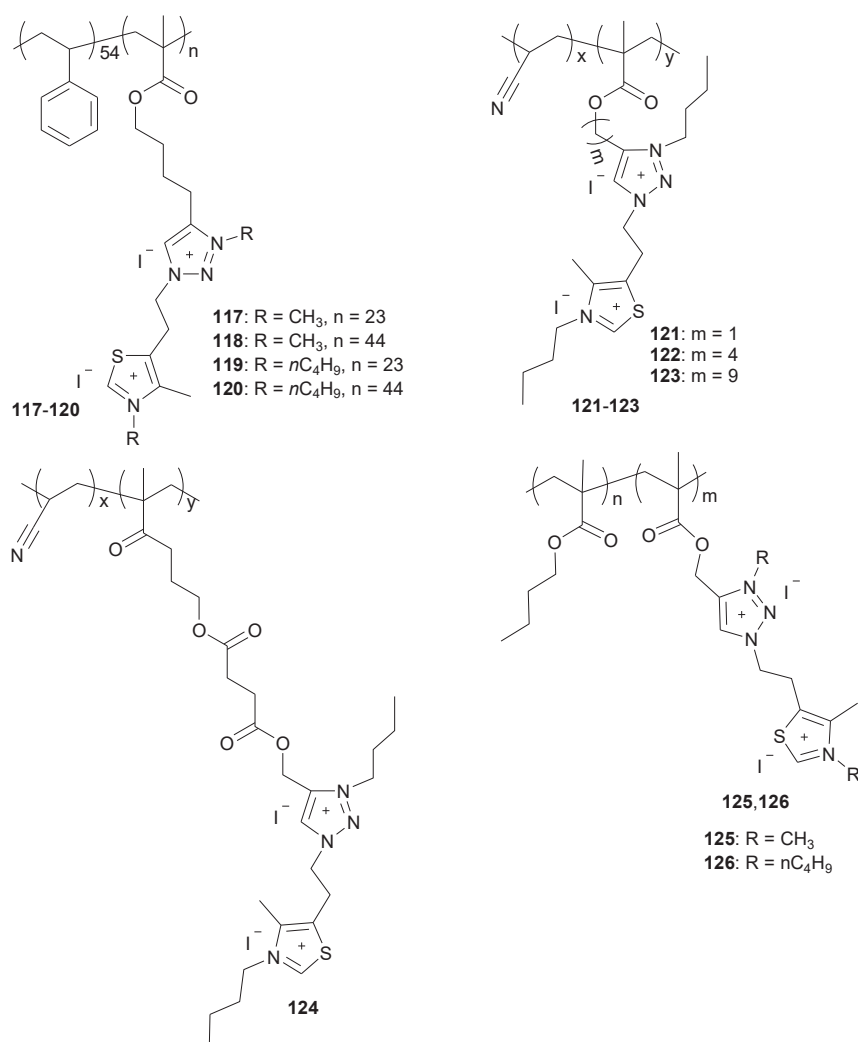


Schéma I.20. Copolymères à blocs dicationiques à groupes 1,2,3-triazolium et 1,3-thiazolium développés par Fernandez-Garcia et al.⁶¹⁻⁶⁵

La stratégie de synthèse généralement utilisée consiste à partir d'un homopolymère (PS, PAN ou PBMA) commercialement disponible, fonctionnalisé par un atome de brome et constituant ainsi le bloc hydrophobe. Celui-ci est copolymérisé par ATRP avec un monomère méthacrylate d'alkyle éthylnylé (propargyle, hex-5-yn-1-yle) ou comportant au préalable les groupes 1,2,3-triazole et 1,3-thiazole neutres. Dans le cas où le copolymère est préparé à partir d'un méthacrylate d'alkyle éthylnylé, il sera soumis ensuite à un couplage CuAAC avec l'azoture 5-(2-azidoéthyl)-4-méthylthiazole préalablement synthétisé. Dans les deux cas, les copolymères obtenus présentent alors dans le bloc méthacrylate des substituants pendants renfermant à la fois les groupes 1,2,3-triazole et 1,3-thiazole neutres. Ces derniers sont transformés en dernière étape en 1,2,3-triazolium et 1,3-thiazolium par l'action de l'iodométhane ou l'iodobutane ce qui conduit aux copolymères à blocs amphiphiles di-cationiques **117-126**.

Différents films sont préparés par spin-coating à partir de mélanges de ces copolymères avec des polymères commerciaux de haute masse ($\text{PS}^{61,62}$ ou PAN^{63}) dans des rapports copolymère/homopolymère variant de 0 à 100% en poids en solution dans le DMF. Les auteurs ont remarqué que les films obtenus à partir de ces mélanges présentent d'excellentes activités antimicrobiennes contre les bactéries et les champignons. Cette activité est d'autant plus élevée qu'avec les films préparés exclusivement à partir des copolymères cationiques. Par exemple les mélanges composés de 50 % en poids de **117-120/PS** présentent une efficacité presque de 100% contre les micro-organismes étudiés. Ceci a été expliqué en partie par la rugosité des films obtenus qui augmente la surface et par conséquent le contact avec les micro-organismes. Ces résultats montrent que dans le cas des mélanges copolymères/homopolymères bien que le bloc cationique antimicrobien soit réduit par rapport à des polymères exclusivement cationiques, l'activité antimicrobienne est augmentée. Ceci fournit de nouvelles informations pour une meilleure conception des revêtements antimicrobiens.

Comme suite au travail précédemment décrit, rapportant la synthèse de poly(méth)acrylates biosourcés issus de l'acide lévulinique et renfermant des groupes 1,2,3-triazoles appartenant à des structures pendantes (**Schéma I.8**), des copolymères diblocs ont été préparés par polymérisation RAFT à partir du polyméthacrlate **127** et le styrène comme deuxième monomère et ce dans l'objectif de développer de nouveaux matériaux auto-assemblés. (**Schéma I.21**)³⁷

Deux copolymères à blocs ont été préparés par polymérisation du styrène en présence du polyméthacrlate **127** de $M_n = 12,3$ kDa et une dispersité $D = 1,49$ (agissant comme macro-CTA) avec des proportions différentes ; 21% mol en fraction PS pour le **128₂₁** et 75% pour le **128₇₅**. En fin de réaction il a été nécessaire d'éliminer l'homopolymère PS se formant aussi dans ces conditions à côté des deux copolymères par centrifugation dans le cyclohexane à 40°C. Les copolymères neutres sont ensuite soumis successivement à une *N*-méthylation à l'aide de l'iodométhane puis à un échange ionique avec le LiTFSI pour conduire aux copolymères diblocs fonctionnalisés 1,2,3-triazolium **128₂₁** et **128₇₅**.

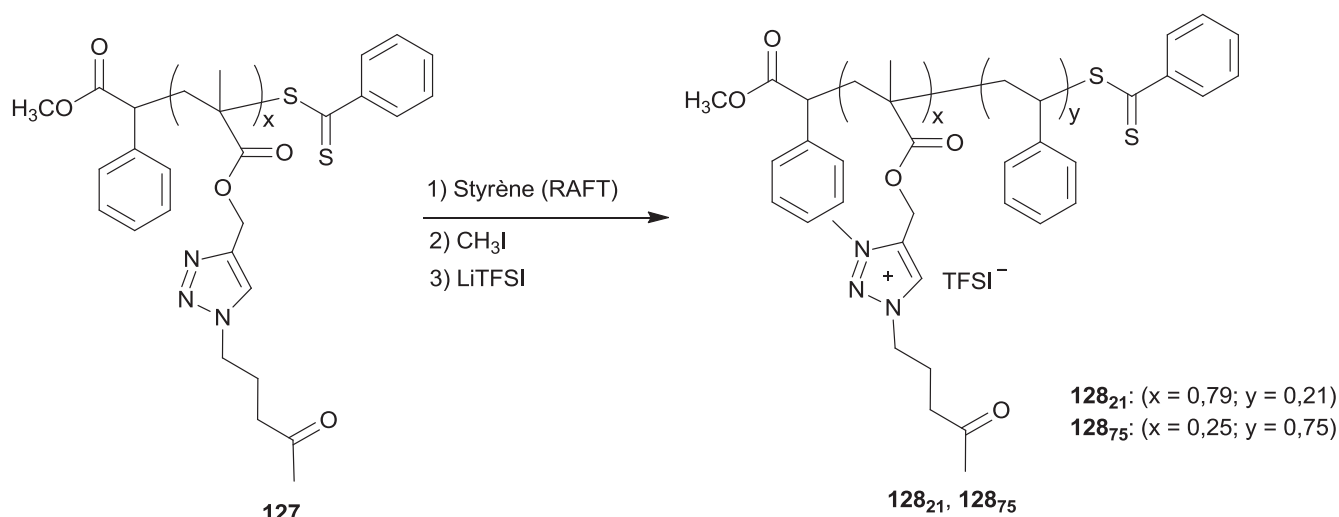


Schéma I.21. Synthèse de copolymères diblocs à base de poly(1,2,3-triazolium).

À l'instar de leurs analogues neutres, les copolymères chargés **128₂₁** et **128₇₅** présentent deux transitions vitreuses distinctes correspondant d'une part au bloc PS (67 et 62°C respectivement pour **128₂₁** et **128₇₅**) et d'autre part au bloc polytriazolium (9 et 11 °C respectivement pour **128₂₁** et **128₇₅**). Cette constatation témoigne d'une séparation de phases entre ces deux blocs. Les auteurs ont également remarqué que l'influence de la quaternisation sur les propriétés thermiques se traduit par une chute notable des valeurs de T_g des blocs polytriazoliums par rapport à leurs analogues neutres.

Par ailleurs, l'existence de deux transitions vitreuses traduisant la séparation de phases des deux blocs constituant les deux copolymères a incité ces chercheurs à explorer une possible organisation dans ces matériaux. Les analyses réalisées par AFM et SAXS sur des films minces du dibloc à courte chaîne de PS (21 % mol.) neutre et chargé ont permis de démontrer un auto-assemblage avec la formation de domaines de PS observées par AFM. Les données SAXS, ont montré à leur tour une disposition des blocs de PS orientés perpendiculairement au substrat dans une matrice PT / PTIL. Ces matériaux nanostructurés et autoassemblés peuvent trouver des applications en catalyse ou comme électrolytes solides dans des dispositifs électrochimiques.

4. Les structures 1,2,3-triazoliums dans les réseaux polymères dynamiques

La classification des polymères communément utilisée en considérant leur comportement thermo-mécanique fait état de quelques grandes familles telles que les thermoplastiques, les thermodurcissables, les élastomères et les élastomères thermoplastiques. En 2011, Leibler a introduit pour la première fois le concept relatif à une nouvelle classe de polymères qu'il a dénommée "vitrimères"¹⁵. Il s'agit de réseaux dynamiques réticulés via des ponts

interechangeables mettant en jeu des réactions de trans-esterifications réversibles. Ceci a pour effet de maintenir les propriétés de tels thermodurcissables quand les liaisons formant les noeuds de réticulation sont associées à froid et qui peuvent se rompre momentanément à chaud pour conférer à ces matériaux un comportement se rapprochant des thermoplastiques ce qui facilite leur mise en forme. En fait, le premier exemple d'élaboration de tels réseaux dynamiques a été décrit pour la première fois par Wudl et al.⁶⁶ qui a utilisé l'équilibre réversible de Diels-Alder – rétro-Diels-Alder entre un tri-maléimide et un tétra-furfuryl. Depuis l'apparition de cette nouvelle classe de matériaux, plusieurs autres types de réactions d'échange ont été impliquées dans la conception de ces systèmes dont on peut citer entre autres les trans-esterifications, les métathèses croisées entre alcènes, disulfures ou imines, les échanges siloxane/silanols, les trans-carbamaoylations et les trans-aminations.⁶⁷ (**Schéma I.22**)

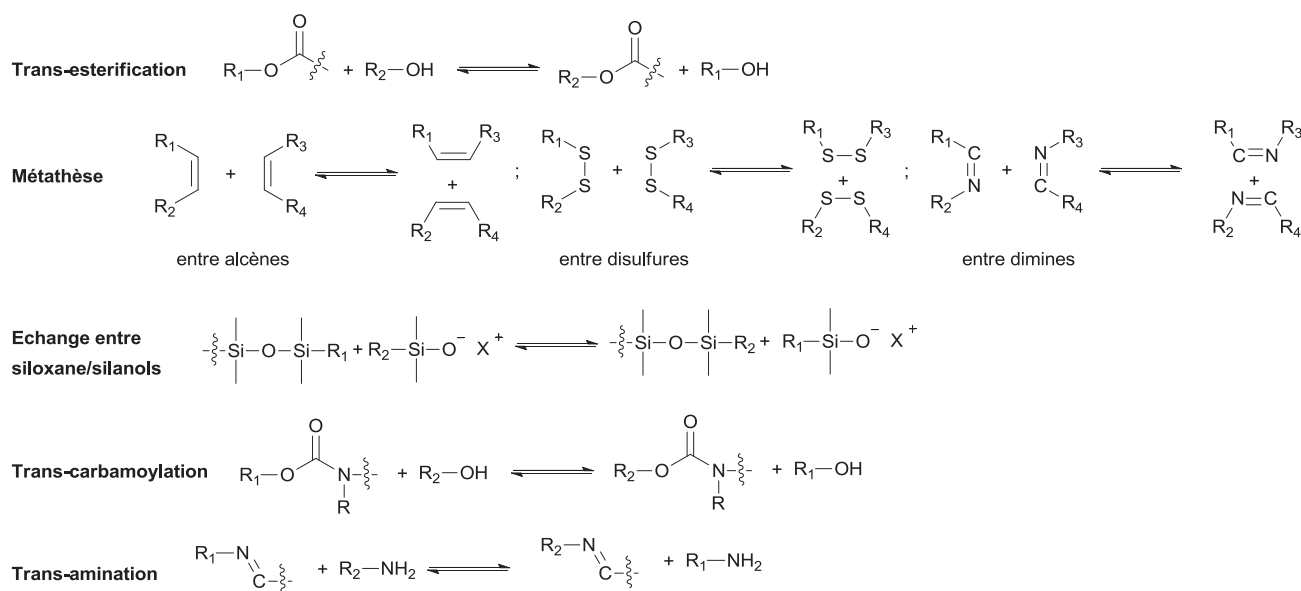


Schéma I.22. Réactions d'échange impliquées dans l'élaboration de réseaux dynamiques.⁶⁷

Parmi ces réactions d'échange, la trans-*N*-alkylation de poly(1,2,3-triazole)s a été adaptée par Drockenmuller pour la synthèse de réseaux dynamiques à base de TPILs selon un concept monotope en utilisant des agents alkylants difonctionnels. Il est à noter que par rapport à la gamme de vitrimères décrits dans la littérature, les réseaux réticulés à base de 1,2,3-triazolium présentent en plus un caractère fonctionnel de conduction ionique.^{42,68,75,78}

En suivant cette façon de faire, des réseaux TPILs ont été élaborés en une seule étape impliquant à la fois une poly-cycloaddition thermique en masse d'un monomère α -azoture- ω -alcyne **129** et une *N*-alkylation simultanée des poly(1,2,3-triazole)s générés in-situ à l'aide du 1,8-diiodooctane **130** utilisé en tant qu'agent alkylant. (**Schéma I.23**).⁶⁸

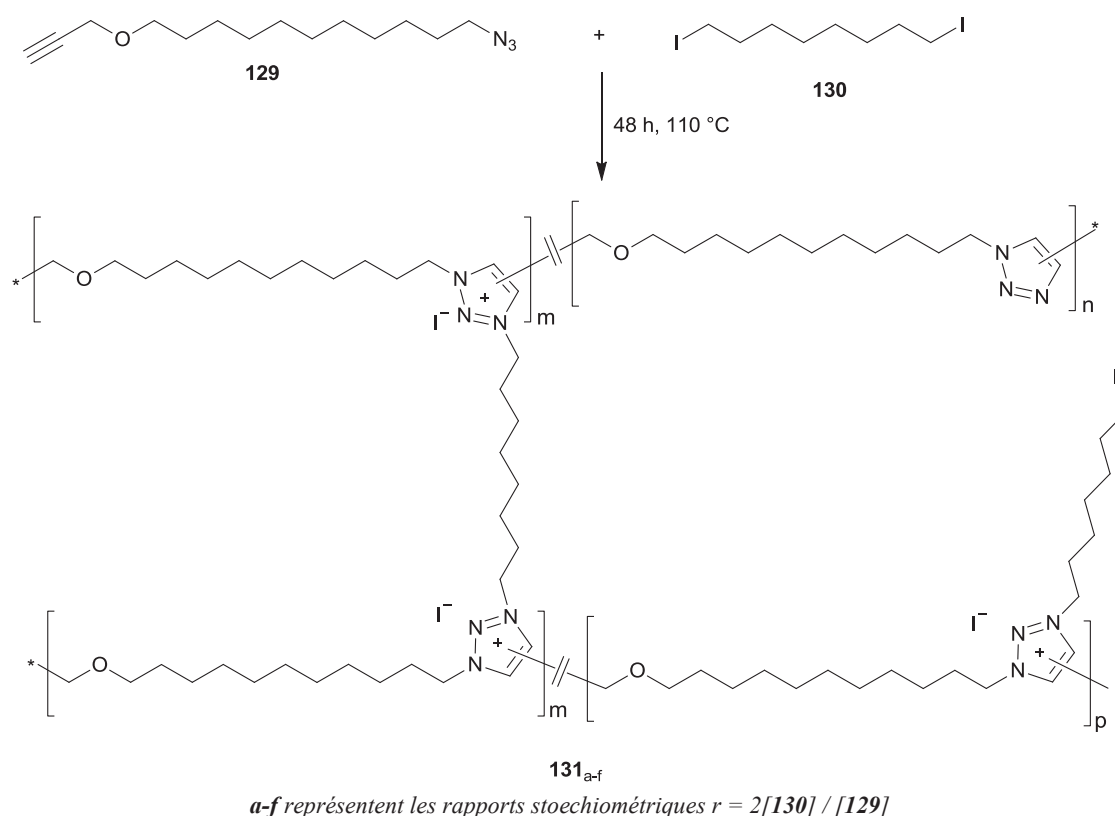


Schéma I.23. Réseaux ioniques TPILs à composition variable obtenus en une seule étape par polyaddition du monomère **129** et la réticulation simultanée du poly(1,2,3-triazole) résultant par l'agent N-alkylant bifonctionnel **130**.⁶⁸

L'agent alkylant est utilisé avec le monomère **129** selon des rapports stoechiométriques $r = 2[130] / [129] = 0,4; 0,7; 1; 1,4; 1,6; 2$. L'influence de ce rapport sur les propriétés thermo-mécaniques des réseaux TPILs **131_{a-f}** a été étudiée par DSC et DMA. (**Tableau I.3**)

Tableau I.3. Propriétés thermo-mécaniques des Réseaux TPILs **131_{a-f}**.

N°	r	T_g (°C) ^a	T_{d10} (°C) ^b	E' (MPa) ^c	T_α (°C) ^d	τ^* (s) ^e	E_a (KJ mol ⁻¹) ^f
131_a	0,4	0	263	9	14	8500	145
131_b	0,7	10	260	10	24	5000	156
131_c	1	23	255	15	26	4000	162
131_d	1,4	8	252	11	8	3400	153
131_e	1,6	-6	251	9	5	2200	148
131_f	2	-8	247	6	0	1800	148

^a: obtenu par DSC, ^b: obtenu par ATG, ^c: déterminé par DMA de la valeur du module au plateau caoutchoutique (à environ 80°C), ^d: température de transition α déterminée par DMA à la valeur du maximum de $\tan \delta$, ^e: temps de relaxation déterminé par les expériences de relaxation de contrainte, ^f: énergie d'activation de fluage déterminé par les expériences de fluage.

Les auteurs ont remarqué que pour $r \leq 1$, les valeurs de T_g et du module au plateau caoutchoutique (E') augmentent avec le rapport stoechiométrique ce qui témoigne de la croissance du taux de réticulation des réseaux : $T_g = 0, 10$ et 23°C et $E' = 9, 10$ et 15 MPa respectivement pour $r = 0,4$; $0,7$ et 1 . À l'inverse, pour des rapports $r > 1$, ces valeurs diminuent quand le rapport stoechiométrique continue à croître. Ceci témoigne du taux de réticulation et par conséquent de l'augmentation des fractions de chaînes pendantes fonctionnalisées et de l'agent alkylant n'ayant pas réagi. Le temps de relaxation de contrainte (τ^*) de ces réseaux est aussi influencé par le changement du rapport stoechiométrique (r). En effet, celui-ci diminue quand le ratio r augmente.

La même stratégie a été adoptée par Nulwala et al.⁴⁴ en mettant en jeu cette fois une polycycloaddition AA+BB de monomères bis-propargylés **132** avec des diazotures **133** tous les deux à base d'enchainement triméthylèneglycol régissant en masse en présence du 1,10-diiododécane **134** utilisé en tant qu'agent dialkylant à différents ratios (0,5; 1 et 2 éq par rapport aux monomères). Une réaction d'échange anionique par LiTFSI suivie d'une immersion dans un mélange eau/méthanol permet l'obtention des réseaux TPILs à contre anions TFSI[⊖] **136_{a-c}** (Schéma I.24)

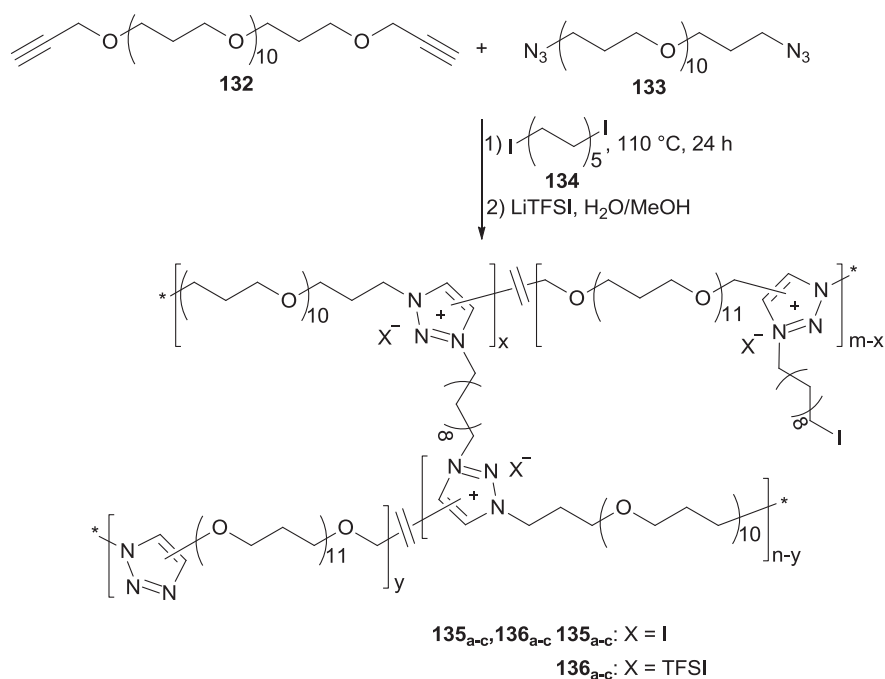


Schéma I.24. Réseaux dynamiques TPIL à base de triméthylèneglycol préparés selon l'approche (AA + BB) en présence d'un agent di-alkylant.⁴⁴

L'analyse par DSC des réseaux obtenus a révélé qu'ils sont tous de caractère amorphe et flexible avec des T_g variant de -64 à -60 °C. Les températures correspondant à une perte de 5% en masse (T_{d5}) déterminées par ATG montrent l'influence de la nature chimique du contre anion sur la stabilité thermiques des réseaux. Par rapport aux réseaux décrits précédemment, les réseaux **136a-c** ayant des contre-anions TFSI[⊖] présentent des T_{d5} supérieures à celles des réseaux **135a-c** possédant des contre-anions iodures. (Tableau I.4)

Les performances en séparation gazeuse de CO₂ des membranes **135a-c** et **136b** ont été évaluées à température ambiante en utilisant un système de perméation de gaz isochorique. Ils présentent des valeurs de perméation au CO₂ dans l'intervalle de 59–110 Barrer et une sélectivité de CO₂/N₂ de l'ordre de 19 à 49 ce qui les placent comme d'excellents candidats pour la séparation du CO₂. De plus ces membranes sont douées de conductivité ionique allant jusqu'à 10⁻⁶ S/cm dans des conditions anhydres à 30 °C.

Tableau I.4. Propriétés physico-chimiques des réseaux TPILs **135a-c** et **136a-c**

N°	129:130:131 Ratio	T_g (°C) ^a	T_{d5} (°C) ^b	Déformation à la rupture (%) ^c	Module de Young (MPa) ^c	σ_{DC} (S/cm) ^d	Perméabilité au CO ₂ (Barrer) ^e	Selectivité CO ₂ /N ₂ ^e
135a	1:1:0,5	-64	233	76 ± 28	2,6 ± 0,5	3,6 x 10 ⁻⁷	113,2	18,9
135b	1:1:1	-63	222	53 ± 17	4,2 ± 0,2	3,0 x 10 ⁻⁷	86,0	40,9
135c	1:1:2	-65	207	69 ± 23	1,5 ± 0,2	1,1 x 10 ⁻⁶	96,5	36,4
136a	1:1:0,5	-61	324	–	–	–	–	–
136b	1:1:1	-60	313	–	–	3,9 x 10 ⁻⁶	59,2	47,6
136c	1:1:2	-62	266	–	–	–	–	–

^a: obtenu par DSC, ^b: obtenu par ATG, ^c: déterminé par des essais de traction, ^d: obtenu par BDS, ^e: déterminé à l'aide d'un système de perméation de gaz isochorique à température ambiante.

Cette façon de faire pour l'obtention de réseaux mettant en jeu des trans-*N*-alkylation a été appliquée aussi pour l'obtention d'un adhésif auto-réparant à partir d'un monomère dialcyne flexible **137** et un diazoture de structure rigide **138**. La polycycloaddition en masse à 150°C de ces précurseurs en présence du 1,6-dibromohexane **139** comme agent alkylant a permis l'obtention des réseaux TPILs **140**. (Schéma I.25).⁶⁹

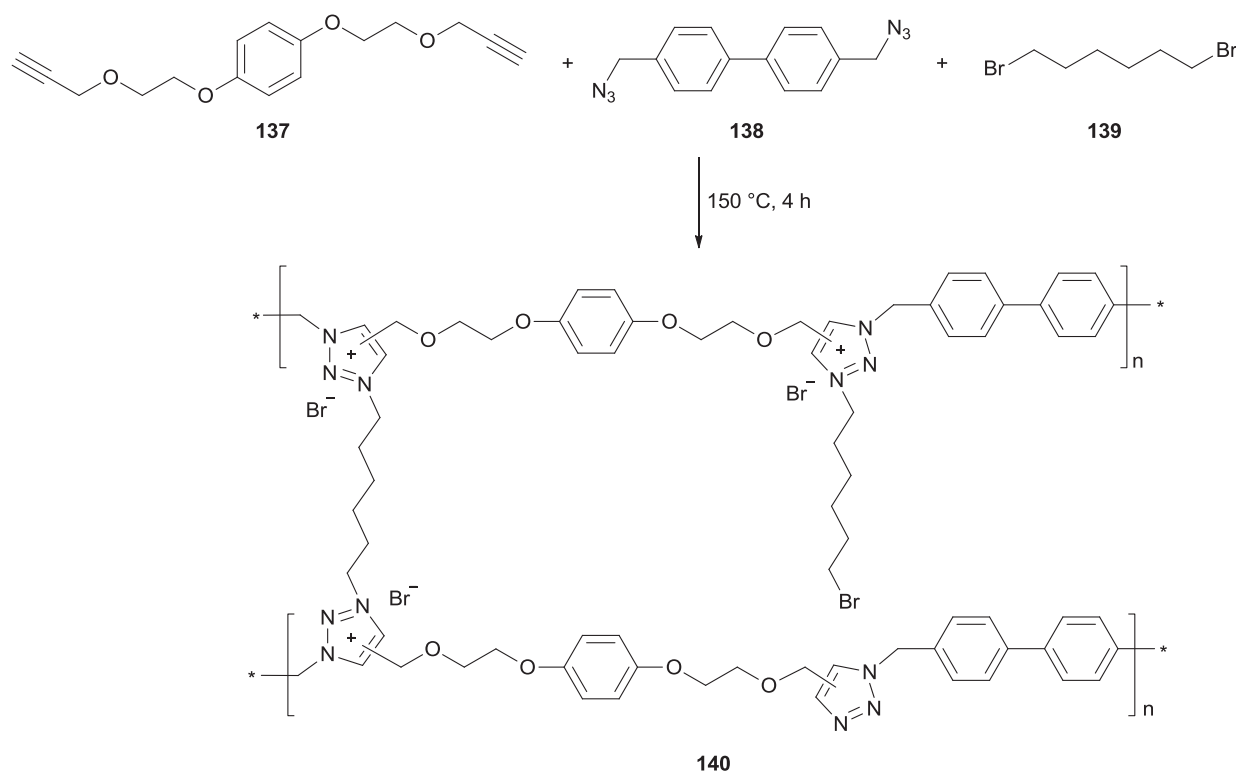


Schéma I.25. Préparation d'un adhésif auto-réparant sous forme de réseaux dynamiques mettant en jeu un dialcynes de structure flexible et un diazoture rigide.⁶⁹

L'alternance des enchainements éthers, flexibles du précurseur dialcynes avec la structure biphenyle rigide, issue du diazoture confère au réseau obtenu une résistance au cisaillement supérieure à 23,7 MPa. Cette valeur est largement plus élevée que celles des adhésifs auto-réparants rapportés jusque là ($\leq 7,5$ MPa).⁷⁰ Les joints adhésifs ayant subi une rupture plus de 20 fois, peuvent s'auto-réparer efficacement tout en gardant des résistances supérieures à 10 MPa.

En outre quand ce matériau est utilisé comme joint de scellage, il présente une excellente résistance à l'eau, à l'EtOH et au DMF ainsi qu'une longévité et une bonne résistance au fluage. Avec de telles propriétés, cet adhésif convient à de nombreuses applications où l'auto-réparation serait bénéfique (médicale, industrielles et militaires...).

Un réseau TPIL à base de perfluoropolyéther (PFPE) **144** a été récemment élaboré par Améduri et al. via une polycyloaddition thermique et une trans-*N*-alkylation simultanée entre le PFPE fonctionnalisé alcyne **141** et le PFPE fonctionnalisé azoture **142** en présence du 1,12-diiodo-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadécafluorododécane **143** comme agent alkylant (**Schéma IV.26**).⁷¹

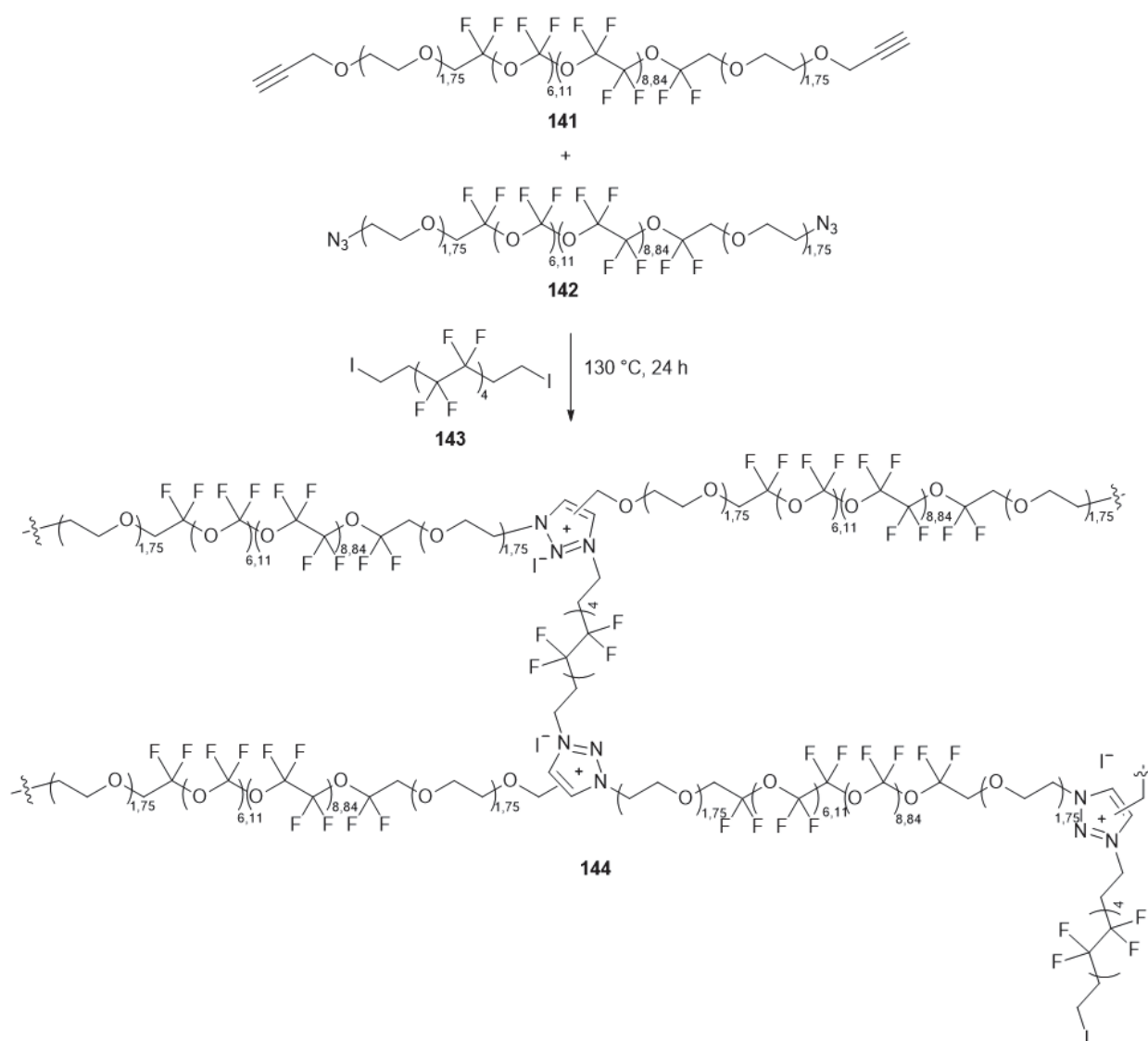


Schéma I.26. Préparation du réseau TPIL à base de PFPE.⁷¹

Le réseau obtenu possède une $T_{d5} = 275^{\circ}\text{C}$ plus élevée que celle du réseau TPIL à base de polyéther ($T_{d5} = 222^{\circ}\text{C}$)⁴⁴ et dans le même intervalle de valeurs de celles du vitrimère à base de PFPE ($T_{d5} = 280\text{--}290^{\circ}\text{C}$)⁷². Ceci est attribué aux liaisons carbone-fluor de fortes énergies. Les analyses par DSC et DMA ont montré que le réseau **144** présente deux températures de transitions vitreuses : Une première T_g au voisinage de -100°C spécifique des segments PFPE flexibles. Cette valeur est souvent relevée dans les réseaux à base de PFPE⁷²⁻⁷⁴ et une deuxième T_g se situant à une valeur supérieure à -70°C (DSC: -78°C ; DMA: -66°C) attribuable aux liaisons hydrogène intermoléculaires des groupes triazoles.⁷³ Trois réseaux de ce type ont été préparés en faisant varier à chaque fois le rapport stoechiométrique des monomères **141**, **142** et l'agent alkylant **143** ($r = 0,5$; 1 ; 2). Les auteurs ont noté qu'une augmentation de ce ratio entraîne la diminution de la stabilité thermique et la conductivité ionique. Ces résultats ont montré que le réseau préparé avec un rapport $r = 0,5$ est le plus stable thermiquement. Il possède une $T_{d5} = 293^{\circ}\text{C}$ sous azote et une conductivité ionique égale à $1,1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ à 27°C .

Dans un travail publié récemment, Montarnal et Drockenmuller ont présenté une discussion détaillée des propriétés rhéologiques des principaux types de réseaux dynamiques comme les vitrimères et les réseaux dissociatifs. La méthodologie adoptée dans ce travail montre l'importance de l'évolution de la température à la fois sur les temps de relaxation et la densité de réticulation de ces réseaux et la compréhension de leurs comportements rhéologiques globaux. La trans-*N*-alkylation en tant que réaction d'échange dissociatif dynamique a été particulièrement étudiée à l'aide d'un réseau covalent adaptable (CAN) à base de 1,2,3-triazolium **147**, ainsi que sa caractérisation rhéologique. Ce dernier a été obtenu par une réaction entre le copolymère PS-iodure de polystyrène **145** et le copolymère à base de 1,2,3-triazole **146** à 120 °C sous vide mettant en jeu une trans-3*N*-alkylation ayant lieu entre les noyaux 1,2,3-triazoles attachés en tant que groupes pendants au copolymère **146** et les groupes -CH₂I du copolymère **145** (Schéma I.27).⁷⁵

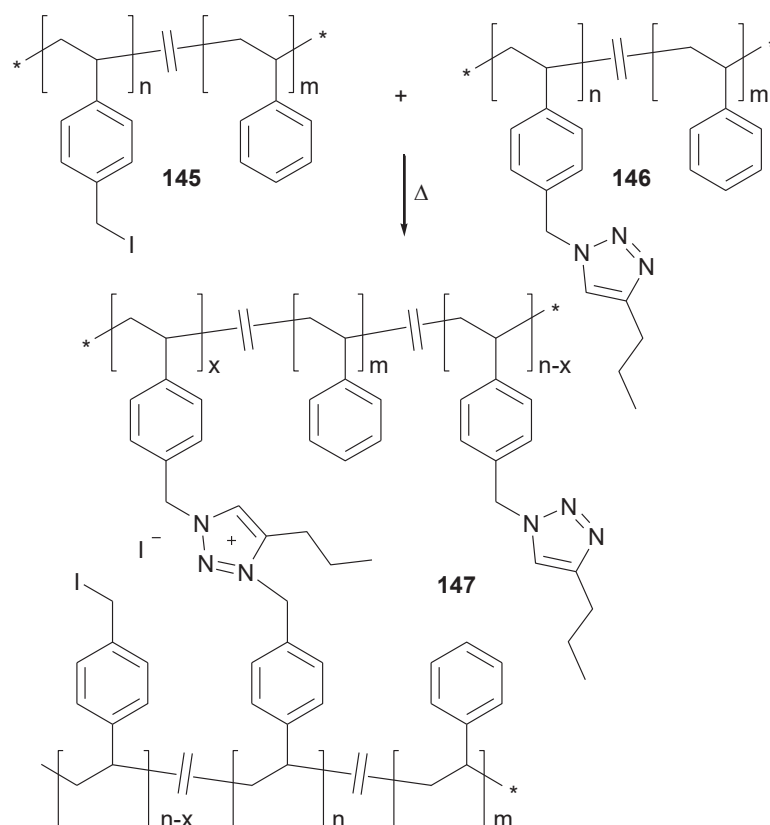


Schéma I.27. Synthèse de Réseau TPIL dynamique à base de polystyrène.⁷⁵

Le réseau **147** présente une T_g de l'ordre de 104 °C plus élevée que celle de ses précurseurs **145** et **146** ($T_g = 93$ et 83 °C, respectivement) ce qui est dû à la formation des liaisons covalentes de réticulation des groupes 1,2,3-triazoliums s'établissant entre les groupes pendants 1,2,3-triazole et l'iodure de benzyle. La température $T_{d10} = 320$ °C se trouve intermédiairement entre les valeurs de ses précurseurs **145** et **146** ($T_{d10} = 270$ et 355 °C, respectivement) et bien au-dessus des

températures utilisées pour la réticulation et la caractérisation thermomécanique des matériaux vitrimères.

Le compactage d'un mélange de **145** et **146** à température ambiante donne des échantillons fragiles et opaques avec une faible cohésion. Néanmoins, alors que les précurseurs linéaires de PS **145** et **146** se transforment rapidement en liquides visqueux à plus de 100 °C, le réseau **147** du 1,2,3-triazolium ne présente aucun écoulement après plusieurs heures à 130 °C, démontrant ainsi comme prévu la formation du réseau 1,2,3-triazolium avec une cinétique lente d'échange à cette température. À 160°C, l'échantillon compacté se transforme en disque transparent résistant démontrant ainsi une viscosité faible. (**Figure I.9**).

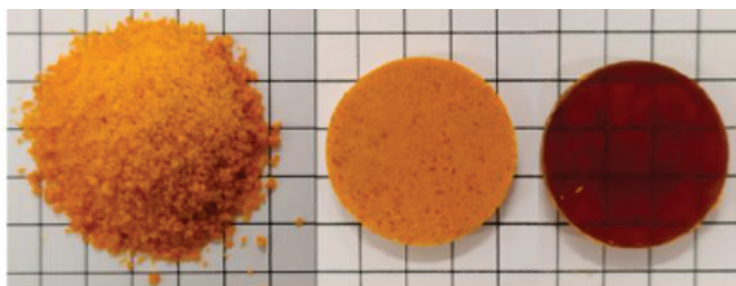


Figure I.9. TPIL **147** avant (à gauche) et après compactage à température ambiante (au milieu), après compactage à 160 °C pendant 15 min (à droite).

Une étude comparative des propriétés rhéologiques entre le réseau TPIL **147** et le réseau TPIL aliphatique **131** décrit précédemment⁶⁸ a été effectuée afin de mettre en évidence une comparaison adéquate entre les vitrimères et les réseaux dissociatifs. Le réseau TPIL **147**, montre la présence de plateaux caoutchoutiques qui couvrent plusieurs fréquences, ainsi que la diminution des modules de 600 kPa à 125 °C à 40 kPa à 165 °C, ce qui permet de confirmer son comportement typique de réseau dissociatif et l'absence de transition sol-gel. En revanche, le réseau TPIL aliphatique **131** présente une légère variation au niveau du module de conservation avec la température (de 1,9 MPa à 120 °C à 2,4 MPa à 160 °C). Cette variation est corrélée avec la densité de réticulation constante typique des vitrimères dans cette gamme de température.

Par ailleurs, afin d'étudier l'influence du contre anion et la densité de réticulation sur les propriétés thermo-mécaniques et de conductivité de réseaux polyesters TPILs, Miller et al. ont conçu une série de réseaux **158-166** par polymérisation par addition de Michael en utilisant des monomères donneurs de Michael multifonctionnels (di-acétoacétate renfermant le 1,2,3-triazolium **148-156**) avec un accepteur de Michael multifonctionnel, le dicrylate de butane-1,4-diol **157** dans des conditions de catalyse basique en présence de DBU. (**Schéma I.28**).^{76,77} Sachant que chaque groupe acétoacétate peut réagir avec deux groupes acrylates, l'emploi d'un excès de

diacrylate conduit à une réticulation à travers des liaisons covalentes et par conséquent à la formation d'un réseau. Dans ce travail, la variation de la densité de réticulation par l'emploi de différents ratios de monomères (diacrylate / acétoacétate) ainsi que l'effet de la nature du contre ion ($\text{Br}^\ominus$, $\text{NO}_3^\ominus$, $\text{BF}_4^\ominus$, $\text{OTf}^\ominus$ et $\text{NTf}_2^\ominus$), ont été conduits afin d'élucider les relations entre la structure des réseaux et leur comportement thermique, mécanique et leur conductivité ionique.

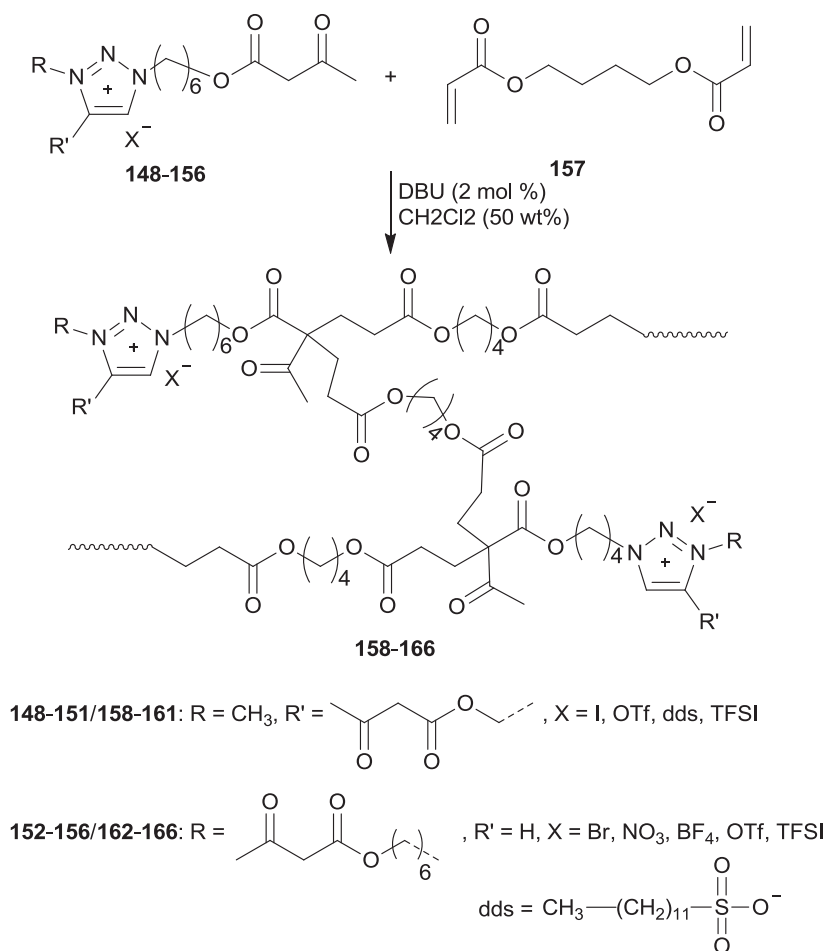


Schéma I.28. Synthèse de réseaux 1,2,3-triazolium à base de polyester.^{76,77}

Au cours de ce travail, il a été montré qu'une augmentation de la concentration du monomère diacrylate diminue le pourcentage de gonflement en raison de l'augmentation de la réticulation covalente et par conséquent de la diminution du volume libre au sein du réseau.

Les analyses par DSC des réseaux obtenus montrent que l'augmentation de la taille du contre-ion associé aux groupes 1,2,3-triazolium conduit à une diminution de la T_g probablement en raison d'un effet plastifiant souvent observé dans les PILs avec des anions volumineux et hydrophobes.

D'autre part, la variation de la concentration du diacrylate et donc de la densité de réticulation engendre une augmentation de la T_g pour des réseaux renfermant le même contre-anion. La valeur

de T_g la plus élevée de $-2,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ est obtenue avec un rapport acrylate / acétoacétate de [1,8:1,0] et l'anion $\text{NTf}_2^{\ominus}$.

L'Analyse par ATG des polyesters TPIL avec différents contre-anions montre aussi que les valeurs de T_{d5} sont inversement reliées à la basicité de Lewis de ces anions. Autrement dit, la T_{d5} la plus élevée (318°C) correspond au réseau renfermant l'anion $\text{NTf}_2^{\ominus}$ et la plus faible à celui contenant le $\text{Br}^{\ominus}$. Cette tendance est déjà observée lors de l'étude de stabilité des monomères acétoacétates **152-156** associés aux mêmes anions. Toutefois, il convient de noter que les réseaux présentent globalement des stabilités thermiques plus élevées.

Les propriétés mécaniques des réseaux de polyester contenant les groupes 1,2,3-triazolium ont été déterminées par analyse mécanique dynamique (DMA). Les résultats montrent que les réseaux renfermant les différents anions présentent des modules de plateaux caoutchoutiques (E') comparables au-dessus de la T_g . La variation du rapport diacrylate/acétoacétate a révélé un résultat prévisible en ce qui concerne les propriétés mécaniques, dans le sens où une augmentation de la concentration en monomère diacrylate conduit à une augmentation de la densité de réticulation, et par conséquent à une augmentation du module du plateau caoutchoutique E' et une augmentation de la T_g . Quant à la conductivité ionique, il a été montré qu'en dépit de leur structure réticulée, les réseaux TPIL préparés possèdent des conductivités satisfaisantes de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} S/cm à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, comparables à la plupart des PILs décrits dans la littérature. Cette conductivité ionique est en relation avec la fluidité du polymère, en particulier à basse température.

Un autre type de réseau époxyamine à base de groupes 1,2,3-triazolium a été mis au point par Drockenmuller et al. à partir d'un monomère bis-époxyde renfermant le triazolium **167** avec une diamine à enchainement polypropylèneglycol **168**. (Schéma I.29).⁴²

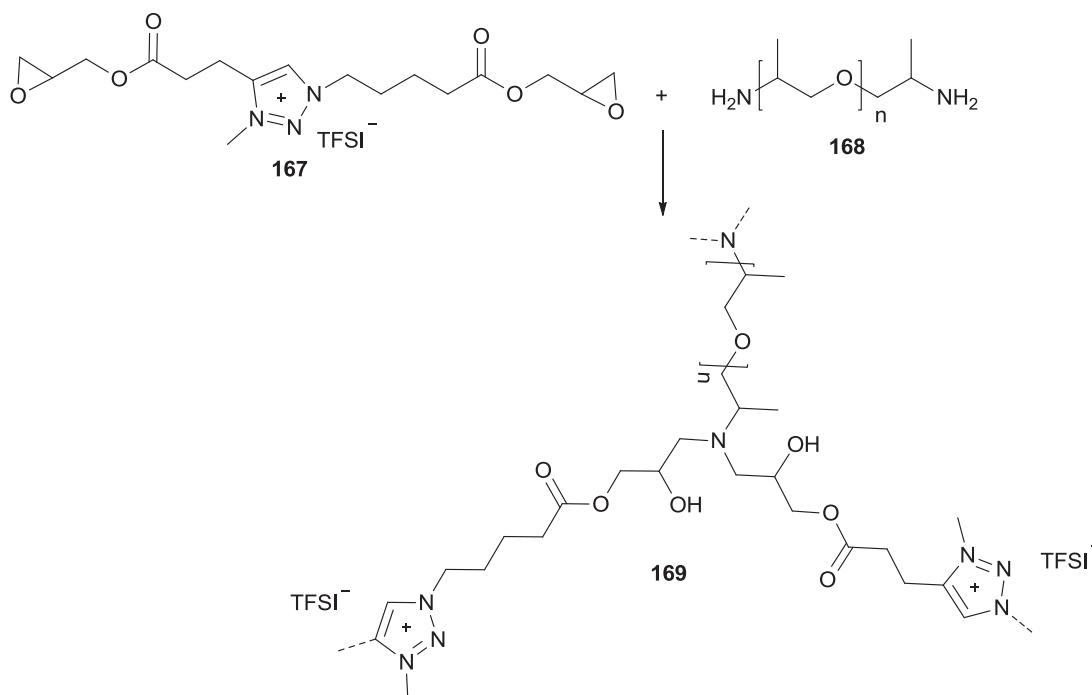


Schéma I.29. Préparation de réseau époxy-amine à base de 1,2,3-triazolium.⁴²

Le suivi cinétique de réticulation du réseau a été réalisé par IRTF alors que la détermination des propriétés physiques, mécaniques et de conductivité ionique a été conduite par des essais de gonflement, DSC, ATG, DMA et par BDS. Cete étude a montré que la cinétique de réticulation et les propriétés thermomécaniques de ce système sont similaires à celles des réseaux époxy-amines conventionnels à base de diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA). Ce réseau présente une faible température de transition vitreuse ($T_g = -44^\circ\text{C}$) ce qui lui fournit un aspect caoutchoutique. Sa conductivité ionique dans des conditions anhydres à 30°C atteint une valeur assez élevée de $2 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ et qui pourrait être augmentée à $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ par l'ajout de 10 % en poids de LiTFSI. De plus, ce réseau présente un module du plateau caoutchoutique $E' = 0,50 \text{ MPa}$ inférieur par rapport à celui du réseau époxy-amine à base de DGEBA ($E' = 3,20 \text{ MPa}$) ce qui témoigne d'une densité de réticulation faible.

Plus récemment, la même équipe a préparé dans le même cadre un réseau époxy via une polymérisation cationique par ouverture de cycle d'un liquide ionique (diépoxy à base de 1,2,3-triazolium) **169** en présence de trifluoroborate de benzylamine **170** comme amorceur (Schéma I.30).⁷⁸

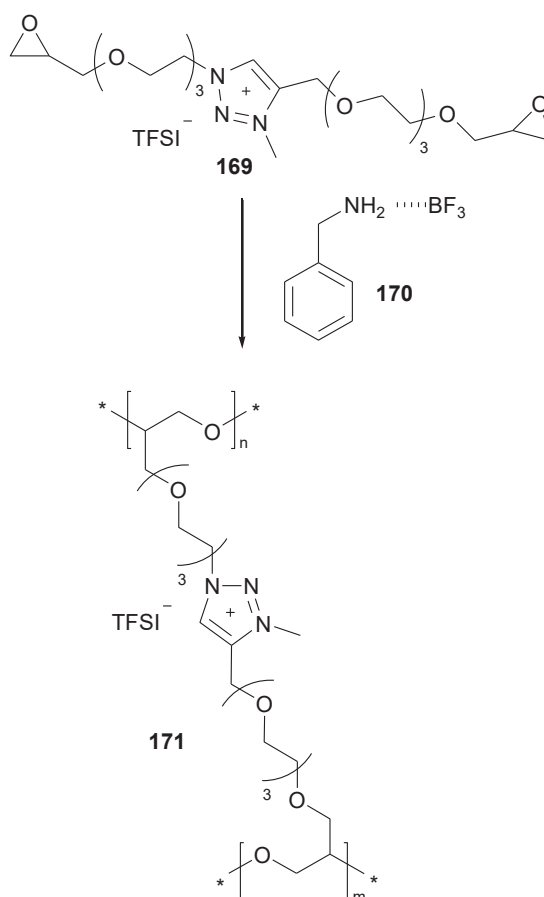


Schéma I.30. Synthèse du réseau Epoxy par polymérisation cationique par ouverture de cycle.⁷⁸

Le liquide ionique **169** a été synthétisé en deux étapes : une réaction de CuAAC entre des époxydes fonctionnalisés alcyne et azoture, suivie d'une *N*-alkylation du groupe 1,2,3-triazole central par le TFSI.

Le réseau époxy **171** obtenu présente une bonne stabilité thermique avec une valeur de $T_{d10} = 305$ °C proche de celles des TPILs à contre anion TFSI[⊖] précédemment rapportés,² et presque égale à celle du réseau époxy-amine précédemment décrit ($T_{d10} = 308$ °C)⁴². Il présente un caractère amorphe avec une faible T_g de l'ordre de -32 °C. En comparant le réseau époxy chargé **171** et son analogue neutre à base de poly(éthylène glycol) diglycidyl éther, les auteurs ont remarqué que le réseau chargé **171** présente un taux de gonflement plus élevé (9 et 2,7, respectivement) et un module de conservation à l'état caoutchoutique inférieur au réseau neutre ($E' = 0,12$ et $0,75$ MPa à 100 °C, respectivement). Ce qui indique que le réseau chargé **171** est moins bien réticulé que le réseau époxy neutre. La détermination de la conductivité ionique à 30 °C en conditions anhydre de **171** a montré que celle-ci est plus élevée que celle de réseau neutre ($\sigma_{DC} = 1,3 \times 10^{-6}$ S cm⁻¹ et $4,6 \times 10^{-7}$ S cm⁻¹, respectivement) et qui se situe dans l'intervalle des

valeurs de réseaux TPILs reportés précédemment (σ_{DC} allant de $2,2 \times 10^{-11}$ à $1,0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$).^{2,41,65,74,79} Ceci peut être expliqué par la solubilité plus élevée et la mobilité du contre anion TFSI.

Un autre travail intéressant publié en 2017 rapporte la préparation d'un polyuréthane utilisable en tant que membrane de pansement antimicrobien. Ce matériau se présentant sous forme de réseau a été mis au point à partir d'un mélange d'huile de ricin et d'un nouveau polyol à base d'huile de soja contenant des groupes 1,2,3-triazolium.

La stratégie adoptée pour aboutir à ce matériau implique plusieurs étapes. La première consiste à réagir l'huile de soja époxydée avec l'azoture de sodium pour conduire au polyol à base d'huile de soja fonctionnalisé par des azotures **172**. Le couplage CuAAC de ce dernier par l'alcool propargylique suivi de la *N*-méthylation des 1,2,3-triazoles neutres formés par l'iodométhane donne un deuxième polyol **173** renfermant cette fois des groupes d'iodure de 1,2,3-triazolium. La formation du réseau **176** constituant la troisième étape se fait à travers la réaction du polyol **173** avec l'huile de ricin **174** utilisé à des proportions massiques différentes en présence du diisocyanate **175** agissant comme réticulant et en gardant dans tous ces mélanges le rapport des fonctions $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1/1$ (Schéma I.31).⁸⁰

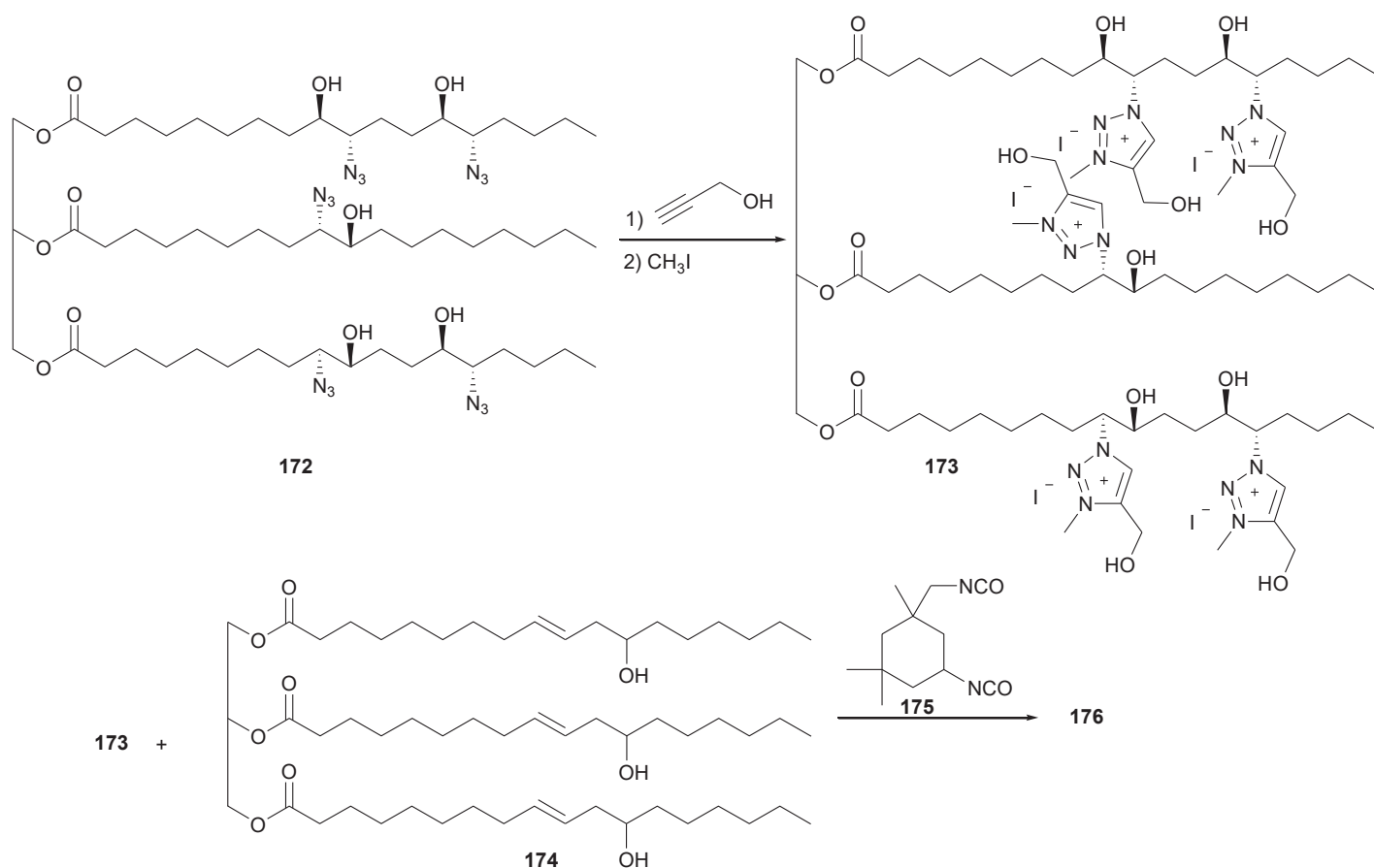


Schéma I.31. Synthèse de réseaux polyuréthanes à base de 1,2,3-triazolium biologiquement actifs.⁸⁰

L'évaluation des propriétés thermomécaniques des réseaux obtenus montre que le réseau **176a** obtenu à partir de l'huile de ricin **174** uniquement possède une structure monophasée avec une $T_g = -17\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un module de conservation faible à l'état vitreux $E' = 0,67 \times 10^{-3}\text{ MPa}$.

Le réseau **176b** préparé uniquement à partir du polyol **173**, présente aussi une structure monophasée avec une $T_g = -102\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un module de conservation élevé à l'état vitreux $E' = 1,42 \times 10^{-3}\text{ MPa}$. Cette augmentation de T_g qui est due à la forte réactivité des groupes hydroxyles primaires dans la structure de **173** par rapport aux groupes hydroxyles secondaires dans la structure de **174** a conduit à une forte densité de réticulation de réseau **176b**. Le réseau **176c**, obtenu à partir d'un mélange équimolaire de **173** et **174**, présente une structure biphasée avec deux T_g de 37 et 102°C attribuées chacune à la transition vitreuse des segments souples composés d'ester gras de **174** et **173** respectivement. Ceci témoigne de la non miscibilité de **173**, à caractère apolaire, dans **174** contenant les sels d'ammonium quaternaire. L'augmentation de la quantité de **173** dans la formulation permet au réseau **176d** d'avoir aussi une structure biphasée mais avec une augmentation de T_g des segments souples composés des ester gras de **174**.

En raison de la faible densité de réticulation ainsi que la légère attraction intramoléculaire des segments de chaîne, le réseau **176a** montre un comportement typique d'un élastomère avec une faible résistance à la traction dû à sa faible hydrophilicité. En revanche, une résistance à la traction élevée est obtenue avec les réseaux **176c** et **176d** (5,33 et 18,31 MPa, respectivement) qu'est comparable à celle de peau (2,5-16 MPa). Enfin et en raison de la présence de structures 1,2,3-triazolium, ces réseaux ont montré une activité antimicrobienne efficace contre différentes tâches bactériennes et fongiques.

Un autre travail cité dans la littérature rapporte l'élaboration de gels polymères redox conducteurs ioniques à base de radicaux nitroxyde. Ce type de réseau constitue une classe prometteuse de matériaux utilisables dans des batteries désignées par les "batteries à radicaux organiques". Afin d'obtenir des électrodes à charge rapide, et une puissance élevée, une excellente conductivité ionique est requise à l'intérieure de l'électrode pour permettre une diffusion facile des ions et des réactions redox rapides. Pour ce faire, Gohy et al ont développé des poly(2,2,6,6-tétraméthylpiperidinyloxy-4-yl méthacrylate) réticulés à base de 1,2,3-triazolium à activité redox.⁸¹ Dans une première étape il a été nécessaire de synthétiser l'agent de réticulation, un diméthacrylate renfermant un groupe 1,2,3-triazole 1,4-disubstitué. Sa préparation est réalisée par couplage CuAAC du méthacrylate de 3-azidopropyle avec le méthacrylate de propargyle. Dans la suite du travail, ce réticulant diméthacrylate a été utilisé soit à l'état neutre ou sous forme de sel où le groupe 1,2,3-triazolium est associé soit à des iodures (**178**) soit aux anions TFSI⁻ (**179**).

(Schéma I.32) La polymérisation radicalaire du méthacrylate de 2,2,6,6-tétraméthyl piperidinyloxy-4-yle en présence d'AIBN et du réticulant neutre, **178** ou **179** utilisés à différentes proportions a permis l'obtention des réseaux réticulés. Ces derniers sont traités à leur tour par un mélange $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ afin de convertir les amines secondaires en nitroxyde et obtenir enfin des réseaux à base de radicaux nitroxyde renfermant soit des groupes 1,2,3-triazoles neutres (réseau utilisé à titre de comparaison) soit les réseaux **180** et **181**. Quant au réseau **182**, il a été obtenu à partir de l'échange anionique effectué sur le **181** avec LiPF_6 .⁸¹

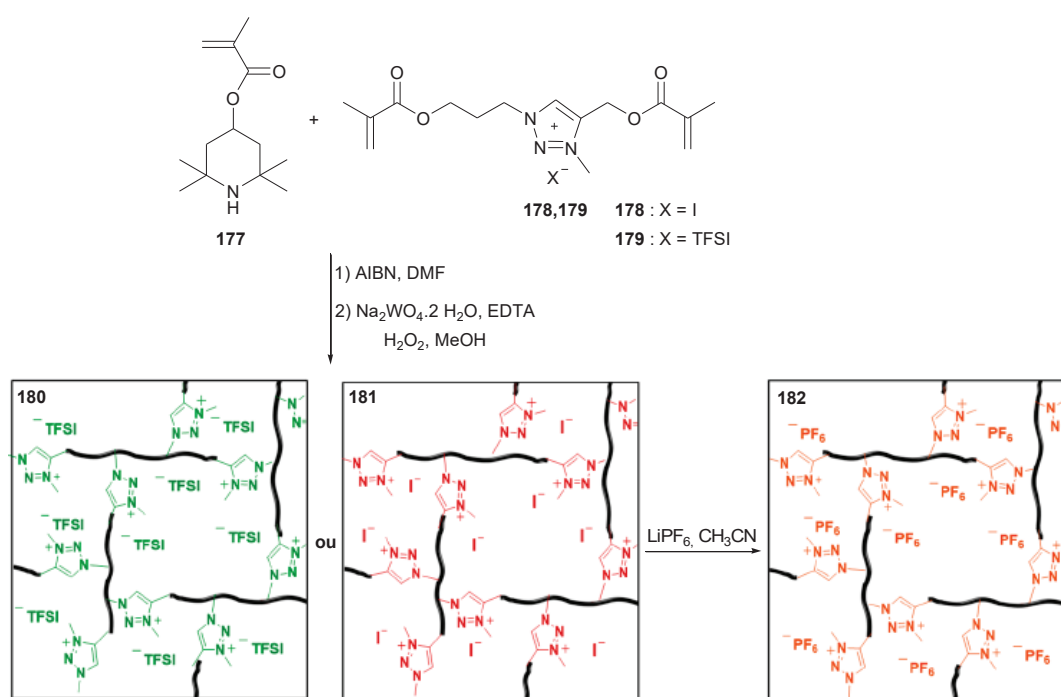


Schéma I.32. Gels de polymères actifs redox conducteurs ioniques à base de radicaux nitroxyde stables renfermant des 1,2,3-triazoliums.⁸¹

Les effets de la nature des contre anions associés au groupe 1,2,3-triazoliums ainsi que la densité de réticulation de ces réseaux sous forme de gels ont été étudiés. Il a été montré d'abord lorsque les nœuds de réticulation triazole neutres sont remplacés par des nœuds triazoliums chargés, la conductivité augmente. La présence de contre-anions associés aux groupes triazoliums confère à ces réseaux une conductivité ionique, en plus de la conductivité électrique. De plus, la conductivité ionique augmente avec la taille du contre anion [$\sigma_{\text{DC180}(\text{TFSI})} (3,2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}) > \sigma_{\text{DC182}(\text{PF}_6)} (1,7 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}) > \sigma_{\text{DC181}(\text{I}^-)} (7,4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1})$]. Ceci est conforme avec ce qu'il a été souvent rapporté, les anions volumineux génèrent une délocalisation de charge importante améliorant ainsi leur dissociation des triazoliums ce qui augmente leur mobilité. Il a été noté aussi

que la conductivité ionique augmente avec la diminution de la densité de réticulation pour les réseaux **180** et **182**. En revanche, celle du réseau **181**, elle augmente avec la densité de réticulation (e.g, σ_{DC181} (9 mol % de l'agent réticulant) > σ_{DC181} (2,4 mol % de l'agent réticulant) > σ_{DC181} (0,6 mol % de l'agent réticulant)). Enfin il a été montré aussi que le transfert des ions lithiums se fait nettement mieux dans des réseaux à base de triazolium chargés avec des sels de lithium qu'avec des réseaux à base de triazoles neutres. Ceci leur la voie d'être utilisé comme des matériaux cathodiques avec un chargement et déchargement rapide.

Xie et al. ont récemment développé des copolymères réticulés à base de polyacétylène contenant des groupes 1,2,3-triazoliums hyperbranchés préparés par copolymérisation par métathèse du monomère 1,6-héptadiyne substitué par des motifs 1,2,3-triazoliums ramifiés **184** et du co-monomère trifonctionnel tris(4-*N,N*-dipropargylaniline)amine **183** en présence de Ru-III (Schéma I.33).⁸²

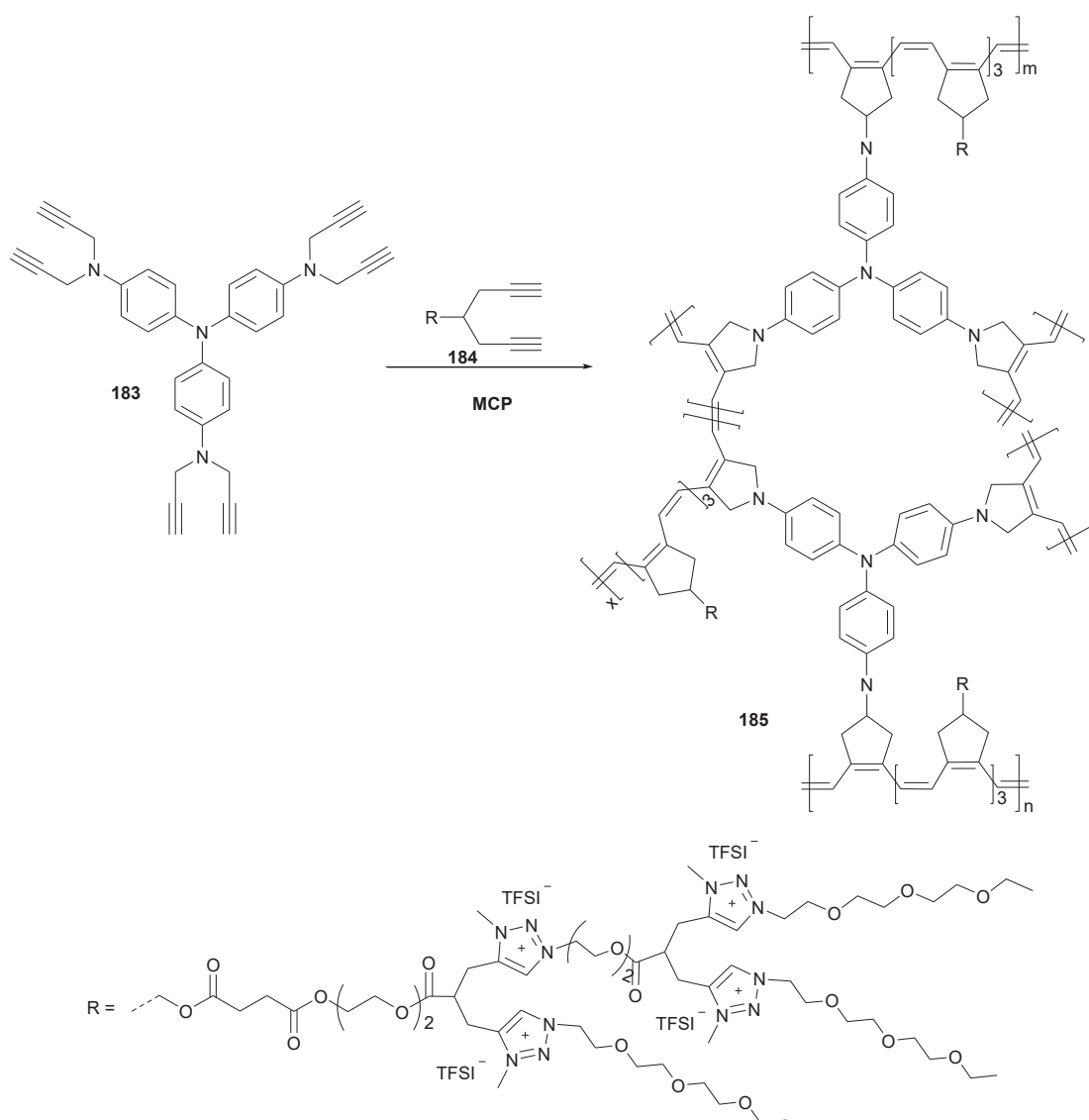


Schéma I.33. Synthèse de copolymère réticulé **185** par MCP.⁸²

Ces copolymères réticulés présentent des valeurs de conductivité ionique intrinsèque comprise entre $1,2 \times 10^{-5}$ et $2,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ à 30 °C et des valeurs de M_n variant de 23 à 52 kDa.

Les valeurs de conductivité ionique intrinsèque de ces copolymères peuvent atteindre $9,0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ après leur dopage par LiTFSI et des valeurs de 1×10^{-3} à $8,3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ lorsqu'ils sont dopés avec un mélange composé par du liquide ionique et LiTFSI. Par ailleurs, le polyélectrolyte composite du copolymère dopé par LiTFSI a montré une bonne stabilité électrochimique, une tension élevée de l'ordre de 5,2 V et un transport ionique de 0,39 par rapport à Li/Li^+ , indiquant que ce copolymère flexible et élastique possède des applications potentielles dans les dispositifs électroniques.

V. Conclusion

Au cours des dernières années, le domaine des polyélectrolytes s'est élargi par l'introduction des PILs qui associent les caractéristiques intéressantes des liquides ioniques à celles des matériaux polymères. Les PILs à base de 1,2,3-triazoliums (TPILs) qui ont connu depuis quelques années un grand intérêt par la communauté des chercheurs, constitue une nouvelle famille dont les propriétés se sont avérées compétitives voire meilleures dans certains cas à celles des PILs mis au point jusqu'à présent. Les stratégies de leur obtention mettent en jeu des processus de polymérisation souvent contrôlés et associés pour la plupart d'entre eux à la CuAAC, la *N*-alkylation des triazoles formés puis à un échange ionique permettant de substituer les contre-anions issus des agents alkylants et associés aux groupes 1,2,3-triazoliums par d'autres pouvant améliorer à la fois la stabilité électrochimique et la conductivité ionique. Tous ces processus souvent quantitatifs, efficaces et relativement aisés ont fait le "succès" de cette nouvelle gamme de TPILs.

Dans cette étude bibliographique, nous avons présenté les principaux travaux décrits durant les cinq dernières années qui rapportent les avancées réalisées dans le domaine des TPILs à partir de nombreux exemples d'architectures en détaillant leurs démarches synthétiques et leurs relations structures-propriétés (physico-chimiques, mécaniques et électrochimiques) ainsi que leurs domaines d'applications. À travers ces exemples, nous pouvons noter qu'il existe encore plusieurs pistes à explorer en ce qui concerne les types de précurseurs et leurs techniques de polymérisation pour aboutir à de nouvelles architectures TPILs (ionènes, copolymères statistiques, séquencés, en étoile, branchés, sous formes de gels ou de réseaux). Toutefois, il reste encore de nombreux défis à relever quant à leur élaboration. La plupart des stratégies décrites impliquent une succession d'étapes : polymérisation, couplage CuAAC, *N*-alkylation, métathèse ionique et purification. Afin

que ces matériaux trouvent leur place dans l'industrie des polyélectrolytes, il serait judicieux d'envisager des procédés qui soient plus rapides et quantitatifs en s'appuyant par exemple sur l'efficacité de la *N*-alkylation (rendements de quaternisation quantitatifs) et sur le fait que cette réaction soit orthogonale (quaternisation possible avec conservation des fonctionnalités azoture ou alcyne). Par ailleurs, les traces du cuivre employé dans les couplages CuAAC peuvent être néfastes pour certaines applications. Il serait donc nécessaire de s'orienter plutôt vers des processus pouvant se faire sans catalyseur. Les réseaux dynamiques préparés par voie thermique décrits dans ce chapitre en sont un bon exemple.

Dans le but de développer de nouvelles structures, les travaux faisant l'objet de cette thèse s'articulent autour de l'élaboration de deux nouvelles classes de TPILs.

La première est à base d'enchaînement poly(1,2,3-triazolium imide)s obtenus par polyaddition CuAAC AA+BB de précurseurs α,ω -diazidotétraéthylène glycol et trois monomères bis-imide dipropargyle aromatiques suivie successivement d'une *N*-alkylation des poly (1,2,3-triazole imide) neutres avec l'iodométhane et d'un échange ionique avec le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de lithium.

Quant à la deuxième famille, elle concerne de nouveaux TPILs perfluorés obtenus de la même manière que les poly(1,2,3-triazolium imide)s à partir d'un précurseur perfluoroéther α,ω -dialcyne et le dodécyl-1,12-diazide ou le α,ω -diazidotétraéthylène glycol. Dans ce cas la *N*-alkylation des poly(1,2,3-triazole)s neutres a été effectués par le *N*-méthyl-bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.

Dans les deux cas, les corrélations structure - propriétés des poly (1,2,3-triazole)s neutres et poly(1,2,3-triazolium)s chargés sont discutées sur la base des résultats de différentes analyses physico-chimiques (RMN, DSC, ATG, SEC et mesures de solubilité). La détermination de la conductivité ionique des TPILs perfluorés a été réalisée par spectroscopie diélectrique à large bande.

VI. Références

- 1 Banerjee P, Anas M, Jana S, Mandal TK. Recent developments in stimuli-responsive poly(ionic liquid)s. *J Polym Res* 2020;27:177–199.
- 2 Obadia MM, Drockenmuller E. Poly(1,2,3-triazolium)s: a new class of functional polymer electrolytes. *Chem Commun* 2016;52:2433–2450.
- 3 Williams SR, Long TE. Recent advances in the synthesis and structure–property relationships of ammonium ionenes. *Prog Polymer Sci* 2009;34:762–782.
- 4 Chen L, Yu S, Kagami Y, Gong J, Osada Y. Surfactant Binding of Polycations Carrying Charges on the Chain Backbone: Cooperativity, Stoichiometry and Crystallinity. *Macromolecules* 1998;31:787–794.
- 5 Rembaum A, Baumgartner W, Eisenberg A. Aliphatic ionenes. *J Polym Sci Polym Lett Ed* 1968;6:159–71.
- 6 Salamone JC, Snider B. Quaternary ammonium polymers from 1,4-diaza [2.2.2] bicyclooctane. *J Polym Sci Part A-1: Polym Chem* 1970;8, 3495–3501.
- 7 Tornøe CW, Christensen C, Meldal M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J Org Chem* 2002;67:3057–3064.
- 8 Rostovtsev VV, Green LG, Fokin VV, Sharpless KB. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem Int Ed Engl* 2002;41:2596–2599.
- 9 Yacob Z, Liebscher J. In *Chemistry of 1,2,3-triazoles*, W. Dehaen, and V. A. Bakulev, Eds.; Springer International Publishing, Cham 2014;167–210.
- 10 Aizpurua JM, Fratila RM, Monasterio Z, Pérez-Esnaola N, Andreieff E, Irastorza A, Sagartzazu-Aizpurua M. Triazolium cations: from the “click” pool to multipurpose applications. *New Journal of Chemistry* 2014;38:474–480.
- 11 Mishra R, Mishra JS, Chaubey SA. Recent Advances on Triazolium Ionic Liquids: Synthesis and Applications. *Curr Org Chem* 2019;23:1239–1255.
- 12 Lahann J. *Click Chemistry for Biotechnology and Materials Science*. Wiley 2009; ISBN: 978-0-470-69970-6.
- 13 Arslan M, Tasdelen MA. Click Chemistry in Macromolecular Design: Complex Architectures from Functional Polymers. *Chemistry Africa* 2019;2:195–214.

- 14 Dimitrov-Raytchev P, Beghdadi S, Serghei A, Drockenmuller E. Main-chain 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquid)s issued from AB + AB click chemistry polyaddition. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2012;51:34–38.
- 15 Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, Leibler L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science* 2011;334:965–968.
- 16 Choi UH, Ye Y, de la Cruz D S, Liu W, Winey KI, Elabd YA, Runt J, Colby RH. Dielectric and Viscoelastic Responses of Imidazolium-Based Ionomers with Different Counterions and Side Chain Lengths. *Macromolecules* 2014;47:777–790.
- 17 Nakamura K, Fukao K. Dielectric relaxation behavior of polymerized ionic liquids with various charge densities. *Polym* 2013;54:3306–3313.
- 18 Sangoro JR, Iacob C, Agapov AL, Wang Y, Berdzinski S, Rexhausen H, Strehmel V, Friedrich C, Sokolov AP, Kremer F. Decoupling of ionic conductivity from structural dynamics in polymerized ionic liquids. *Soft Matter* 2014;10:3536–3540.
- 19 Choi UH, Mittal A, Price TL, Lee M, Gibson HW, Runt J, Colby RH. Molecular Volume Effects on the Dynamics of Polymerized Ionic Liquids and their Monomers. *Electrochim. Acta* 2015;175:55–61.
- 20 Frenzel F, Folikumah MY, Schulz M, Anton AM, Binder WH, Kremer F. Molecular Dynamics and Charge Transport in Polymeric Polyisobutylene-Based Ionic Liquids. *Macromolecules* 2016;49:2868–2875.
- 21 Cheng Sh, Wojnarowska Z, Malgorzata M, Flachard D, Drockenmuller E, Paulch M. Access to thermodynamic and viscoelastic properties of poly(ionic liquid)s using high-pressure conductivity measurements. *ACS Macro Lett* 2019;8:996–1001.
- 22 Cheng Sh, Malgorzata M, Wojnarowska Z, Holt AP, Roland CM, Drockenmuller E, Paulch M. Structurally-related scaling behavior in ionic systems. *J Phys Chem B* 2020;124:1240–1244.
- 23 Abdelhedi-Miladi I, Obadia MM, Allaoua I, Serghei A, Ben Romdhane H, Drockenmuller E. 1,2,3-Triazolium-Based Poly(ionic liquid)s Obtained Through Click Chemistry Polyaddition. *Macromol chem Phys* 2014;215:2229–2236.
- 24 Samet M, Kallel A, Kallel-Elloumi A, Drockenmuller A, Serghei A. Exchange process in the dielectric loss of molecular and macromolecular ionic conductors in the interfacial layers formed by electrode polymerization effects. *J Phys Chem B* 2019;123:8532–8542.
- 25 Obadia MM, Crépet A, Serghei A, Montarnal D, Drockenmuller E. Expanding the structural variety of poly(1,2,3-triazolium)s obtained by simultaneous 1,3-dipolar Huisgen polyaddition and N-alkylation. *Polym* 2015;79:309–315.

- 26 Puguan JMC, Botton LB, Kim H. Triazole-based ionene exhibiting tunable structure and ionic conductivity obtained via cycloaddition reaction: A new polyelectrolyte for electrochromic devices. *Sol Energ Mat Sol C* 2018;188:210–218.
- 27 Puguan JMC, Jadhav AR, Botton LB, Kim H. Fast-switching all-solid state electrochromic device having main-chain 1,2, 3-triazolium-based polyelectrolyte with extended oxyethylene spacer obtained via click chemistry. *Sol Energ Mat Sol C* 2018;179:409–416.
- 28 Puguan JMC, Kim H. A switchable single-molecule electrochromic device derived from a viologen-tethered triazolium-based poly(ionic liquid). *J Mater Chem A* 2019;7:21668–21673.
- 29 Shaplov AS, Ponkratov DO, Aubert PH, Lozinskaya EI, Plesse C, Vidal F, Vygodskii YS. A first truly all-solid state organic electrochromic device based on polymeric ionic liquids. *Chem. Commun* 2014;50:3191–3193.
- 30 Shaplov AS, Ponkratov DO, Aubert PH, Lozinskaya EI, Plesse C, Maziz A, Vlasov PS, Vidal F, Vygodskii YS. Truly solid state electrochromic devices constructed from polymeric ionic liquids as solid electrolytes and electrodes formulated by vapor phase polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene. *Polymer* 2014; 55:3385–3396.
- 31 Puguan JMC, Kim H. Ionene copolymer electrolyte obtained from cyclo-addition of di-alkyne and di-azide monomers for solid-state smart glass windows. *J of Ind Eng Chem* 2019;74:1–6.
- 32 Flachard D, Serghei A, Fumagalli M, Drockenmuller E. Main-chain poly(1,2,3-triazolium hydroxide)s obtained through AA+BB click polyaddition as anion exchange membranes. *Polym Int* 2018;68:1591–1598.
- 33 Jourdain A, Antoniuk I, Serghei A, Espuche E, Drockenmuller E. 1,2,3-Triazolium-based linear ionic polyurethanes. *Polym Chem* 2017;8:5148–5156.
- 34 Morozova SM, Shaplov AS, Lozinskaya EI, Mercerreyes D, Sardon H, Zulfiqar S, Suarez-Garcia and Vygodskii YS. Ionic polyurethanes as a new family of poly(ionic liquid)s for efficient CO₂ capture. *Macromolecules* 2017;50: 2814–2824.
- 35 Privalova EI, Karjalainen Z, Nurmi M, Maki-Arvela P, Eranen K, Tenhu H, Murzin DY, Mikkola JP. Imidazolium-Based Poly(ionic liquid)s as New Alternatives for CO₂ Capture. *Chem Su Chem* 2013;6:1500–1509.
- 36 Dani A, Corcella V, Magistris C, Santoro V, Yuan J, Bordiga. Click-based porous cationic polymers for enhanced carbon dioxide capture. *J Mater Chem A* 2017;5:372–383.

- 37 Kallel Elloumi A, Abdelhedi Miladi I, Serghei A, Taton D, Aissou K, Ben Romdhane H, Drockenmuller E. Partially biosourced poly(1,2,3-triazolium)-based iblock copolymers derived from levulinic acid. *Macromolecules* 2018;51:5820–5830.
- 38 Jourdain A, Serghei A, Drockenmuller E. Enhanced ionic conductivity of a 1,2,3-triazolium-based poly(siloxane ionic liquid) homopolymer. *ACS Macro Lett* 2016;5:11,1283–1286.
- 39 Zhang M, Guiver MD, Li Nanwen. 1,2,3-Triazolium-based poly(2,6-dimethyl phenylene oxide) copolymers as anion exchange membranes. *ACS Appl Mater Inter* 2016;8,4651–4660.
- 40 Liu L, He S, Zhang S, Ye L, Wan L, Tang J, Li Y, Huang F. Novolac-based poly(1,2,3-triazolium)s with good ionic conductivity and enhanced CO₂ permeation. *RSC Adv* 2018;8:8552–8557.
- 41 Obadia MM, Mudraboyina BP, Serghei A, Montarnal D, Drockenmuller E. Reprocessing and recycling of highly cross linked ion conducting networks through transalkylation exchanges of C-N bonds. *J Am Mater Soc* 2015;137:6078–6083.
- 42 Ly Nguyen TK, Obadia MM, Serghei A, Livi S, Duchet-Rumeau J, Drockenmuller E. 1,2,3-Triazolium-based epoxy amine networks: Ion conducting polymer electrolytes. *Macromol Rapid Commun* 2016;37:1168–1174.
- 43 Abdelhedi-Miladi I, Montarnal D, Obadia MM, Ben Romdhane H, Drockenmuller E. UV-Patterning of ion conducting negative tone photoresists using azide-functionalized poly(ionic liquid)s. *ACS Macro Lett* 2014;3:1187–1190.
- 44 Zhou X, Obadia MM, Venna SR, Roth EA, Serghei A, Luebke DR, Myers C, Chang Z, Enick R, Drockenmuller E, Nulwala HB. Highly cross-linked polymer-based 1,2,3-triazolium ion conducting membranes with enhance gas separation properties. *Eur Polym J* 2016;84:65–76.
- 45 Li H, Ren Q, Chen J, Zhang H, Wu J, Xie M. Triazolinedione-based Alder-ene modification of eucommia ulmoide gum to flexible polyelectrolyte and ion gel. *React Funct Polym* 2018;132:104–111.
- 46 Tan W, Zhang J, Luan F, Wei L, Li Q, Dong F, Guo Z. Synthesis, characterization, and antifungal evaluation of novel 1,2,3-triazolium-functionalized starch derivative. *Inter J of Biol Macromol* 2017;101,845–851.
- 47 Tan W, Li Q, Gao Z, Qiu S, Dong F, Guo Z. Design, synthesis of novel starch derivative bearing 1,2,3-triazolium and pyridinium and evaluation of its antifungal activity. *Carbohydr Polym* 2017;157:236–243.

- 48 Tan W, Li Q, Dong F, Qiu S, Zhang J, Guo Z. Novel 1,2,3-triazolium-functionalized starch derivatives: Synthesis, characterization, and evaluation of antifungal property. *Carbohydr Polym* 2017;160:163–71.
- 49 Li M, Xu Y, Liu T, Li Y, Ling Y, Tang H. Preparation and thermoresponsive properties of UCST-type polypeptide bearing p-tolyl pendants and 3-methyl-1,2,3-triazolium linkages in methanol or ethanol/water solvent mixtures. *Macromolecules* 2017;218:1700006–1700013.
- 50 Li M, Xiao J, Ge C, Ling Y, Tang, H. Preparation and thermoresponsive properties of UCST-type glycopolypeptide bearing mannose pendants and 3-methyl-1,2,3-triazolium linkages in ethanol or ethanol/water solvent mixtures. *Colloid Polym Sci* 2017;295:773–782.
- 51 Tan W, Li Q, Dong F, Zhang J, Luan F, Wei L, Guo Z. Novel cationic chitosan derivative bearing 1,2,3-triazolium and pyridinium: Synthesis, characterization, and antifungal property. *Carbohydr Polym* 2018;182:180–187.
- 52 Song Z, Mansbach RA, He H, Shih KC, Baumgartner R, Zheng N, Cheng J. Modulation of polypeptide conformation through donor–acceptor transformation of side-chain hydrogen bonding ligands. *Nat Commun* 2017;8:92–99.
- 53 Wu J, Wang C, Zhou D, Liao X, Xie M, Sun R. Branched 1,2,3-Triazolium-functionalized polyacetylene with enhanced conductivity. *Macromol Rapid Commun* 2016;37:2017–2022.
- 54 Wu J, Chen J, Wang J, Liao X, Xie M, Sun R. Synthesis and conductivity of hyperbranched poly(triazolium)s with various end-capping groups. *Polym Chem* 2016;7:633–642.
- 55 Colliat-Dangus G, Obadia MM, Vygodskii YS, Serghei A, Shaplov AS, Drockenmuller E. Unconventional poly(ionic liquid)s combining motionless main chain 1,2,3-triazolium cations and high ionic conductivity. *Polym Chem* 2015;6:4299–4308.
- 56 Obadia MM, Mudraboyina BP, Allaoua I, Haddane A, Montarnal D, Serghei A, Drockenmuller E. Accelerated Solvent- and Catalyst-Free Synthesis of 1,2,3-Triazolium-Based Poly(Ionic Liquid)s *Macromol Rapid Commun* 2014;35:794–800.
- 57 Sood R, Zhang B, Serghei A, Bernard J, Drockenmuller E. Triethylene glycol-based poly(1,2,3-triazolium acrylate)s with enhanced ionic conductivity. *Polym Chem* 2015;6:3521–3528.
- 58 Dominquez I, Meyer WH, Wegner. Solide polyelectrolytes: single crystalline ionenes. *D Makromol Chem Rapid Commun* 1987;8:151–157.

- 59 Wang C, Li H, Zhang H, Sun R, Song W, Xie M. Enhanced ionic and electronic conductivity of polyacetylene with dendritic 1,2,3-Triazolium-oligo(ethylene glycol) pendants. *Macromol Chem Phys* 2018;219:1800025–1800032.
- 60 Wang J, Li H, Liao X, Xie M, Sun R. Synthesis of triazole-dendronized polyacetylenes by metathesis cyclopolymerization and their conductivity. *Polym Chem* 2016;7:4912–4923.
- 61 Muñoz-Bonilla A, Cuervo-Rodríguez R, López-Fabal F, Gómez-Garcés J, Fernández-García M. Antimicrobial porous surfaces prepared by breath figures approach. *Materials* 2018;11:1266–1275.
- 62 Cuervo-Rodríguez R, López-Fabal F, Gómez-Garcés JL, Muñoz-Bonilla A, Fernández-García M. Contact active antimicrobial coatings prepared by polymer blending. *Macromol Biosci* 2017;17:1700258–1700266.
- 63 Tejero R, Gutiérrez B, López D, López-Fabal F, Gómez-Garcés J, Muñoz-Bonilla A, Fernández-García M. Tailoring macromolecular structure of cationic polymers towards efficient contact active antimicrobial surfaces. *Polym* 2018;10:241–251.
- 64 Tejero R, Gutiérrez B, López D, López-Fabal F, Gómez-Garcés JL, Fernández-García, M. Copolymers of acrylonitrile with quaternizable thiazole and triazole side-chain methacrylates as potent antimicrobial and hemocompatible systems. *Acta Biomaterialia* 2015;25:86–96.
- 65 Alvarez-Paino M, Juan-Rodríguez R, Cuervo-Rodríguez R, Tejero R, López D, López-Fabal F, Fernández-García M. Antimicrobial films obtained from latex particles functionalized with quaternized block copolymers. *Colloid Surface B* 2016;140:94–103.
- 66 Chen X, Dam MA, Ono K, Mal A, Shen H, Nutt SR, Sheran K, Wudl F. A Thermally Remendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science* 2002;295:1698-1702.
- 67 Denissen W, Winne JM, Du Prez FE. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chem Sci* 2016;7:30–38.
- 68 Obadia MM, Jourdain A, Cassagnau P, Montarnal D, Drockenmuller E. Tuning the viscosity profile of ionic vitrimers incorporating 1,2,3-Triazolium vross-links. *Adv Funct Mater* 2017;27:1703258–1703267.
- 69 Tang J, Wan L, Zhou Y, Pan H, Huang F. Strong and efficient self-healing adhesives based on dynamic quaternization cross-links. *J Mater Chem A* 2017;5:21169–21177.
- 70 Lai JC, Mei JF, Jia XY, Li CH, You XZ, Bao Z. A Stiff and Healable Polymer Based on Dynamic-Covalent Boroxine Bonds *Adv Mater* 2016;28:8277–8282.

- 71 Lopez G, Granado L, Coquil G, Lárez-Sosa A, Louvain N, Améduri B. Perfluoropolyether (PFPE)-based vitrimers with ionic conductivity. *Macromolecules* 2019;52:2148–2155.
- 72 Guerre M, Taplan C, Nicolay R Winne JM, Du prez FE. Fluorinated vitrimer elastomers with a dual temperature response. *J Am Chem Soc* 2018;140:13272–13284.
- 73 Lopez G, Améduri B, Habas JP. A perfluoropolyether-based elastomers library with on-demand thermorheological features. *Euro Polym J* 2017;95:711–717.
- 74 Hu Z, Chen L, Betts DE, Pandya A, Hillmyer MA, DeSimone JM. Optically transparent, amphiphilic networks based on blends of perfluoro-polyethers and polyethylene glycol. *J Am Chem Soc* 2008;130:14244–14252.
- 75 Jourdain A, Asbai R, Anaya O, Chehimi MM, Drockenmuller E, Montarnal D. Rheological properties of covalent adaptable networks with 1,2,3-triazolium cross-links: the missing link between vitrimers and dissociative networks. *Macromolecules* 2020;53:1884–1900.
- 76 Nguyen A, Rhoades TC, Johnson RD, Miller KM. Influence of anion and crosslink density on the ionic conductivity of 1,2,3-triazolium-based oly(ionic liquid) polyester networks. *Macromol Chem Phys* 2017;218:1700337–1700347.
- 77 Tracy CA, Adler AM, Nguyen A, Johnson RD, Miller KM. Covalently crosslinked 1,2,3-triazolium containing polyester networks: thermal, mechanical, and conductive properties. *ACS Omega* 2017;3:13442–13453.
- 78 Jourdain A, Obadia MM, Duchet-Rumeau J, Bernard J, serghei A, Tournilhac F, Drockenmuller E. Comparison of ligo(ethylene glycol)-based networks obtained by cationic ring opening polymerization of neutral and 1,2,3-triazolium diepoxy monomers. *Polym Chem* 2020;11:1894–1905.
- 79 Pascault JP, Williams RJJ. Wiley-VCH 2010;p139, ISBN: 978-3-527-32480-4.
- 80 Gholami H, Yeganeh H, Burujeny SB, Sorayya M, Shams E. Vegetable oil based polyurethane containing 1,2,3-triazolium functional groups as antimicrobial wound dressing. *J Polym Environ* 2017;26:462–473.
- 81 Boujioui F, Gohy JF. Ion-conducting redox-active polymer gels based on stable nitroxide radicals. *Polymers* 2019;11:1322–1335.
- 82 Xie M, Li H, Zhang H, Liao X, Sun R. Incorporating trifunctional 1,6-heptadiyne moiety into polyacetylene ionomer for improving its physical and conductive properties. *Polym Chem* 2020;11:3322–3331.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de poly(1,2,3-triazolium imide)s obtenus par polyaddition CuAAC de précurseurs AA+BB

I. Introduction

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés au développement de polymères liquides ioniques (PILs) en tant que polyélectrolytes combinant les propriétés des liquides ioniques (faible tension de vapeur, conductivité ionique élevée, bonnes stabilités thermique, chimique et électrochimique ...) et celles des matériaux polymères (viscoélasticité, bonnes propriétés mécaniques, capacité à être filmogènes et une large conception structurale...).¹⁻⁶ De ce fait, ils se sont avérés applicables dans de nombreuses applications d'actualité notamment dans les polyélectrolytes thermosensibles,⁷ les colloïdes auto-assemblés,⁸⁻¹⁰ les transistors à déclenchement électrolytique,¹¹ les cellules solaires sensibilisées aux colorants,¹² les membranes d'échange d'anions pour les piles à combustible,¹³⁻¹⁴ les batteries et les super-condensateurs,¹⁵⁻¹⁸ les capteurs,¹⁹⁻²¹ les dispositifs électrochromes,²² les membranes de séparation des gaz,^{23,24} les surfaces antimicrobiennes²⁵ et la catalyse.^{26,27}

Leur intérêt est lié généralement à une large gamme de cations (ammonium, pyridinium, imidazolium, pyrrolidinium, phosphonium, pipéridinium, thiazolium et triazolium...) ou d'anions (halogénures, carboxylates, sulfonates, phosphates, fluorures inorganiques, sulfonimides perfluorés...) faisant partie des chaînes qui les constituent et aussi aux approches synthétiques impliquées dans leur élaboration (polymérisation en chaîne ou par étape, modification chimique et/ou post-polymérisation...).

Une nouvelle classe de PILs basée sur le cation 1,2,3-triazolium a été conçue depuis quelques années par Drockenmuller et al.² Elle tire profit de l'efficacité de la cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre I (CuAAC),²⁸ de la *N*-alkylation des intermédiaires 1,2,3-triazole et des réactions d'échange ioniques.² Il s'en suit qu'une grande variété de TPILs à chaîne latérale (poly(méth)acrylates,²⁹⁻³¹ poly(*N*-vinyl triazolium),³² poly(vinylester),³³ poly(aryl éther),¹⁴ polysiloxane³⁴ et à chaîne principale (ionènes,³⁵⁻³⁷ structures dendritiques^{38,39}) a été développée en se basant sur des conceptions macromoléculaires de haute précision.

Outre ces différentes familles de polymères, il en existe d'autres à explorer. Par exemple, les polyimides^{40,41} qui sont des matériaux de haute performance, avec de bonnes propriétés mécaniques, une stabilité chimique et une résistance thermique élevées seraient de bons candidats pour des applications en tant que TPILs.

Des séries de poly(liquid ionique)s à base de polyimides ont été déjà rapportées dans la littérature. Kim et al ont développé des polyimides ioniques à base de groupes imidazolium à chaîne latérale ainsi que des polyimides réticulés par des liaisons pipérazinium possédant des propriétés prometteuses de séparation des gaz par rapport aux polyimides classiques.⁴²⁻⁴⁴

Par ailleurs, Shaplov et al ont montré à leur tour, que la transformation de polybenzimidazoles en polyimides ioniques à chaîne principale constituée par des entités benzimidazolium ou renfermant des chaînes latérales à base de quinuclidinium constituent des matériaux intéressants utilisables dans le domaine de la séparation membranaire.⁴⁵

Dans ce travail, nous avons envisagé de concevoir une nouvelle classe de poly(imide-1,2,3-triazolium)s par l'emploi d'une méthode plus facile d'accès en partant de précurseurs bis-(imide propargylique)s.

La stratégie envisagée est une suite réactionnelle comprenant trois étapes. La première consiste en une polyaddition CuAAC du type AA+BB de précurseurs bis-(imide-acétylénique)s avec un α,ω -diazoture tétraéthylène glycol. Cette étape est ensuite suivie d'une *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazoles formés par des halogénures d'alkyles. Enfin une réaction d'échange anionique est effectuée pour introduire les contre anions bis(trifluorméthylsulfonyl)imide (TFSI[⊖]) connus pour leur meilleure conductivité. Leurs caractérisations structurales et leurs propriétés seront discutées à partir des résultats obtenus par spectroscopie RMN, calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG) et chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

II. Synthèse des monomères dipropargyliques 1-3

Une série de trois monomères dipropargyliques (**1**, **2** et **3**) a été préparée, dont deux ont été déjà rapportés dans la littérature (**2** et **3**).⁴⁶ La stratégie communément utilisée pour la synthèse de ces précurseurs comporte deux étapes successives sans la séparation des produits intermédiairement formés. (**Schéma II.1**) Le dianhydride (3,3',4,4'-biphenyl-tétracarboxylique pour le monomère **1**) est ajouté par portion à une solution de propargylamine dans la NMP pendant 7 h à 50 °C. La cyclo-déshydratation de l'amide-acide intermédiairement formé est réalisée par voie chimique par l'ajout d'une solution d'acétate de sodium dans un mélange anhydride acétique/pyridine (2:1 vol/vol). Après 10 h à 70 °C le mélange réactionnel est précipité dans l'eau et filtré. Le produit brut est ensuite recristallisé dans un mélange DMF/H₂O, filtré et séché sous vide à fin d'obtenir le monomère **1** sous forme d'une poudre blanche avec un rendement 61,3 %.

La structure de ce produit a été confirmée par HRMS (C₂₂H₁₂N₂O₂Na: [M+Na⁺]= 391,0672) et par RMN du proton et ¹³C (**Figure II.1**). Les dialcynes **2** et **3** ont été préparés en adoptant le même protocole expérimental.

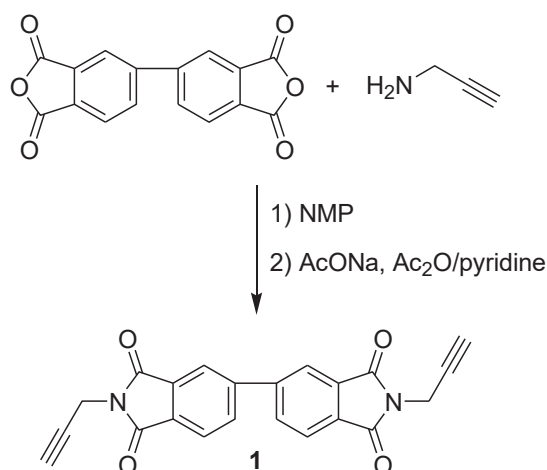


Schéma II.1. Synthèse du monomère dipropargylique **1**.

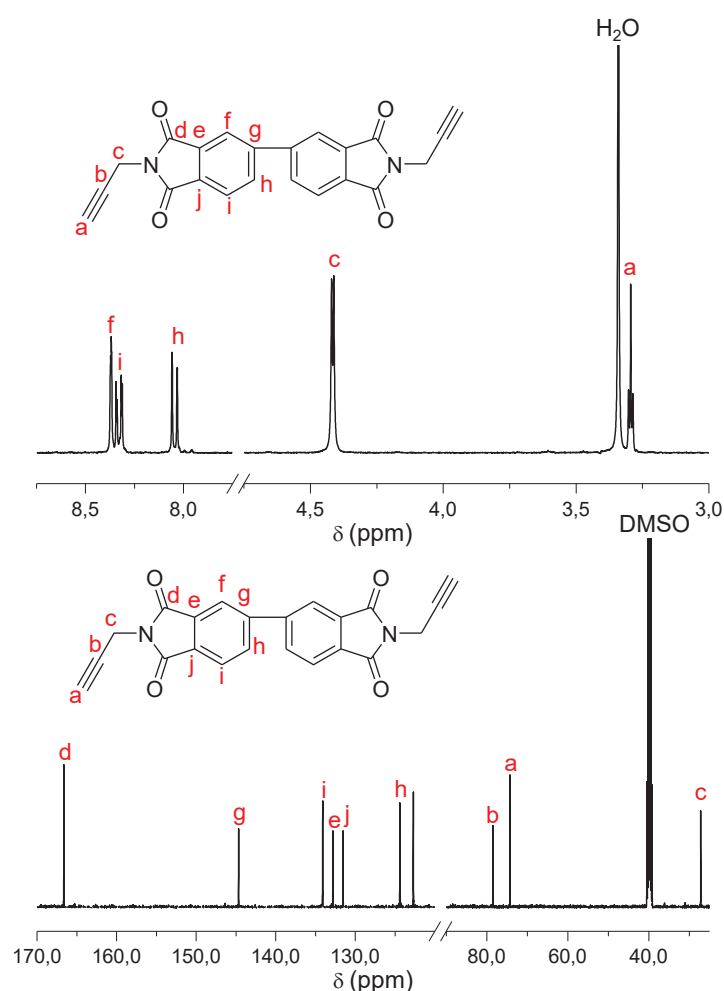


Figure II.1. Spectres de RMN ¹H et ¹³C du monomère dipropargylique **1** (DMSO-*d*₆, 25 °C).

Sur les spectres représentés dans la **Figure II.1**, nous pouvons noter d'une part la présence du triplet caractéristique du proton **H_a** sortant à 3,29 ppm ainsi que le signal correspondant au carbone acétylénique **C_a** situé à 73,87 ppm. Le spectre de RMN ¹H laisse apparaître également un signal

sortant sous la forme d'un doublet situé vers 4,41 ppm relatif aux protons **H_c** en alpha de la triple liaison ainsi que les signaux caractéristiques des protons aromatiques **H_f**, **H_i** et **H_h** sortant respectivement à 8,37; 8,33 et 8,05 ppm. Les signaux des carbones aromatiques sont aussi bien présents sur le spectre du carbone.

III. Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazole-imide)s 5-7

L'"outil" adopté pour mettre au point ces poly(imide-triazole)s est la polycycloaddition-1,3-dipolaire en présence de sels de cuivre (I) (CuAAC). Cette réaction qui appartient au concept de la chimie click permet entre autres l'obtention de ces nouvelles structures dans des conditions aisées et faciles à mettre en œuvre. En effet, la formation de la structure imide en deux étapes passant par un amide-acide intermédiaire est conduite dans ce cas sur le précurseur bis-acétylénique. Ceci permet d'une part un meilleur contrôle de la cyclisation et d'autre part l'obtention du polymère par CuAAC à des températures moins élevées et d'une manière générale dans des conditions expérimentales plus faciles d'accès.

1. Synthèse des poly(1,2,3-triazol imide)s

Une série de trois polytriazoles a été synthétisé dans des conditions stœchiométriques des monomères dipropargyliques **1-3** et le α,ω -diazoture tétraéthylène glycol **4**. (Schéma II.2)

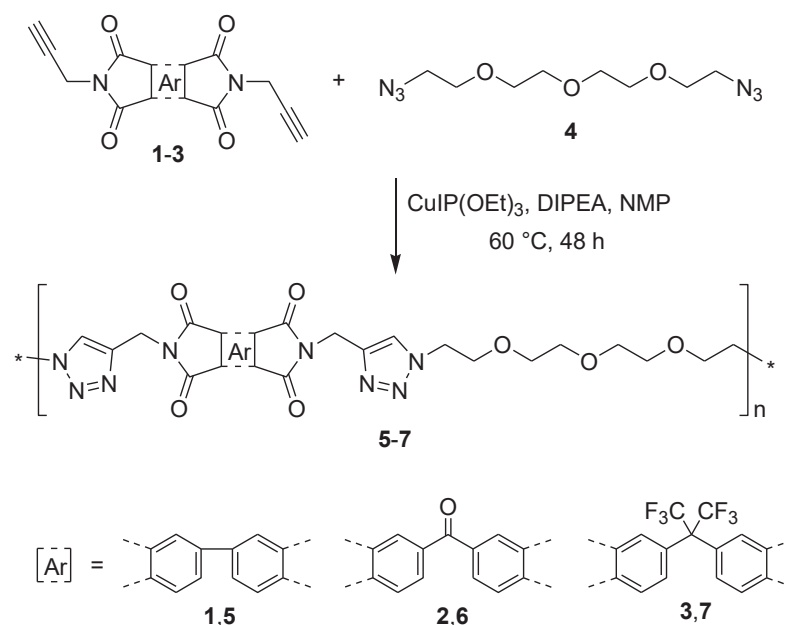


Schéma II.2. Synthèse des poly (1, 2,3-triazole imide)s **5-7**.

Les réactions de polyaddition entre les dialcynes **1-3** et le diazoture **4** sont réalisées en solution en présence d'un système catalytique largement décrit dans la littérature⁴⁸ et présentant l'avantage d'être bien soluble dans les solvants organiques [CuIP(OEt)₃, DIPEA] (0,02 et 1 équivalent

respectivement selon les fonctionnalités azoture et alcyne). Le ligand DIPEA, utilisé pour stabiliser le cation Cu(I) est décrit comme une alternative intéressante pour substituer la trihénylphosphine qui risque de réduire les fonctions azotures et par conséquent perturber la stœchiométrie du système.

Toutes les polymérisations ont été conduites dans la NMP à 60 °C pendant 48 h. Les polymères **5-7** sont obtenus avec un rendement variant de 64 % à 79 % après deux précipitations successives dans l'éther et séchage sous vide.

2. Étude de solubilité

La solubilité des PTIs **5-7** a été étudiée afin de déterminer les solvants adéquats pour une éventuelle mise en forme (films, membranes...) ainsi que leur caractérisation (RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{19}F). Les résultats de ces tests sont consignés dans le **tableau II.1**.

À température ambiante les PTIs **5-7** sont solubles à 1 mg/mL dans les solvants polaires aprotiques tels que le DMF, le DMSO et la NMP alors qu'ils sont insolubles dans l'heptane, le méthanol, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle.

Contrairement aux polymères **5** et **6**, le polymère **7** reste soluble à 1 mg/mL dans l'acétone, le THF et le dichlorométhane et à une concentration plus élevée de 10 mg/mL dans le chloroforme et l'acétonitrile. La plus grande solubilité du PTI **7** est probablement due à la présence de groupes hexafluoroisopropylidène.

Tableau II.1. Solubilité des PTIs **5-7**.

N°	Solvants ^[a]										
	<i>n</i> C ₇ H ₁₆	MeOH	EtOAc	Acétone	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CN	DMF	DMSO	NMP
5	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	+
6	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	+
7	–	–	–	+	+	+	++	++	+	+	+

^[a]“++”: Soluble à 10 mg/mL, “+”: soluble à 1 mg/mL, “–”: insoluble à 1 mg/mL

3. Analyse par RMN ^1H

Comme le montre les résultats des tests de solubilité précédents, nous avons exploité le fait que les PTIs obtenus soient solubles dans le DMSO, nous l'avons utilisé sous sa forme deutérée pour une caractérisation par spectroscopie RMN du proton. À titre d'exemple nous présentons dans la **Figure II.2** la superposition des spectres RMN ^1H des monomères **1** et **4** ainsi que celui du PTI **5**.

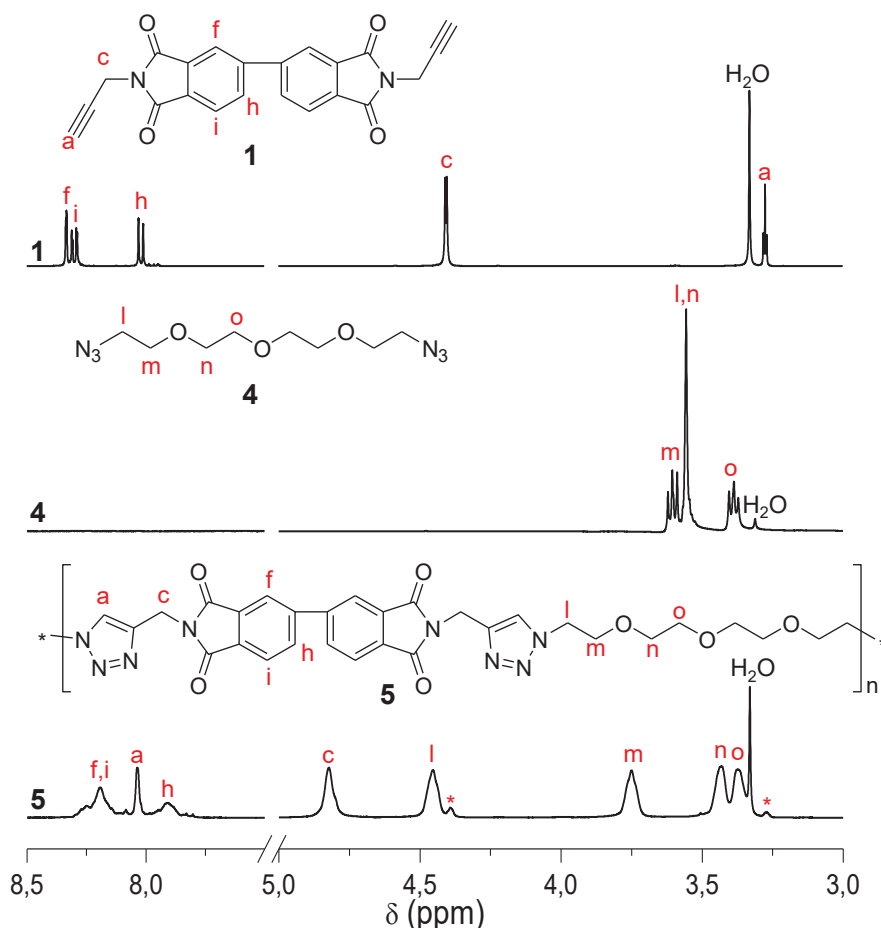
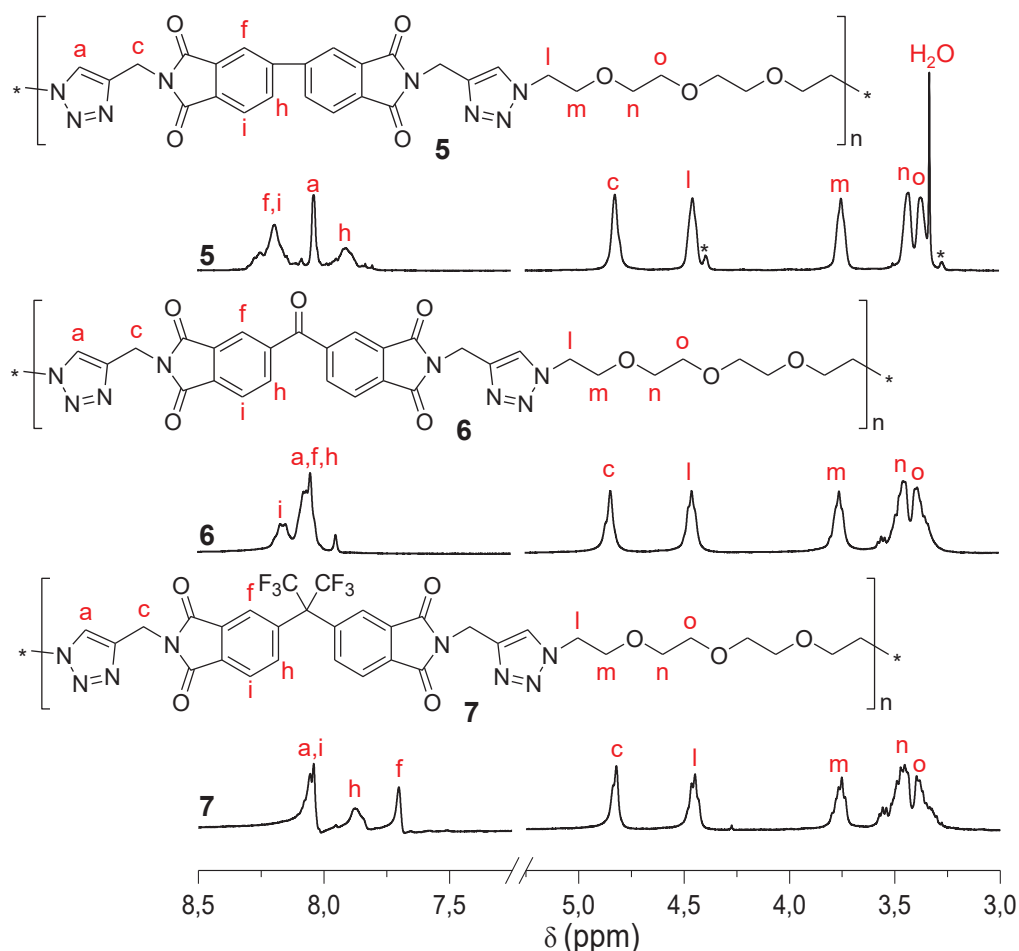


Figure II.2. Superposition des spectres RMN ^1H du PTI **5** et de ces précurseurs **1** et **4** (DMSO- d_6 , 25 °C).

La polyaddition CuAAC a été confirmée par l'apparition dans le spectre du polymère **5** du signal relatif au proton **H_a** du groupe 1,2,3-triazole sortant à 8,05 ppm et par le déblindage des signaux des protons méthylènes **H_c** adjacents aux groupes 1,2,3-triazole. Ce spectre laisse apparaître aussi de faibles signaux sortants aux pieds de ceux des protons **H_l** et ceux de l'eau résiduelle du DMSO respectivement à 4,39 et 3,27 ppm. Ils sont attribuables aux groupes propargyliques des extrémités de chaînes. Ces signaux disparaissent totalement pour les deux autres PTIs **6** et **7** ce qui témoigne de leur degré de polymérisation relativement plus élevé (**Figure II.3**).



*: signaux attribués aux extrémités de chaînes propargyliques du PTI 5

Figure II. 3. Spectres de RMN ^1H des PTIs **5**, **6** et **7** ($\text{DMSO}-d_6$, 25 °C).

Le degré de polymérisation moyen en nombre du polymère **5** a pu être déterminé par le rapport des valeurs des intégrales des signaux relatifs aux protons **H_c** à 4,82 ppm du milieu des chaînes et ceux des extrémités propargyles sortant à 4,39 ppm. La valeur obtenue de $X_n = 31$ correspond à une masse molaire moyenne en nombre $M_n \approx 9,8$ kDa. En raison de l'absence des signaux des extrémités de chaînes, les valeurs de M_n pour les PTIs **6** et **7** devraient être donc plus élevées.

IV. Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazolium imide)s 8-10

La synthèse des poly(liquide ionique)s à base de motifs triazolium est faite en deux étapes.

La première étape est une quaternisation par alkylation de l'azote *N*-3 du noyau 1,2,3-triazole possédant un doublet non liant à l'aide d'un halogénure RX (où R est une chaîne alkyle et X un ion chlorure, bromure ou iodure). Le triazole est transformé ainsi en triazolium avec un contre anion halogénure.

La deuxième étape est un échange anionique permettant la substitution du contre anion halogénure par un anion à propriétés conductrices plus élevées tel que le bis-trifluorométhane sulfonimide (TFSI[⊖]).

1. Synthèse des poly(1,2,3-triazolium imide)s 8-10

Les PTIs **5**, **6** et **7** sont soumis à une *N*-alkylation pour conduire aux poly(1,2,3-triazolium imide)s correspondants associés aux contre-anions iodures. Cette réaction est faite en présence d'un excès de iodométhane (10 équivalents par rapport aux groupes 1,2,3-triazoles) dans le DMF. Après 72 h à 60 °C les mélanges réactionnels sont récupérés par précipitation dans l'acétate d'éthyle.

Une réaction d'échange anionique est effectuée dans un deuxième temps sur les intermédiaires les poly(triazolium imide)s obtenus à l'aide du sel bis(trifluorométhansulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) dans le DMF à 45 °C pendant 20 h. Les poly(1,2,3-triazolium imide)s (TPTIs) **8-10** sont enfin récupérés par une première précipitation dans l'eau suivie d'une dissolution dans l'acétonitrile et deux précipitations successives dans le méthanol (**Schéma II.3**).

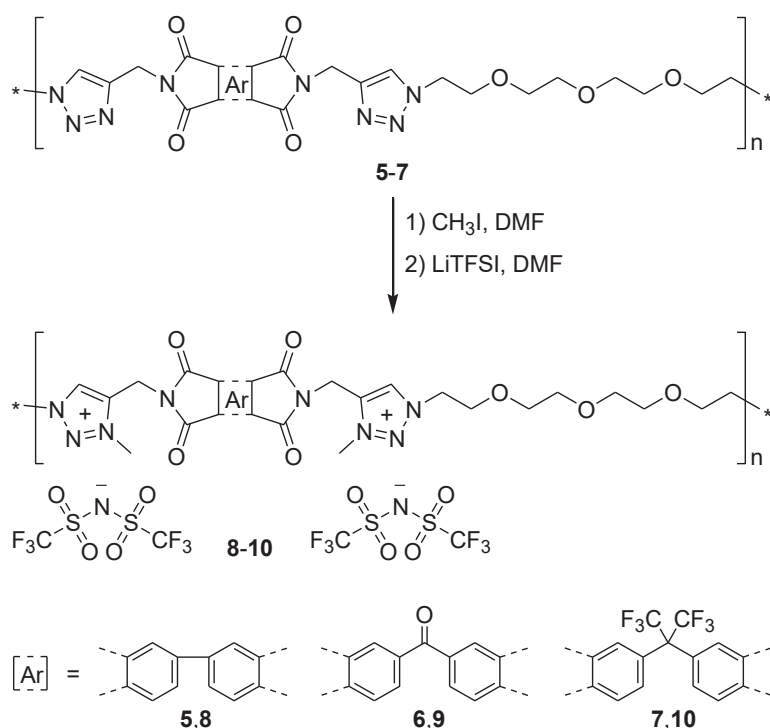


Schéma II.3. Synthèse des poly(1,2,3-triazolium imide)s **8-10**.

2. Étude de solubilité

À l'instar des essais de solubilité effectués sur leurs précurseurs PTIs **5-7**, nous avons reconduit les mêmes tests sur les TPTIs **8-10** dans les mêmes solvants. Les résultats obtenus sont consignés dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2. Solubilité des TPTIs **8-10**.

N°	Solvants ^[a]										
	<i>n</i> C ₇ H ₁₆	MeOH	EtOAc	Acétone	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CN	DMF	DMSO	NMP
5	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	+
6	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	+
7	–	–	–	+	+	+	++	++	+	+	+
8	–	+	–	+	++	–	–	+	+	+	+
9	–	–	–	–	++	–	–	+	+	+	+
10	–	++	–	+	+	+	++	+	+	+	+

^[a]“++”: Soluble à 10 mg/mL, “+”: soluble à 1 mg/mL, “–”: insoluble à 1 mg/mL

Au vu de résultats obtenus, nous pouvons noter en premier lieu que la solubilité est améliorée pour l'ensemble des échantillons par rapport à leurs précurseurs non chargés. Cette constatation souvent rapportée dans la littérature³⁵ peut être attribuée à la présence des charges ioniques le long des chaînes macromoléculaires.

Si on compare à titre d'exemple les polymères **5** et **8**, on peut noter que pour le premier qui n'est soluble que dans le DMF, le DMSO et la NMP, il le devient sous sa forme chargée (**8**) dans le MeOH, l'acétone, l'acétonitrile et même à des concentrations plus élevées dans le THF. Cette augmentation de solubilité est surtout observée pour le TPTI **10** qui est quasiment soluble dans tous les solvants à part l'heptane et l'acétate d'éthyle et même à des concentrations de 10mg/mL dans des solvants volatils comme le méthanol ou le chloroforme ce qui présente un avantage par rapport à sa mise en œuvre notamment sous forme de films. Ceci peut être expliqué par la présence des groupes hexafluoroisopropylidene engendrant un effet d'encombrement stérique le long des chaînes. Enfin, l'ensemble des PTIs **8-10** demeurent solubles comme pour leurs précurseurs non chargés dans des solvants polaires à constante diélectrique élevée comme le DMF, le DMSO et la NMP.

3. Analyse par chromatographie d'exclusion Stérique (SEC)

La solubilité des TPTIs **8-10** dans le DMF a permis leur caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique dans ce solvant en présence de LiTFSI (0,01 M). Les chromatogrammes

obtenus ainsi que les valeurs des masses issues de cette analyse sont présentés respectivement dans la **Figure II.4** et le **Tableau II.3**.

Les chromatogrammes des trois TPTIs **8-10** obtenus sont d'allure monomodale avec des valeurs de M_n et de dispersités D allant respectivement de 15,4 à 46,9 kDa et de 1,47 à 1,95. Cependant, les valeurs de ces masses sont biaisées à cause de l'étalonnage effectué à l'aide de standards PS. Les structures chimiques des monomères dipropargyliques engendrent très probablement une solubilité différente ainsi qu'une rigidité et un rayon de giration différents des chaînes dans les conditions d'élution.

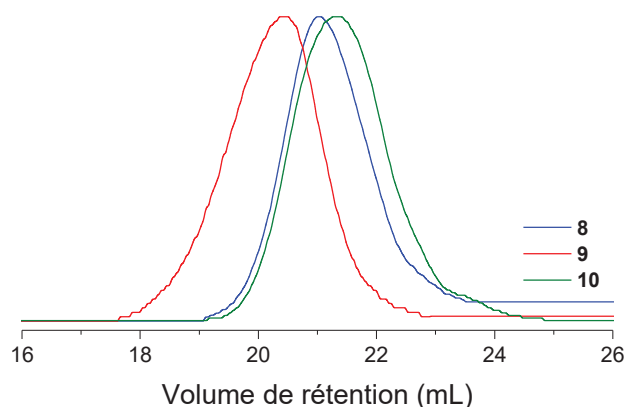


Figure II.4. Chromatogrammes d'exclusion stérique des TPTIs **8, 9** et **10**.

(Éluant: DMF + LiTFSI 0,01 M, Étalonnage: standards PS)

Tableau II.3. Masses molaires moyennes et dispersité des TPTIs **8-10**.

TPTI	M_n (kDa)	D
8	22,6	1,47
9	46,9	1,95
10	15,4	1,75

Par exemple, le TPTI **8** présente une valeur intermédiaire de 22,6 kDa, bien qu'il s'agisse du seul échantillon de la série où les signaux des extrémités propargyles ont pu être détectés en RMN ^1H . La valeur de sa dispersité D relativement faible provient très probablement du fractionnement des chaînes ayant eu lieu lors des précipitations successives, mais dans ce cas, des valeurs de M_n plus élevées devraient être obtenues.

Il existe néanmoins un bon accord entre la valeur de 22,6 kDa du TPTI **8** déterminée par chromatographie d'exclusion stérique et celle de son précurseur TPTI **5** déterminée par la RMN ^1H (avec une masse équivalente M_0 de son unité de récurrence sous sa forme chargée) et qui est de 18,6 kDa.

Le TPTI **9** présente quant à lui, la valeur de M_n la plus élevée (46,9 kDa) et une valeur de dispersité $D = 1,95$ qui est la plus proche de la valeur théorique de 2,0 prévue pour un processus de polymérisation par étapes.

Par ailleurs, dans le **Tableau II.3** nous pouvons également noter que le TPTI **10** possède la valeur de masse la plus faible (15,4 kDa) bien que les signaux correspondant aux extrémités des chaînes de son précurseur **7** n'ont pu être détectées en RMN ^1H . Par conséquent, même si la SEC fournit des valeurs de dispersion de chaîne fiables, les valeurs des masses doivent être réexaminées et seule la valeur de M_n calculée par la RMN ^1H du TPTI **8** doit être prise en compte.

On peut donc conclure que les TPTI **9** et **10** devraient avoir des longueurs de chaîne comparables et beaucoup plus élevées que pour le TPTI **8** en raison de l'absence de signaux des extrémités de chaînes dans les spectres de leurs précurseurs RMN ^1H .

4. Analyse par RMN

La caractérisation par RMN ^1H des TPTIs **8-10** a été effectuée dans le DMSO- d_6 .

La transformation quantitative de l'unité 1,2,3-triazole en 1,2,3-triazolium a été confirmée dans tous les cas. Dans la superposition des spectres du PTI **5** et de son équivalent chargé TPTI **8** présentée dans la **Figure II.5**, nous pouvons noter le déblindage du signal **H_a** de 8,05 ppm à 9,01 ppm et parallèlement l'apparition d'un nouveau singulet situé à 4,36 ppm correspondant aux protons **H_k** des groupes méthyle en position *N*-3 du triazolium. De plus, on assiste à un déblindage de la plupart des signaux en raison de la délocalisation électronique différente des groupes 1,2,3-triazolium par rapport aux groupes 1,2,3-triazole.

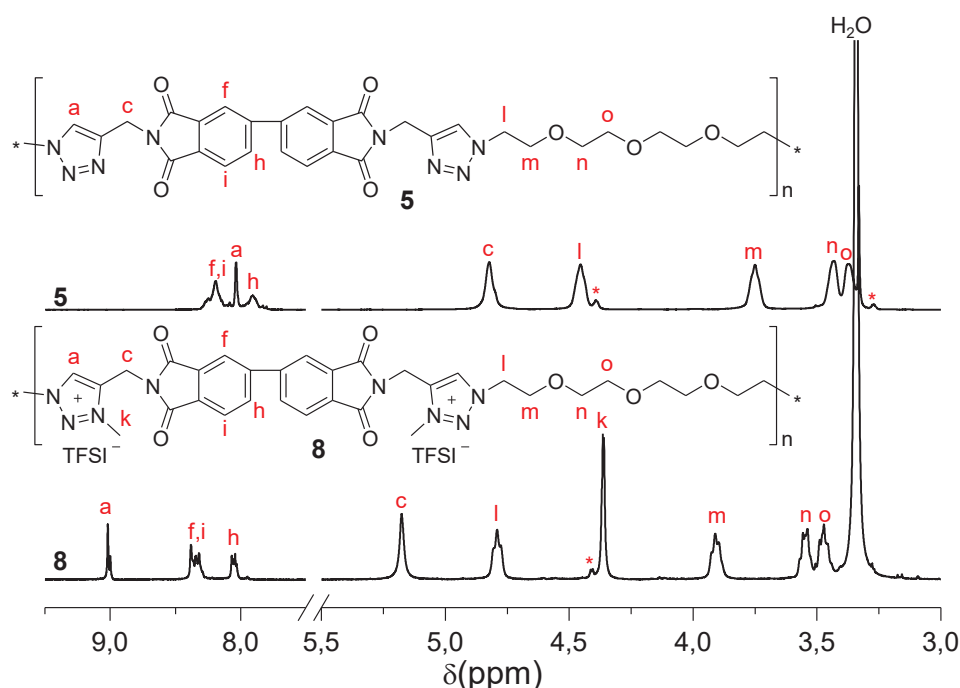


Figure II.5. Superposition des spectres de RMN ^1H du PTI **5** et du TPTI **8**. (DMSO- d_6 , 25 °C).

Toutes ces constations ont été également vérifiées pour les TPTIs **9** et **10** (**Figure II.6**). Leurs spectres révèlent à la fois, le déblindage du proton **H_a** du noyau 1,2,3 triazolium apparaissant dans la zone de 9,02 à 8,99 ppm et l'apparition du singulet du méthyle vers ~ 4,36 ppm. Nous pouvons y noter aussi l'absence totale de tout signal résiduel relatif aux poly(1,2,3-triazole)s ce qui prouve l'efficacité du processus de quaternisation et l'échange anionique appliqués aux PTIs **5-7**.

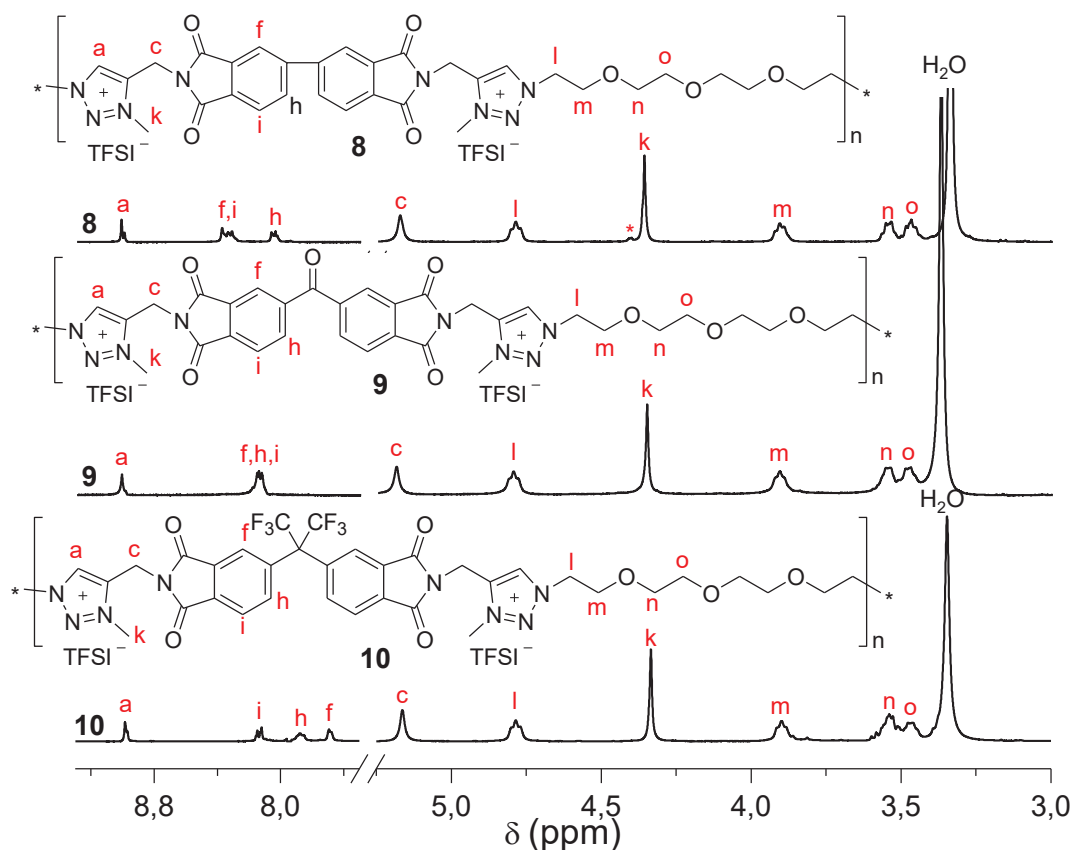


Figure II.6. Spectre de RMN ^1H des TPTIs **8-10**. (DMSO- d_6 , 25 °C)

La structure des TPTIs **8-10** a été corroborée par spectroscopie RMN ^{13}C et ^{19}F (**Figures II.7** et **II.8**). La **Figure II.7** présente la superposition des spectres RMN du ^{13}C des trois TPTIs. Ils ne montrent tous que les signaux relatifs aux carbones des différentes structures des TPTIs synthétisés **8-10**. La présence d'un quadruplet sortant entre 115 et 124 ppm et centré vers 120 ppm prouve bien la présence du contre-ion TFSI $^\ominus$.

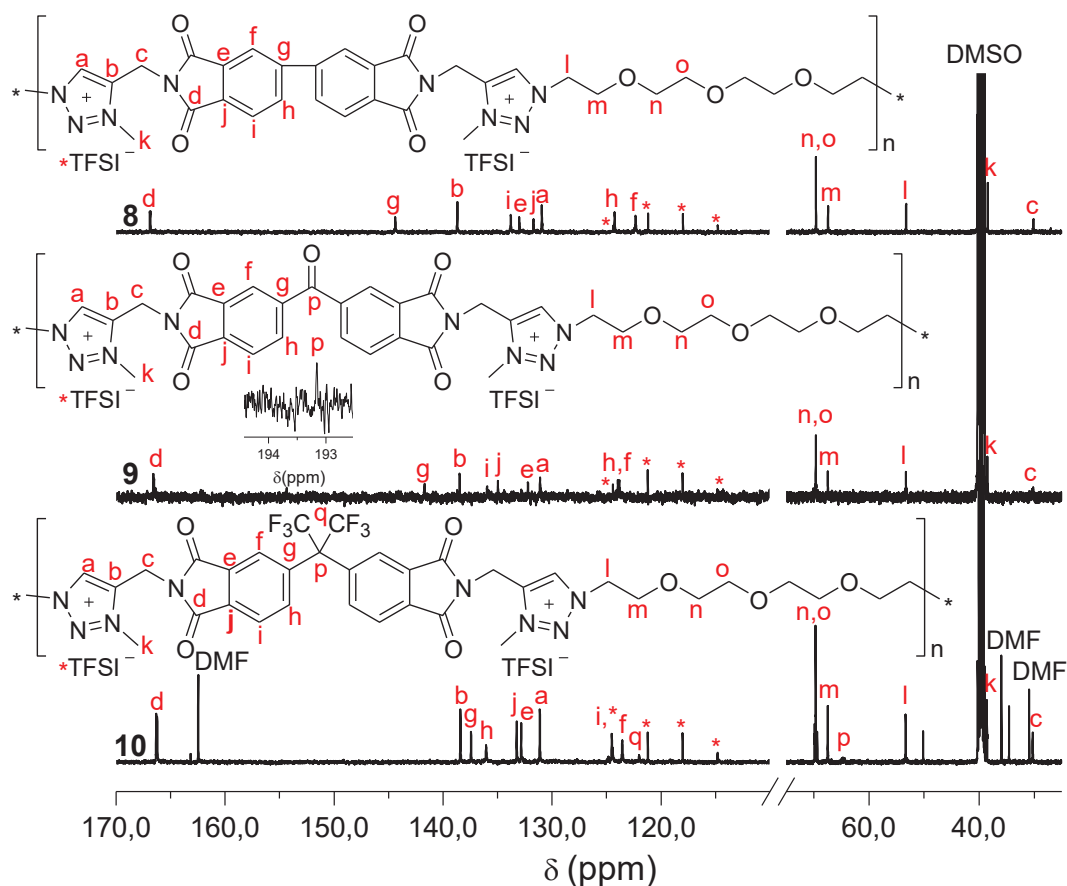


Figure II.7. Superposition des spectres RMN ^{13}C des TPTIs **8-10**. ($\text{DMSO-}d_6$, 25 °C).

La RMN ^{19}F a permis quant à elle de confirmer la présence des contre-anions TFSI^- . Sur les trois spectres, nous pouvons noter la présence d'un singlet sortant vers $-79,40$ ppm caractéristique des fluors du TFSI^- . De plus, le spectre du TPTI **10** présenté dans la **figure II.8** montre en outre un deuxième singlet sortant à $-63,56$ ppm attribué aux groupes trifluorométhaneisopropylidène du monomère dipropargylique.

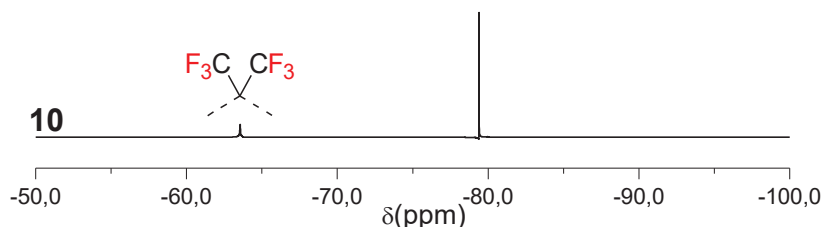


Figure II.8. Spectre de RMN ^{19}F du TPTI **10**.

V. Propriétés thermiques des poly(1,2,3-triazole imide)s 5-7 et des poly(1,2,3-triazolium imide)s 8-10

Les analyses thermogravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées pour étudier les propriétés thermiques de l'ensemble des polymères élaborés. Le **Tableau II.4** rassemble les valeurs des températures de transitions vitreuses ainsi que les températures de dégradation correspondant à une perte en masse de 20 %, obtenues lors de ces analyses.

Tableau II.4. Propriétés thermiques des PTIs 5-7 et des TPTIs 8-10.

PTI/TPTI	$T_g^{a)}$ (°C)	$T_{d20}^{b)}$ (°C)
5	97	385
6	52	380
7	-19	370
8	44	350
9	27	340
10	31	320

a): valeurs obtenues par DSC, b): valeurs obtenues par ATG

Tous les polymères présentent un caractère amorphe avec une seule transition détectée sur l'ensemble des courbes DSC et qui correspond à leur température de transition vitreuse (T_g) (**Figure II.9**). Ces valeurs sont plutôt faibles par rapport à celles habituellement rencontrées pour les polyimides en général. Elles varient de -19 à 97 °C pour les PTIs 5-7 et de 27 °C à 44 °C pour les TPTIs 8-10. Ceci peut s'expliquer par la présence des segments tétraéthylèneglycol se trouvant dans le squelette macromoléculaire et qui confèrent à ces matériaux un caractère plutôt flexible. La différence des valeurs de T_g observée pour chaque série est principalement liée à la flexibilité/rigidité du monomère dipropargylique.

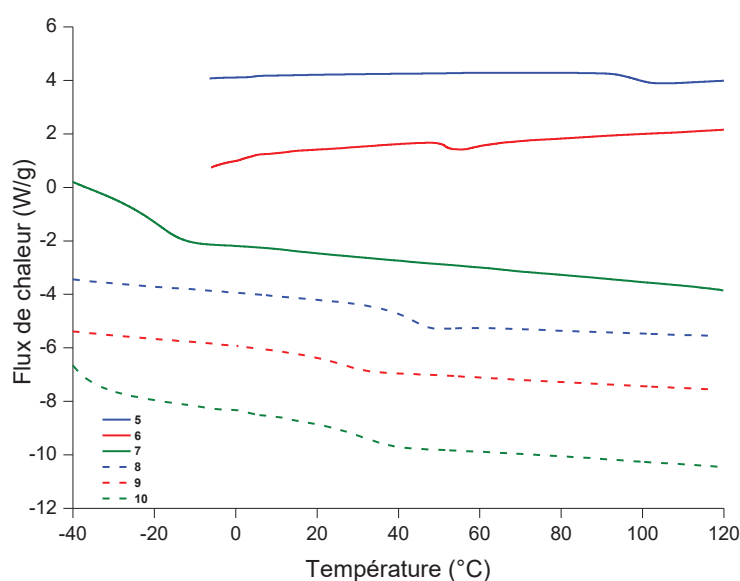


Figure II.9. Courbes DSC des PTIs 5-7 et TPTIs 8-10.

La stabilité thermique de ces polymères a été mesurée par ATG sous atmosphère inerte dans un intervalle de température allant de 25 à 500 °C (**Figure II.10**).

Comme il a été souvent rapporté dans la littérature,² il est à noter que la stabilité thermique des TPTIs **8-10** est inférieure à celle de leurs précurseurs neutres PTIs **5-7** (**Tableau II.4**). Dans tous les thermogrammes nous pouvons noter une dégradation thermique s'effectuant en deux étapes. Après une première perte de masse détectée à 200 °C et qui n'a pas pu être attribuée, tous les échantillons présentent une perte de masse importante au voisinage de 400°C pour les PTIs **5-7** et de 350 °C pour les TPTIs **8-10**.

Les températures correspondant à une perte de masse de 20 % (T_{d20}) sont comprises entre 370 et 385 °C pour les PTIs **5-7** et entre 320 et 350 °C pour les TPTIs **8-10**. La principale différence pour les deux séries est due à la plus faible stabilité des groupes 1,2,3-triazolium par rapport aux groupes 1,2,3-triazole. Les valeurs de T_{d20} diminuent selon l'ordre suivant T_{d20} (**5** et **8**) > T_{d20} (**6** et **9**) > T_{d20} (**7** et **10**).

Enfin, il est important de souligner que la stabilité thermique généralement élevée des polyimides se trouve ici significativement altérée par la présence des structures non aromatiques des diazotures à base de triéthylèneglycol ainsi que par la stabilité thermique des unités 1,2,3-triazole/1,2,3-triazolium nettement inférieure à celles des structures imide.

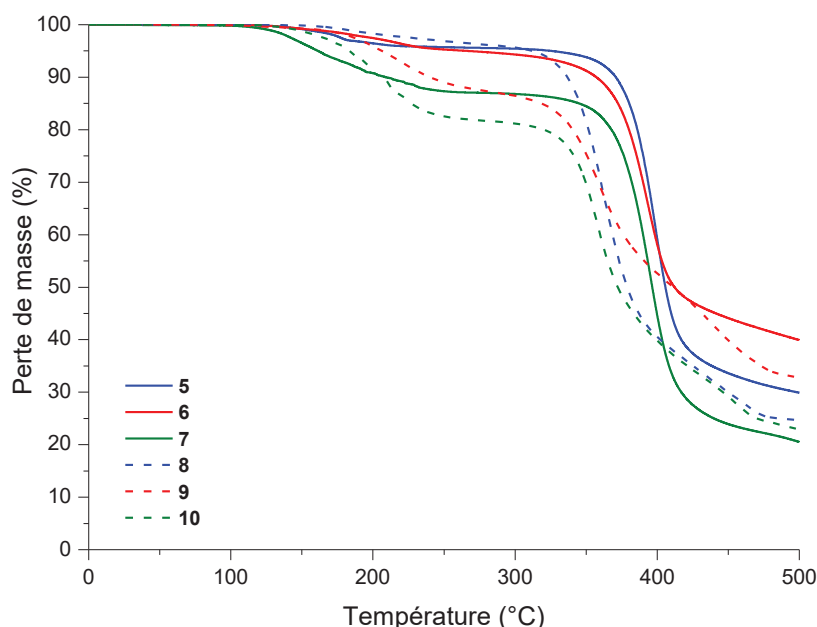


Figure II.10. Thermogrammes ATG des PTIs **5-7** et TPTIs **8-10**.

VI. Elaboration des membranes

La préparation des membranes a été faite à l'aide des échantillons de TPTIs **8-10**. Il ont été placés entre deux espaceurs en téflon et pressés à 10 bars et à des températures au-dessus de 20 °C de leurs T_g afin d'obtenir des membranes homogènes d'une épaisseur voisine de 25 μm .

Cela a été possible avec les deux TPTIs **8** et **9** alors que le TPTI **10** a conduit à une membrane fragile qui n'a pas pu être obtenue en entier en essayant de la séparer des presses en téflon (**Figure II.11**). Cela est probablement dû à la faible valeur de T_g du TPTI **10**, bien que les différences de M_n , ainsi que la rigidité des chaînes et de l'enchevêtrement puissent avoir une influence sur les propriétés mécaniques des différentes membranes.

Néanmoins, même si des membranes autoportantes ont pu être obtenues avec les TPTIs **8** et **9**, leurs propriétés mécaniques n'étaient pas satisfaisantes pour les monter sur une cellule de perméation en vue de déterminer leurs propriétés de séparation des gaz qui était la motivation initiale de cette étude.



Figure II.11. Les membranes obtenues avec les TPTIs **8-10**.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé, une nouvelle série de polyimide liquide ionique à base de structure 1,2,3-triazolium.

Nous avons rapporté dans la première partie de ce chapitre la synthèse de trois monomères dipropargyliques à partir des dianhydrides aromatiques correspondants et la propargylamine. Ces précurseurs ont été par la suite polymérisés par polycycloaddition AA+BB avec un α,ω -diazoture tétraéthylène glycol. Cette stratégie a permis l'obtention de poly(1,2,3-triazole imide)s à l'aide de la CuAAC, un procédé de chimie click orthogonal, efficace, ne nécessitant pas des températures élevées et facile à mettre en œuvre. Ces polymères ont été obtenus avec des rendements variant de 64 à 79 % et présentent une solubilité limitée dans la plupart des solvants. L'efficacité de la réaction

de CuAAC mise en jeu au cours du processus de polymérisation a été confirmée par la formation des noyaux 1,2,3-triazole nettement détectables par la RMN ^1H .

Dans la deuxième partie de ce travail ; nous avons réalisé la synthèse de poly(1,2,3-triazolium imide)s par une *N*-alkylation des groupes triazoles suivie d'une réaction d'échange anionique des polymères neutres obtenus dans la première partie. L'efficacité de ce processus et la formation des entités 1,2,3-triazoliums associés au contre-anion TFSI $^\ominus$ a été vérifiée par RMN ^1H , ^{13}C et ^{19}F . La solubilité de ces derniers est améliorée par rapport à leurs précurseurs neutres grâce à la présence de charges ioniques et de groupes hexafluoroisopropylidène pour le TPTI **10**.

L'analyse par SEC a montré des valeurs de M_n plus élevées pour les TPTIs **9** et **10** par rapport à celle du TPTI **8**. Pour ce dernier des signaux correspondants à des extrémités propargyliques ont été détectés par RMN ^1H .

Par ailleurs, l'analyse par DSC a montré que tous les polymères possèdent un caractère amorphe avec des valeurs de T_g relativement faibles si nous les comparons à celles des polyimides en général. Ceci est attribué aux structures flexibles du diazoture à base de tétraéthylène glycol.

Enfin les propriétés mécaniques des membranes obtenues à l'aide des TPTIs **8-10** se sont avérées insatisfaisantes pour compléter l'étude de leurs propriétés pour la séparation des gaz.

VIII. Références

- 1 Yuan J, Mecerreyes D, Antonietti M. Poly(ionic Liquid)s: An Update. *Prog Polym Sci* 2013;38:1009–1036.
- 2 Obadia MM, Drockenmuller E. Poly(1,2,3-Triazolium)s: A New Class of Functional Polymer Electrolytes. *Chem Commun* 2016;52:2433–2450.
- 3 Shaplov AS, Marcilla R, Mecerreyes D. Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes Based on Poly (Ionic Liquid)s. *Electrochim Acta* 2015;175:18–34.
- 4 Shaplov AS, Ponkratov DO, Vygodskii YS. Poly(ionic Liquid)s: Synthesis, Properties, and Application. *Polym Sci, Ser B* 2016;58:73–142.
- 5 Qian W, Texter J, Yan F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications. *Chem Soc Rev* 2017;46:1124–1159.
- 6 Chen M, White BT, Kasprzak CR, Long TE. Advances in phosphonium-based ionic liquids and poly(ionic liquid)s as conductive materials. *Eur Polym J* 2018;108:28–37.
- 7 Kohno Y, Saita S, Men Y, Yuan J, Ohno H. Thermoresponsive polyelectrolytes derived from ionic liquids. *Polym Chem* 2015;6:2163–2178.
- 8 Zhang W, Kochovski Z, Lu Y, Schmidt BVKJ, Antonietti M, Yuan J. Internal Morphology-Controllable Self-Assembly in Poly(Ionic Liquid) Nanoparticles. *ACS Nano* 2016;10:7731–7737.
- 9 Cordella D, Ouhib F, Aqil A, Defize T, Jerome C, Serghei A, Drockenmuller E, Aissou K, Taton D, Detrembleur C. Fluorinated Poly(ionic Liquid) Diblock Copolymers Obtained by Cobalt-Mediated Radical Polymerization-Induced Self-Assembly. *ACS Macro Lett* 2017;6:121–126.
- 10 He H, Rahimi K, Zhong M, Mourran A, Luebke DR, Nulwala HB, Moeller M, Matyjaszewski K. Cubosomes from Hierarchical Self-Assembly of Poly(ionic Liquid) Block Copolymers. *Nat Commun* 2017;8:14057–14064.
- 11 Choi J-H, Xie W, Gu Y, Frisbie CD, Lodge TP. Single Ion Conducting, Polymerized Ionic Liquid Triblock Copolymer Films: High Capacitance Electrolyte Gates for N-Type Transistors. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:7294–7302.
- 12 Lee C-P, Ho K-C. Poly(ionic liquid)s for dye-sensitized solar cells: A mini-review. *Eur Polym J* 2016;108:420–428.
- 13 Ran J, Wu L, Varcoe JR, Ong AL, Poynton SD, Xu T. Development of Imidazolium-Type Alkaline Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Application. *J Membr Sci* 2012;415–416:242–249.

- 14 Liu L, He S, Zhang S, Zhang M, Guiver MD, Li N. 1,2,3-Triazolium-Based Poly(2,6-Dimethyl Phenylene Oxide) Copolymers as Anion Exchange Membranes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8:4651–4660.
- 15 Yin K, Zhang Z, Yang L, Hirano S-I. An Imidazolium Based Polymerized Ionic Liquid via Novel Synthetic Strategy as Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries. *J Power Sources* 2014;258:150–154.
- 16 Zhang P, Li M, Yang B, Fang Y, Jiang X, Veith GM, Sun X-G, Dai S. Polymerized Ionic Networks with High Charge Density: Quasi-Solid Electrolytes in Lithium-Metal Batteries. *Adv Mater* 2015;27:8088–8094.
- 17 Tiruye GA, Muñoz-Torrero D, Palma J, Anderson M, Marcilla R. All-Solid State Supercapacitors Operating at 3.5 V by Using Ionic Liquid Based Polymer Electrolytes. *J Power Sources* 2015;279:472–480.
- 18 Hernandez G, Isik M, Mantione D, Pendashteh A, Navalpotro P, Dejarav S, Marcilla R, Mecerreyes D. Redox Active Poly(ionic Liquid)s as Active Materials for Energy Storage Applications. *J Mater Chem A* 2017;5:16231–16240.
- 19 Margaretta E, Fahs GB, Inglefield DL, Jangu C, Wang D, Heflin JR, Moore RB, Long TE. Imidazolium-Containing ABA Triblock Copolymers as Electroactive Devices. *ACS App Mater Interfaces* 2016;8:1280–1288.
- 20 Lin H, Gong J, Eder M, Schuetz R, Peng H, Dunlop JWC, Yuan J. Programmable Actuation of Porous Poly(Ionic Liquid) Membranes by Aligned Carbon Nanotubes. *Adv Mater Interfaces* 2017;4:1600768–160075.
- 21 Guterman R, Ambroggi M, Yuan J. Harnessing Poly(ionic liquid)s for Sensing Applications. *Macromol Rapid commun* 2016;37:1106–1115.
- 22 Shaplov AS, Ponkratov DO, Aubert P-H, Lozinskaya EI, Plesse C, Maziz A, Vlasov PS, Vidal F, Vygodskii YS. Truly Solid State Electrochromic Devices Constructed from Polymeric Ionic Liquids as Solid Electrolytes and Electrodes Formulated by Vapor Phase Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene. *Polymer* 2014;55:3385–3396.
- 23 Zulfiqar S, Sarwar MI, Mecerreyes D. Polymeric Ionic Liquids for CO₂ Capture and Separation: Potential, Progress and Challenges. *Polym Chem* 2015;6:6435–6451.
- 24 Dai Z, Noble RD, Gin DL, Zhang X, Deng L. Combination of Ionic Liquids with Membrane Technology: A New Approach for CO₂ Separation. *J Membr Sci* 2016;497:1–20.
- 25 Munoz-Bonilla A, Fernandez-Garcia M. Poly(ionic liquid)s antimicrobial materials. *Eur Polym J* 2018;105:135-149.

- 26 Lambert R, Coupillaud P, Wirotius A-L, Vignolle J, Taton D. Imidazolium-Based Poly(Ionic Liquid)s Featuring Acetate Counter Anions: Thermally Latent and Recyclable Precursors of Polymer-Supported N-Heterocyclic Carbenes for Organocatalysis. *Macromol Rapid Commun* 2016;37:1143–1149.
- 27 Liu Y, Cheng W, Zhang Y, Sun J, Zhang S. Controllable Preparation of Phosphonium-Based Polymeric Ionic Liquids as Highly Selective Nanocatalysts for the Chemical Conversion of CO₂ with Epoxides. *Green Chem* 2017;19:2184–2193.
- 28 Arslan M, Tasdelen MA. Click chemistry in macromolecular design: complex architectures from functional polymer. *Chem Afr* 2019;2:195-214.
- 29 Sood R, Zhang B, Serghei A, Bernard J, Drockenmuller E. Triethylene glycol-based poly(1,2,3-triazolium acrylate)s with enhanced ionic conductivity. *Polym Chem* 2015;6:3521–3525.
- 30 Tejero R, Arbe A, Fernandez-García M, Lopez D. Nanostructuration by Self-Assembly in *N*-Alkyl Thiazolium and Triazolium Side-Chain Polymethacrylates. *Macromolecules* 2015;48:7180–7193.
- 31 Kallel Elloumi A, Abdelhedi Miladi I, Serghei A, Taton D, Aissou K, Ben Romdhane H, Drockenmuller E. Partially Biosourced Poly(1,2,3-triazolium)-Based Diblock Copolymers Derived from Levulinic Acid. *Macromolecules* 2018;51:5820–5830.
- 32 Adzima BJ, Taylor SC, He H, Luebke DR, Martyjaszewski K, Nulwala HB. Vinyl-triazolium monomers: Versatile and new class of radically polymerizable ionic monomers. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2014;52:417–423.
- 33 Obadia MM, Colliat-Dangus G, Debuigne A, Serghei A, Detrembleur C, Drockenmuller E. Poly(vinyl ester 1,2,3-triazolium)s: a new member of the poly(ionic liquid)s family. *Chem Commun* 2015;51:3332–3335.
- 34 Jourdain A, Serghei A, Drockenmuller E. Enhanced Ionic Conductivity of a 1,2,3-Triazolium-Based Poly(siloxane ionic liquid) Homopolymer. *ACS Macro Lett* 2016;5:1283–1286.
- 35 Abdelhedi-Miladi I, Obadia MM, Allaoua I, Serghei A, Ben Romdhane H, Drockenmuller E. 1,2,3-Triazolium-Based Poly(ionic liquid)s Obtained Through Click Chemistry Polyaddition. *Macromol chem Phys* 2014;215:2229–2236.
- 36 Colliat-Dangus G, Obadia MM, Vygodskii YS, Serghei A, Shaplov AS, Drockenmuller E. Unconventional poly(ionic liquid)s combining motionless main chain 1,2,3-triazolium cations and high ionic conductivity. *Polym chem* 2015;6:4299–4308.

- 37 Flachard D, Serghei A, Fumagalli M, Drockenmuller E. Main-chain poly(1,2,3-triazolium hydroxide)s obtained through AA+BB click polyaddition as anion exchange membranes. *Polym Int* 2019;68: 1591-1598.
- 38 Wu J, Chen J, Wang J, Liao X, Xie M, Sun R. Synthesis and conductivity of hyperbranched poly(triazolium)s with various end-capping groups. *Polym Chem* 2015;7:633–642.
- 39 Wang C, Li H, Zhang H, Sun R, Song W, Xie M. Enhanced Ionic and Electronic Conductivity of Polyacetylene with Dendritic 1,2,3-Triazolium-Oligo(ethylene glycol) Pendants. *Macromol Chem Phys* 2018;219:1800025–1800032.
- 40 Liaw D-J, Wang K-L, Huang Y-C, Lee K-R, Lai J-Y, Ha C-S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Prog Polym Sci* 2012;37:907–974.
- 41 Favvas EP, Katsaros FK, Papageorgiou SK, Sapalidis AA, Mitropoulos AC. A review of the latest development of polyimide based membranes for CO₂ separations. *React Funct Polym* 2017;120:104–130.
- 42 Kammakakam I, Yoon HW, Nam S, Park HB, Kim T-H. Novel piperazinium-mediated crosslinked polyimide membranes for high performance CO₂ separation. *J Membr Sci* 2015;487:90–98.
- 43 Kammakakam I, Nam S, Kim T-H. PEG-imidazolium-functionalized 6FDA-durene polyimide as a novel polymeric membrane for enhanced CO₂ separation. *RSC Adv* 2016;6:31083–31091.
- 44 Gye B, Kammakakam I, You H, Nam S, Kim T-H. PEG-imidazolium-incorporated polyimides as high-performance CO₂-selective polymer membranes: the effects of PEG-imidazolium content. *Sep Purif Technol* 2017;179:283–290.
- 45 Shaplov AS, Morozova SM, Lozinskaya EI, Valsov PS, Gouveia ASL, Tomé LC, Marrucho IM, Vygodskii YS. Turning into poly(ionic liquid)s as a tool for polyimide modification: synthesis, characterization and CO₂ separation properties. *Polym Chem* 2016;7:580–591.
- 46 Hajipour AR, Abrishami F (2012) Synthesis and characterization of novel polyimides containing triazoles units in the main chain by click chemistry. *J Appl Polym Sci* 124:1757–1763.

- 47 Goswami LN, Houston ZH, Sarma SJ, Jalistgi SS, Hawthorne MF. Efficient synthesis of diverse heterobifunctionalized clickable oligo(ethylene glycol) linkers: potential applications in bioconjugation and targeted drug delivery. *Org Biomol Chem* 2013;11:1116–1126.
- 48 Binauld S, Fleury E, Drockenmuller E. Solving the loss of orthogonality during the polyaddition of α -azide- ω -alkyne monomers catalyzed by Cu(PPh₃)₃Br: Application to the synthesis of high-molar mass polytriazoles. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010; 48:2470–2476.

Chapitre III

Synthèse et corrélation entre la structure et les propriétés de poly(1,2,3-triazolium)s fluorés

I. Introduction

Les polymères fluorés tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et le polyfluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène (PVDF-HFP) sont des matériaux "clés" dans les domaines du stockage et la production de l'énergie où ils sont utilisés en tant que liants pour les matériaux d'électrodes dans les batteries au lithium et dans les cellules solaires en polymère.¹⁻³ Bien que de nombreuses structures de PILs contenant du fluor sous forme de contre-anions perfluorés ($\text{BF}_4^\ominus$, $\text{PF}_6^\ominus$, $\text{TFSI}^\ominus$, $\text{BETI}^\ominus$, $\text{FSI}^\ominus$) soient rapportées dans la littérature,⁴⁻⁹ très peu d'exemples citent l'élaboration de PILs renfermant des segments perfluorés dans la chaîne principale ou sous forme de chaînes latérales.¹⁰⁻¹⁹ Les PILs fluorés sont généralement préparés selon des procédés mettant en jeu une polymérisation en chaîne, une polymérisation par étapes ou une modification chimique post-polymérisation. Dans ce qui suit nous résumerons l'essentiel des travaux récents d'élaboration de PILs fluorés rapportés dans la littérature.

Dans les processus en chaîne, le premier exemple de PIL fluoré que nous pouvons citer est celui rapporté par Améduri et al. et qui est utilisé pour l'élaboration de membranes insolubles dans des milieux aqueux.¹⁰ Ce polymère a été préparé par copolymérisation radicalaire statistique du chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC) et du chlorotrifluoroéthylène (CTFE) amorcée par le peroxyde de di-tert-butyle (DTBP) à 140 °C ou par le peroxyphthalate de tert-butyle (TBPPI) à 75 °C. (**Schéma III.1**)

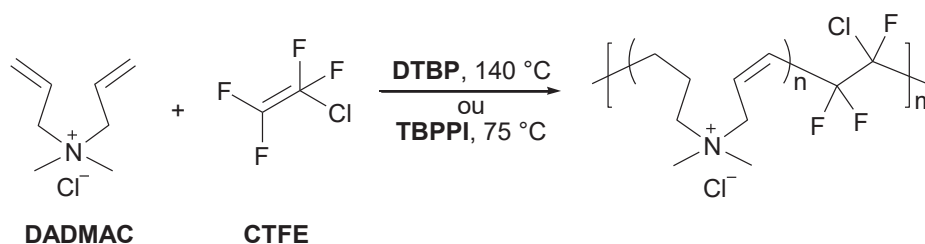


Schéma III.1. PIL fluoré préparé par copolymérisation radicalaire du DADMAC et du CTFE rapporté par Améduri et al.¹⁰

Ragogna et al. ont préparé à leur tour une série de sels de phosphonium polymérisables à partir de PH_3 (**Schéma III.2**). Ces sels, ayant subi en deuxième étape un échange anionique avec le $\text{TFSI}^\ominus$, sont ensuite utilisés à de très faibles concentrations (0,1 à 1 % en poids) dans des formulations à base de diacrylate d'hexanediol (HDDA), durcissables aux UV, pour conduire à des surfaces conductrices hydrophobes à propriétés intéressantes.¹¹

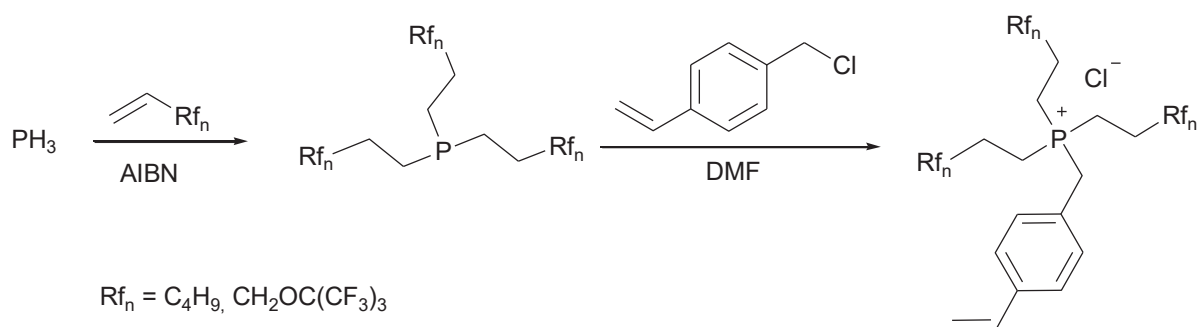


Schéma III.2. Préparation des sels de phosphonium perfluorés rapportés par Ragogna et al.¹¹

Plus récemment, Detrembleur et al. ont développé des copolymères diblocs amphiphiles de PILs fluorés.¹² Le premier bloc est constitué d'unités *N*-vinyl-imidazolium avec des groupes triéthylèneglycol pendants, alors que le deuxième bloc est une distribution statistique d'unités *N*-vinyl-3-éthyl-imidazolium et *N*-vinyl-3-perfluorooctyl-imidazolium. (**Schéma III.3**)

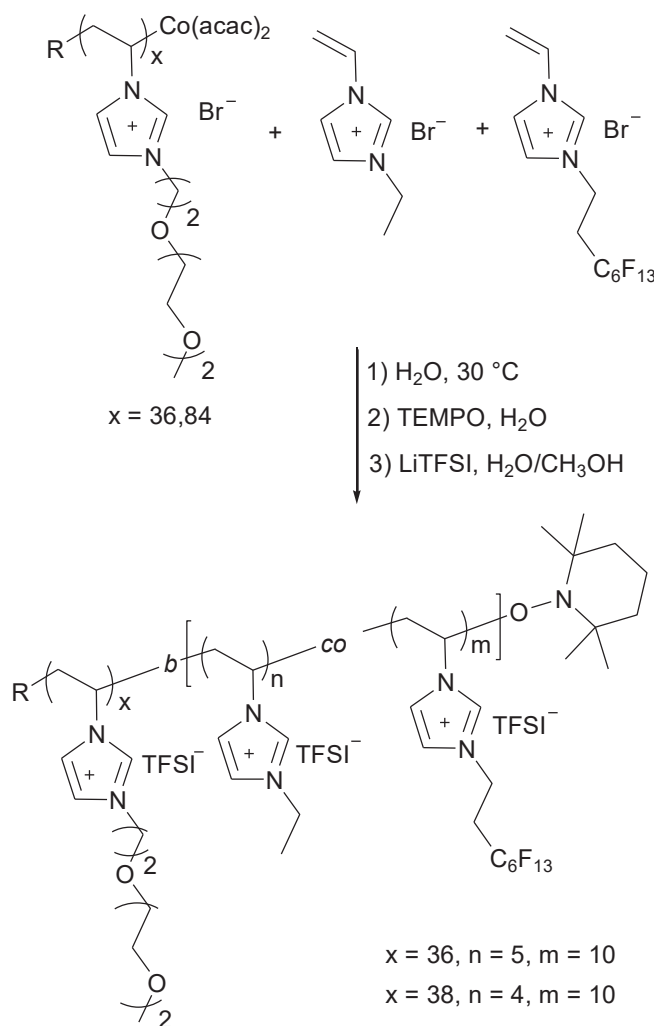


Schéma III.3. Synthèse de PILs à base de copolymères diblocs amphiphiles
x rapportés par Detrembleur et al.¹²

La synthèse de ces copolymères diblocs est réalisée dans l'eau selon un procédé "one pot", par auto-assemblage induit par polymérisation radicalaire à terminaison réversible par le cobalt (*cobalt-mediated radical polymerization-induced self-assembly CMR-PISA*). Une réaction d'échange anionique substituant les contre-anions TFSI[−] conduit en dernier lieu à des PILs diblocs ayant un comportement intéressant en termes de conductivité ionique, de stabilité électrochimique et de propriétés mécaniques.

Par ailleurs et dans le cadre d'une étude sur la préparation et l'étude morphologique de PILs semifluorés, Binder et al. ont décrit la synthèse d'un copolymère tribloc dont la séquence centrale est constituée par un enchainement pentafluorostyrène.¹³(Schéma III.4.)

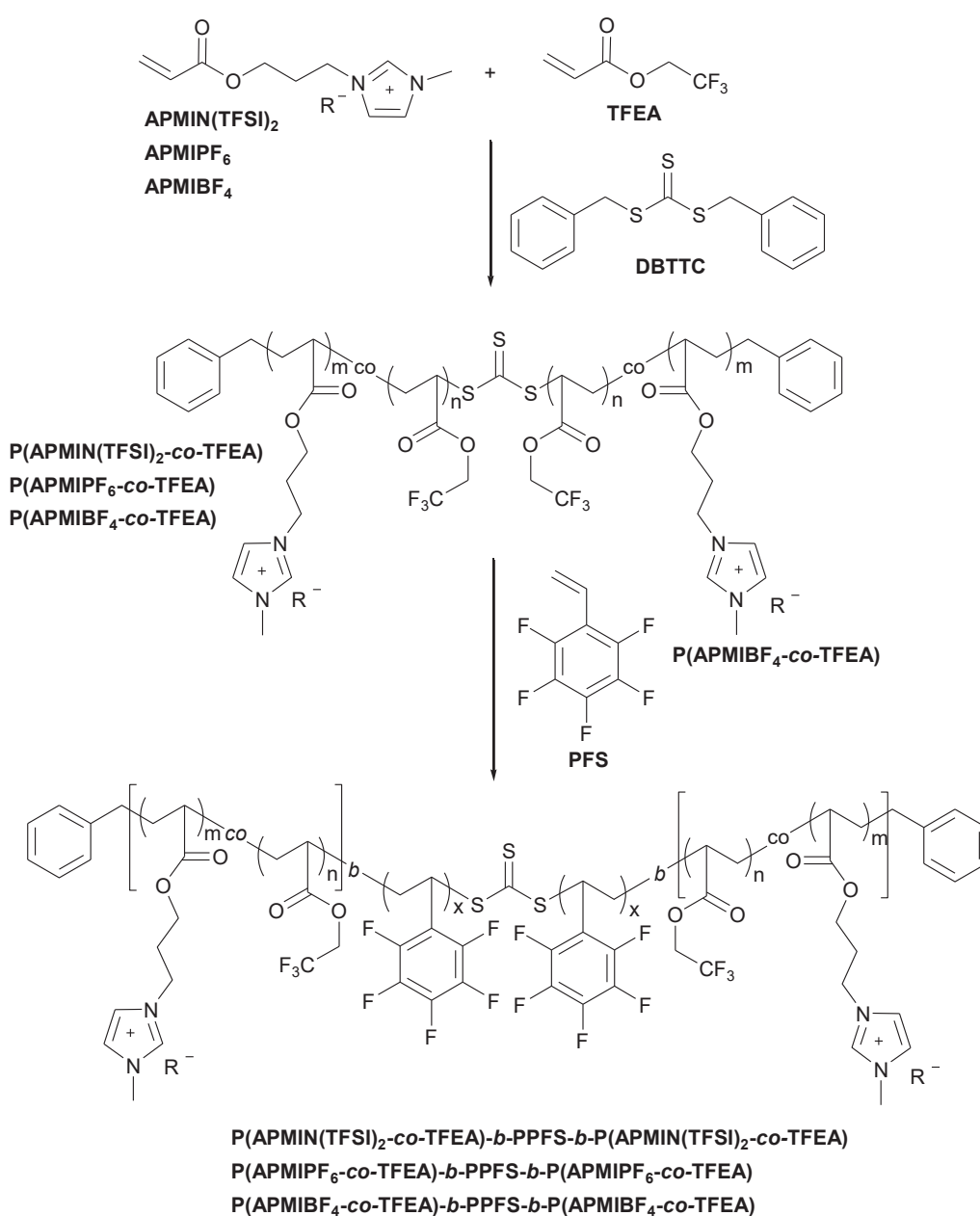


Schéma III.4. Synthèse de PILs copolymères triblocs par procédé RAFT rapportés par Binder et al.¹³

Le processus mis en jeu est une polymérisation RAFT impliquant trois monomères: l'acrylate d'imidazolium associés dans chaque cas à des contre-anions différents, l'acrylate du 2,2,2-trifluoroéthyle (TFEA) et le pentafluorostyrène (PFS) en présence de l'agent RAFT trithiocarbonate de dibenzyle.

Pour ce qui est de l'élaboration de PILs fluorés par un processus par étapes, Liu et al. ont décrit la polymérisation AA + BB mettant en jeu une *N*-alkylation de bisimidazoles fluorés par des bishalogénures à structure centrale aromatique phényle ou 2,3,5,6-tétrafluoroparaxylènes pour conduire à des sels de polyimidazolium du type ionènes (**Schéma III.5**).¹⁴

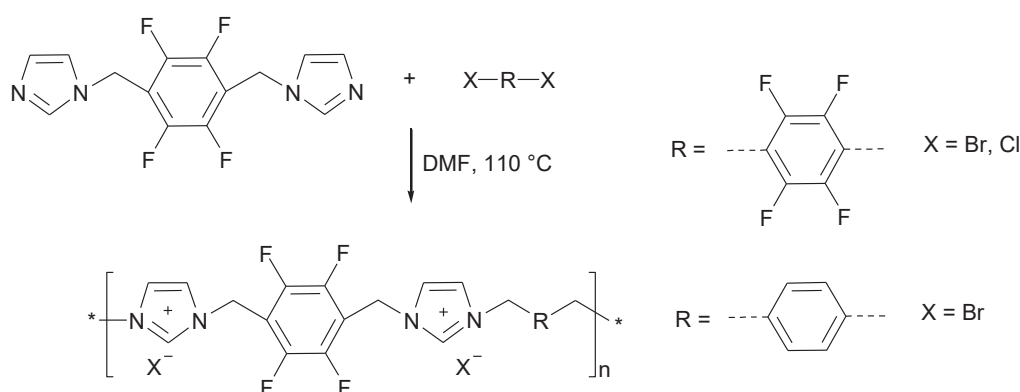


Schéma III.5. Synthèse de sels de polyimidazolium par polycondensation AA + BB de bisimidazoles fluorés avec des bishalogénures rapportés par Liu et al.¹⁴

Ces PILs ont été décrits en tant que catalyseurs efficaces pour des réactions de cycloaddition du CO₂ avec des époxydes dans des conditions modérées. De plus, dans ce travail il a été montré que l'activité catalytique de ces PILs fluorés augmente avec leur teneur en fluor et que le polyimidazolium ayant des contre-anions bromures était le plus efficace, produisant une série de carbonates cycliques avec d'excellents rendements (93-99 %) en plus de sa grande stabilité et sa recyclabilité relativement aisée.

Dans un autre cadre, Chen et al. ont synthétisé des polyélectrolytes conjugués incorporant des phényles fluorés au sein des chaînes macromoléculaires dans le but de moduler les dipôles interfaciaux et modérer la mobilité des charges dans des cellules solaires en polymère.¹⁵ La synthèse de ces polyélectrolytes met en jeu une polymérisation par couplage de Suzuki de monomères à base de fluorène à chaînes pendantes bromées à leurs extrémités et le 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-diodobenzène. Cette polymérisation est suivie d'une *N*-alkylation des carbones

bromés aux extrémités des chaînes pendantes avec la triméthylamine pour conduire à des PILs conjugués fluorés solubles dans l'alcool (**Schéma III.6**).

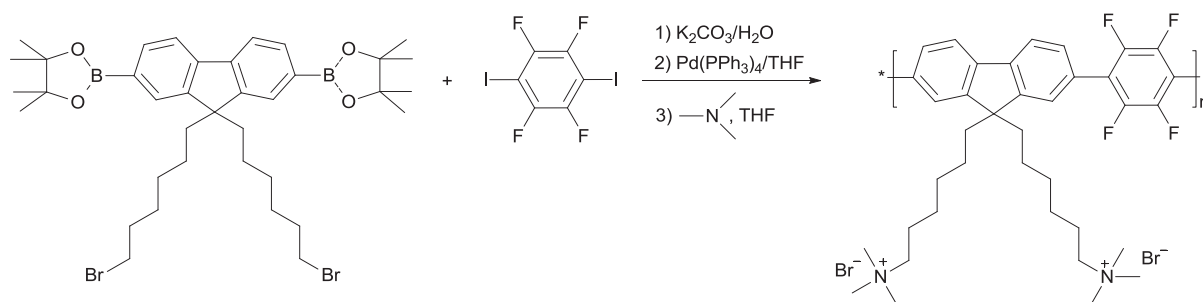


Schéma III.6. Synthèse des PILs conjugués et fluorés rapportés par Chen et al.¹⁵

Le troisième procédé consistant à préparer des PILs par modification chimique post-polymérisation, a été abordé par quelques équipes telles que celle de Mülhaupt qui a mis au point des PILs semifluorés structurés pour la stabilisation de dispersion de nanoparticules à base d'or ou d'argent. Ces PILs sont constitués par un noyau flexible à base de polyéther hyperbranché [poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane) (PEHO)] relié de manière covalente à des cations imidazolium. Ces derniers, substitués à leur tour par des chaînes alkyles ou perfluorées constituent une vraie coquille autour du noyau central (**Schéma III.7**).¹⁶

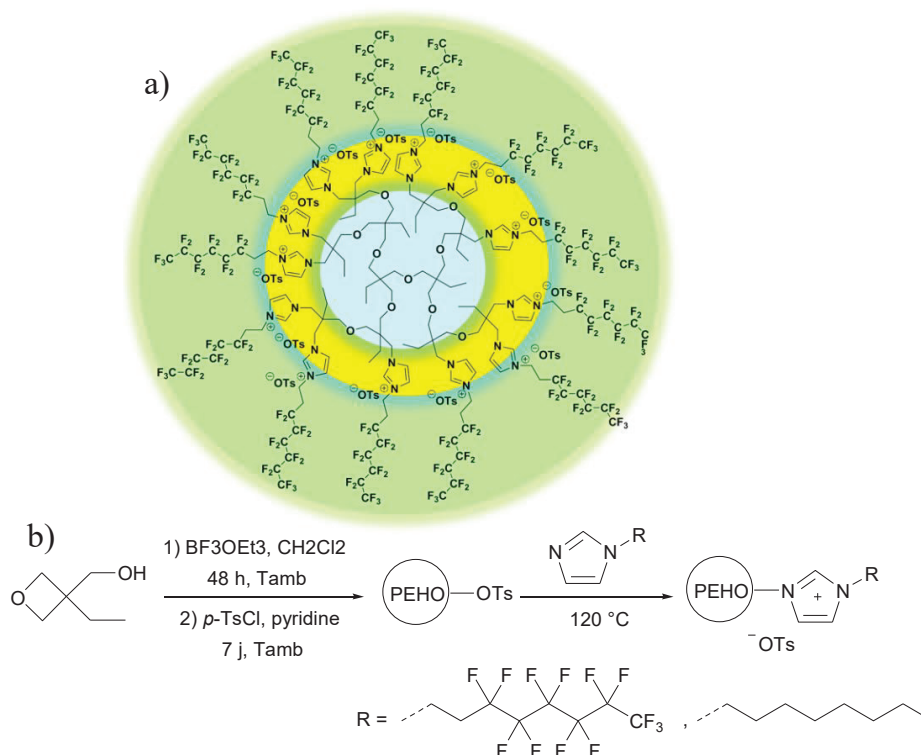


Schéma III.7. Structure des PILs semifluorés nanostructurés (a) et stratégie adoptée pour leur obtention (b) rapportés par Mülhaupt.¹⁶

Ces auteurs ont montré que les PILs fluorés présentent l'avantage par rapport à leurs analogues qui ne le sont pas de produire des nanoparticules sphériques et uniformément dispersées dont la structure rappelle celle des micelles. Ceci est attribué à leur auto-assemblage aux interfaces des nanoparticules. De tels PILs nanostructurés fluorés peuvent intervenir en catalyse hétérogène multiphasée pour des systèmes ioniques fluorés sans le recours à des solvants perfluorés.

Par ailleurs et dans le cadre de la préparation de membranes à échange d'anions pour des applications de piles à combustible, Hu Chen et al. ont élaboré des poly(aryléthers) fluorés par polycondensation du 9,9'-dihydroxyfluorene, decafluorobiphenyl et 4,4'-bisphenol dans un mélange de DMAc et de cyclohexane en présence de K_2CO_3 . Le polycondensat obtenu a été ensuite soumis successivement à une chlorométhylation puis à une quaternisation des sites chlorés par la triméthylamine pour conduire à des pol(aryléthers) fluorés dont la caractérisation structurale confirme la présence de groupes benzyltriméthyl ammonium attachés uniquement aux phényles latéraux des unités fluorènes¹⁷ (**Schéma III.8**).

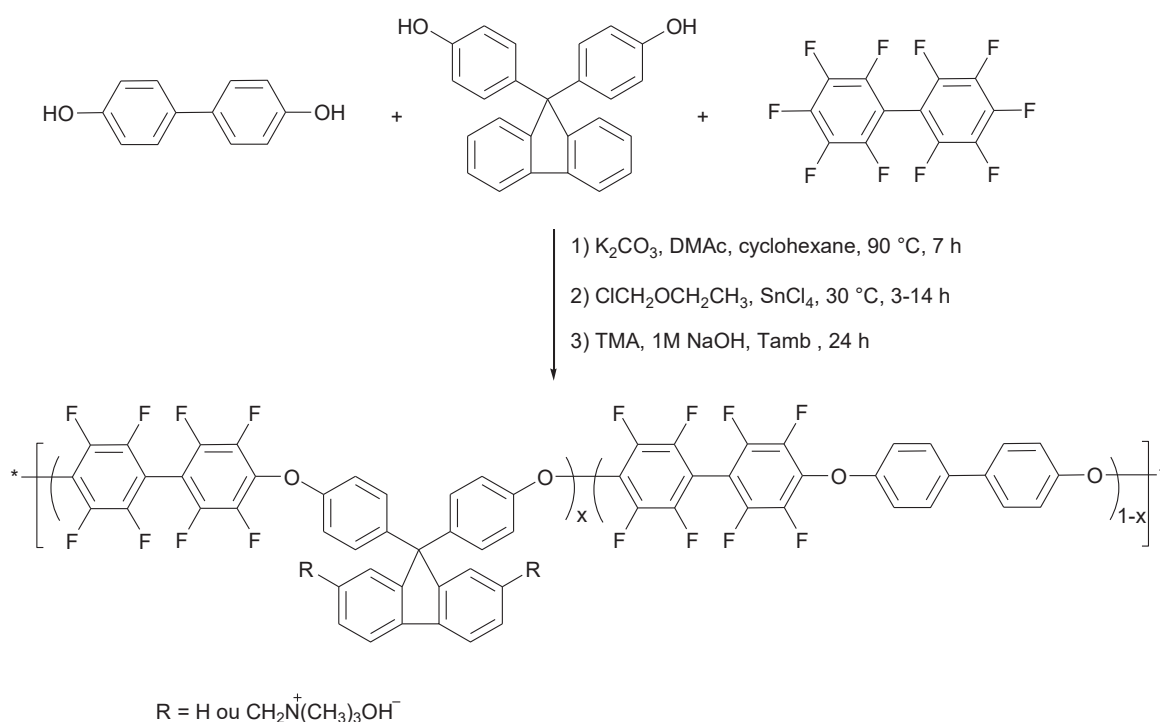


Schéma III.8. Schéma de synthèse des PILs ol(aryléthers) fluorés à unités fluorène substitués par des groupes benzyltriméthyl ammonium rapportés par Hu, Chen et al.¹⁷

Toujours dans le domaine des membranes, Ho et al. ont développé des matériaux utilisés en tant qu'électrolyte pour cellules solaires sensibilisées par des colorants à l'état "quasi-solide". Ces membranes, à base de PILs, ont été préparés par greffage de différentes proportions d'iodure de

1-butylimidazolium sur le copolymère poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (**Schéma III.9**).¹⁸ Ces auteurs ont montré que les PILs synthétisés jouent de multiples fonctions, telles que l'encapsulation de l'électrolyte liquide avec un bon transfert de charge et des propriétés de conductivité ionique, de chélateurs de $\text{Li}^{\oplus}$ et de comblement des surfaces de TiO_2 non colorées avec leurs groupes imidazolium.

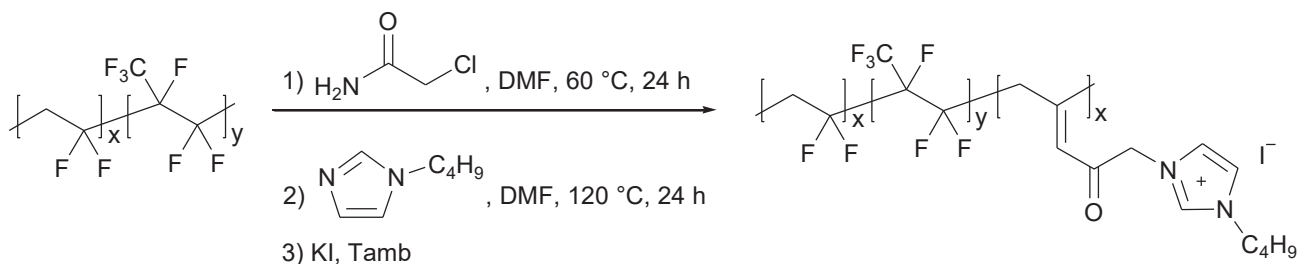


Schéma III.9. Préparation des copolymères poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) greffés par l'iodure de 1-butylimidazolium rapportés par Ho et al.¹⁸

Enfin et dans le cadre d'une recherche d'actualité relevant de la conception de nouvelles architectures de matériaux dynamiques, Améduri et al. ont préparé des vitrimères à base de polyéthers perfluorés. Ces matériaux sont décrits de manière plus développée au premier chapitre (**Schéma I.26**)

En ce qui concerne nos travaux, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nouveaux matériaux polyélectrolytes à base d'enchainement 1,2,3-triazolium incorporant des unités perfluorées dans le but d'établir une corrélation entre leurs structures et les propriétés qui en découlent.

Dans ce qui suit, nous rapportons la synthèse de deux poly(1,2,3-triazolium liquide ionique)s (TPILs) en deux étapes par polyaddition CuAAC $\text{AA} + \text{BB}$ entre un perfluoroether α,ω -bis-éthylénique et de deux diazotures à enchainement aliphatique hydrocarboné (le 1,12-diazidododecyl) ou à base de triéthylèneglycol suivi d'une *N*-alkylation des poly(1,2,3-triazole)s (PT) résultants par le *N*-méthyl bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.

Les corrélations structure/propriétés des TPILs et de leurs intermédiaires PT seront discutées en fonction de leur solubilité, de leur caractérisation par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et ^{19}F , de la détermination de leurs propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (TGA) ainsi que leurs propriétés de conductivité ionique à l'aide de la spectroscopie diélectrique à large bande (BDS).

II. Synthèse du monomère perfluoré dipropargylique

Le substrat 1*H*,1*H*,11*H*,11*H*-perfluoro-3,6,9-trioxaundecane-1,11-diol est traité par le bromure de propargyle en présence d'hydruure de sodium dans le THF anhydre et sous atmosphère d'argon pendant une nuit et à température ambiante (**Schéma III.10**). Après purification sur colonne de gel de silice, le perfluoroether α,ω -dialcyne **11** est isolé avec un rendement de 71,7 % sous la forme d'un liquide jaunâtre. La confirmation structurale de ce produit a été faite par spectroscopie de RMN ^1H , ^{13}C et ^{19}F (**Figure III.1**).

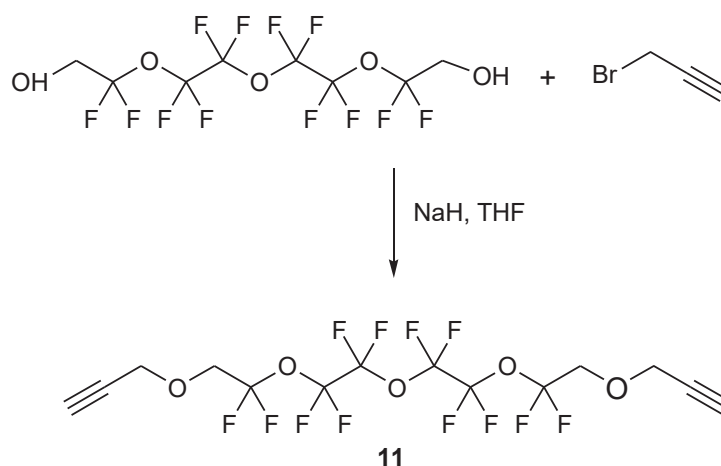


Schéma III.10. Synthèse du monomère perfluoré dipropargylique.

Le spectre RMN ^1H de la **Figure III.1** laisse apparaître les trois signaux correspondant aux protons **H_a**, **H_c** et **H_d** sortant respectivement sous la forme d'un triplet caractéristique à 2,52 ppm, un doublet à 4,31 et un triplet à 3,93 ppm.

Sur le spectre de RMN ^{13}C , nous pouvons noter la présence des signaux des différents carbones, notamment celui correspondant aux carbones fluorés déblindés, situés entre 124,34 et 114,20 ppm et ceux des groupes acétyléniques **C_a** et **C_b** sortant respectivement à 76,17 et 77,65 ppm. Quant au signal sortant vers 59,13 ppm, il est attribué aux carbones **C_c** en alpha de la triple liaison.

Sur le spectre de RMN ^{19}F on peut détecter la présence de deux signaux attribués aux deux types de fluor : des signaux correspondants aux atomes de fluor **F_b** situés vers -77,52 ppm et aux fluors **F_a** de -88,62 à -88,74 ppm.

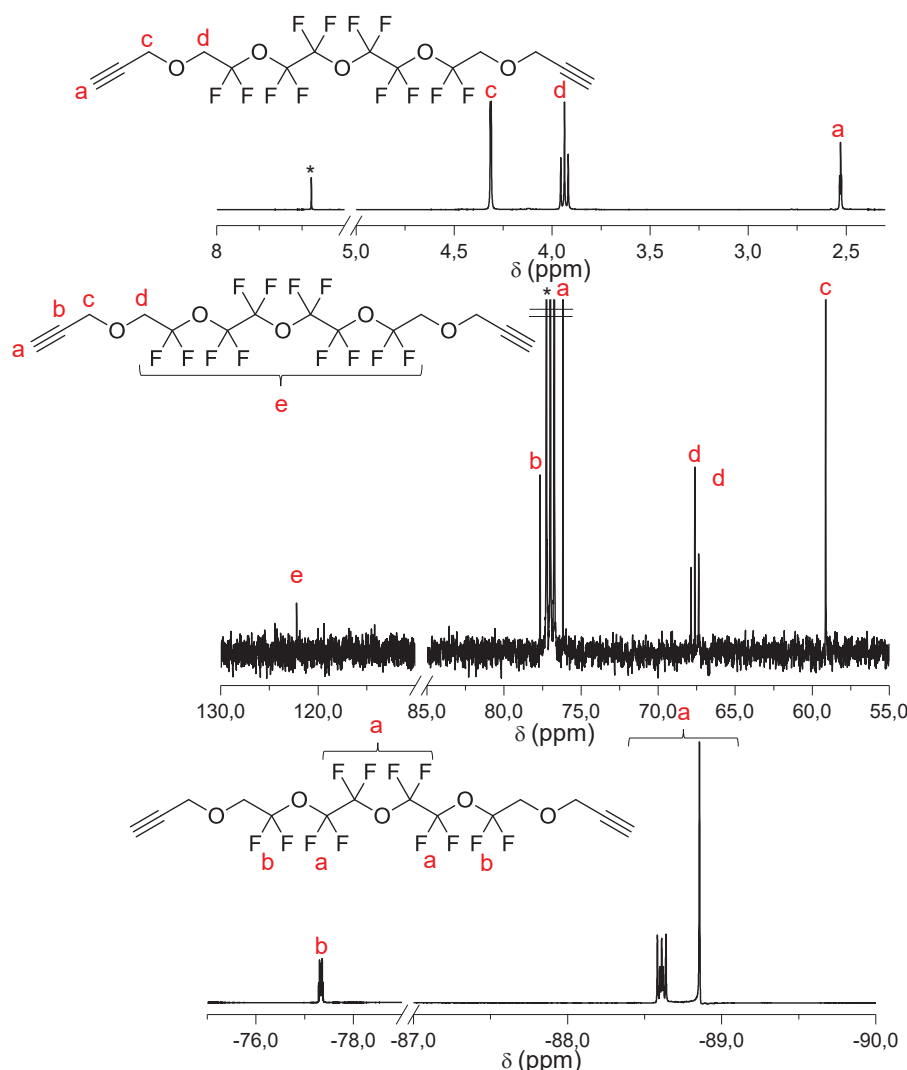


Figure III.1. Spectres de RMN ^1H , ^{13}C ^{19}F du monomère perfluoré dipropargylique **11** (CDCl_3 , 25°C , *: Pics attribués au CHCl_3).

III. Synthèse et caractérisation des poly(1,2,3-triazolium)s fluorés **15** et **16**

1. Synthèse des poly(1,2,3-triazolium)s fluorés **15** et **16**

La préparation des poly(1,2,3-triazolium)s fluorés (TPILFs) **15** et **16** est réalisée en deux étapes (**Schéma III.12**). La première consiste en une polyaddition CuAAC du monomère dipropargylique **11** soit avec le diazoture à base de TEG **4** dont la synthèse a été présentée dans le chapitre précédent soit avec le 1,12-diazidododécane **12** préparé selon le protocole expérimental rapporté par Krausz.²⁰ Cette polyaddition est effectuée en présence du système catalytique $[\text{CuIP}(\text{OEt})_3]$, DIPEA] dans le DMF. Après 72 h de réaction à 60°C , les polymères obtenus sont purifiés par précipitation dans l'éther et le catalyseur cuivre est éliminé par extraction liquide/liquide à l'aide du chloroforme et de solutions aqueuses de PMDETA. Les poly(1,2,3-triazole)s fluorés PTFs **13**

et **14**, obtenus avec des rendements respectifs de 86,7 % et 89,1 % se présentent sous forme d'huiles visqueuses jaunâtres.

2. Caractérisation par RMN

Les PTFs **13** et **14** ont été caractérisés en premier lieu par RMN ^1H dans le DMSO deutéré (**Figure III.2**). La formation des noyaux 1,2,3-triazoles a été confirmée d'une part par l'apparition des signaux attribués aux protons **H_a** et situés respectivement vers 8,12 et 8,08 ppm pour les PTFs **13** et **14** et d'autre part par le déblindage des signaux **H_c** et **H_d**. Sur les deux spectres, nous remarquons aussi la disparition totale du triplet correspondant aux protons acétyléniques du monomère dipropargylique **11** ce qui témoigne de l'efficacité de la CuAAC.

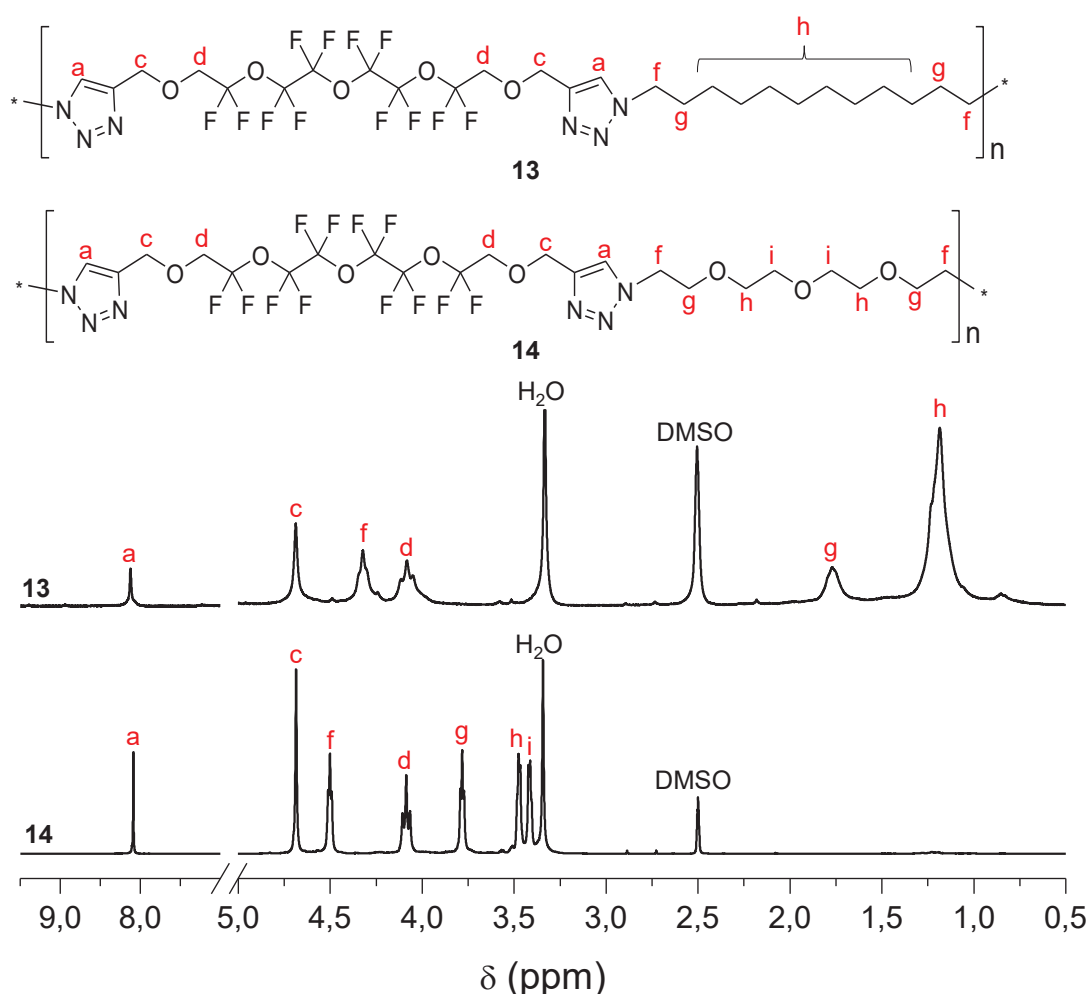


Figure III.2. Spectres de RMN ^1H des PTFs **13** et **14**.

La deuxième étape permettant de conduire aux poly(1,2,3-triazolium)s perfluorés (TPILFs) **15** et **16** consiste en une quaternisation par *N*-alkylation sélective de l'azote *N*-3 des groupes 1,2,3-triazole des PTFs **13** et **14** neutres par le trifluorométhylsulfonylimide de méthyle (**Schéma III.11**).

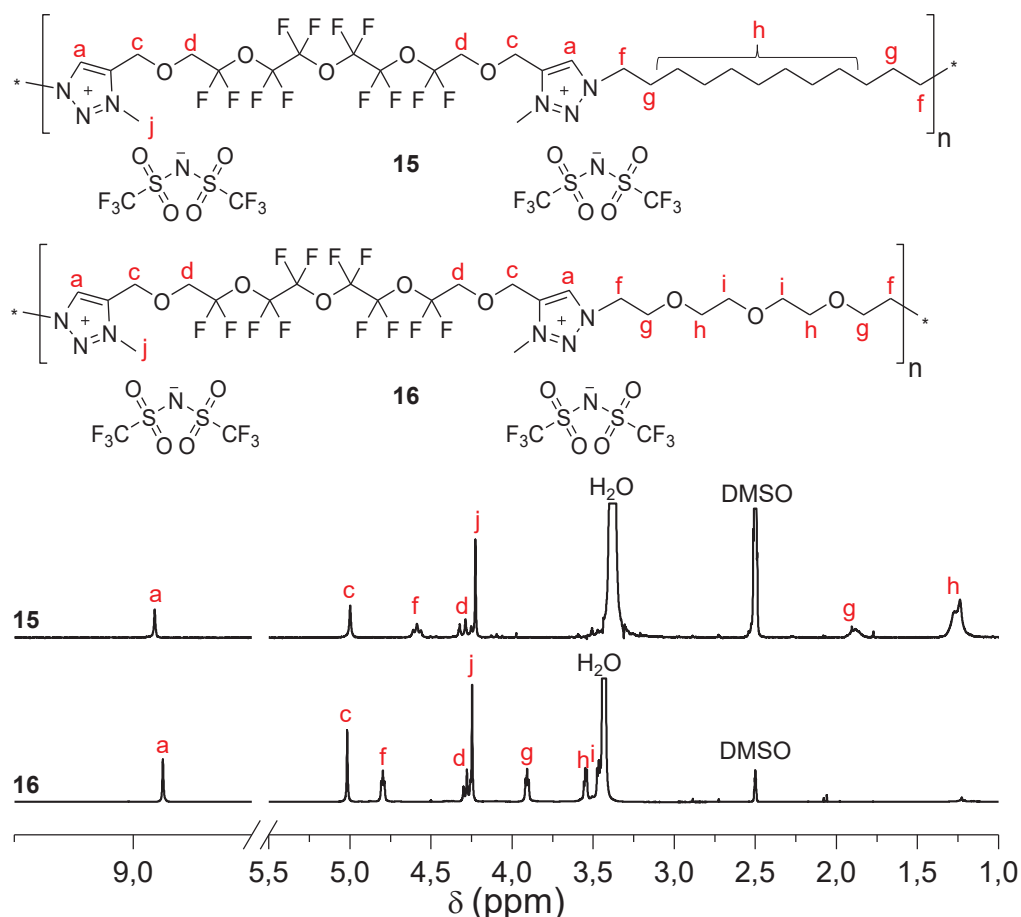


Figure III.3. Spectres de RMN ^1H du TPILFs **15** et **16**.

Afin de prouver l'efficacité du processus de quaternisation appliqué aux PTFs **13** et **14**, nous présentons à titre d'exemple dans ce qui suit, les superpositions des spectres de RMN ^1H , ^{13}C et ^{19}F du TPF **14** et de son analogue quaternisé **16** (Figures III.4, 5 et 6).

En comparant les spectres de RMN ^1H des polymères **14** et **16** présentés dans la superposition de la Figure III.4, nous pouvons noter la présence d'un nouveau singulet apparaissant à 8,87 ppm et qui correspond au proton **H_a** du noyau 1,2,3-triazolium, ainsi que la disparition du signal du même proton du noyau 1,2,3-triazole. De plus, nous notons aussi l'apparition d'un nouveau singulet situé à 4,24 ppm sur le spectre du TPILF **16**, inexistant dans celui de son précurseur **14**. Ce signal correspond au proton du substituant méthyle **H_j**. Enfin, le déblindage observé pour tous les autres signaux du polymère **16** témoigne de l'efficacité de la quaternisation sélective de l'azote *N*-3 des groupes 1,2,3-triazole du poly(1,2,3-triazole) **14**.

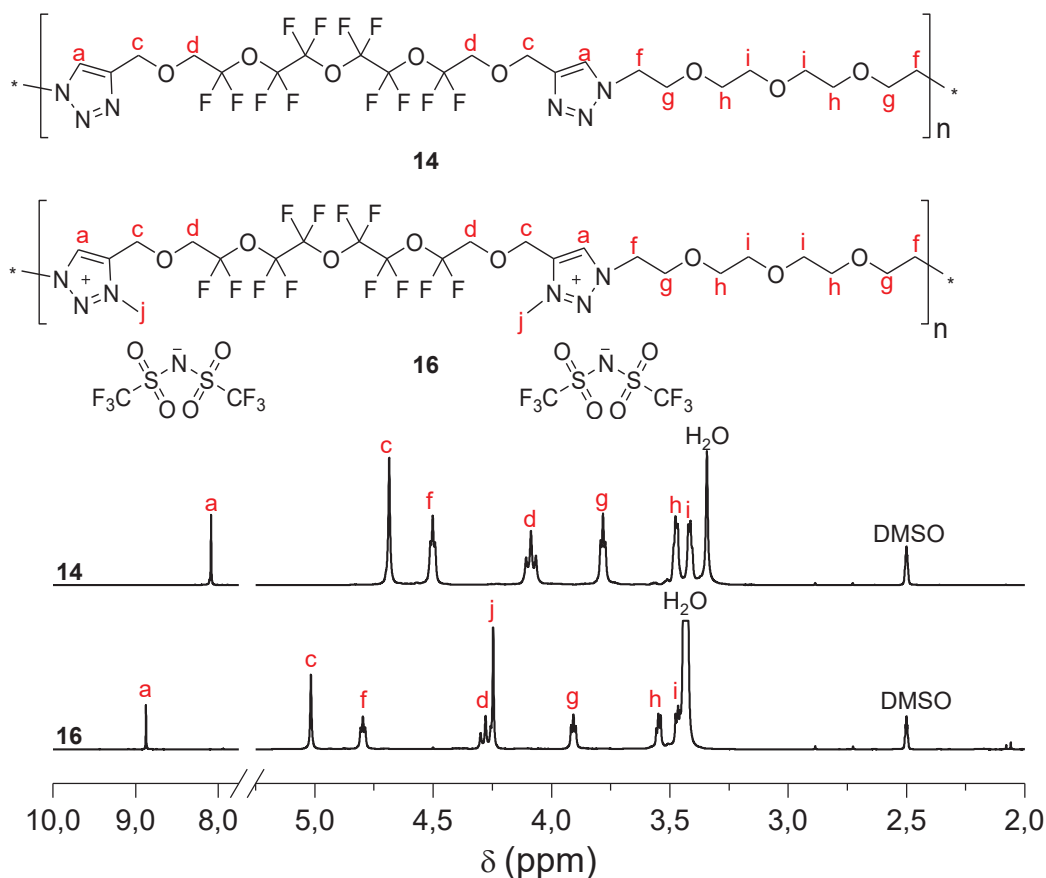


Figure III.4. Superposition des spectres de RMN ^1H du PTF **14** et du TPILF **16**.

La **Figure III.5** montre la superposition des spectres de RMN ^{13}C du poly(1,2,3-triazole) **14** et de son homologue poly(1,2,3-triazolium) **16**. Sur le spectre du polymère **16** nous pouvons noter la présence d'un quadruplet apparaissant à 119,37 ppm. Ce dernier prouve bien la présence du contre-anion TFSI^- . Sur le spectre du poly(1,2,3-triazolium) **16** nous pouvons détecter également un signal intense situé à 38,01 ppm pouvant être facilement attribué au carbone C_j du substituant méthyle. Ce signal est inexistant sur le spectre du polymère **14**.

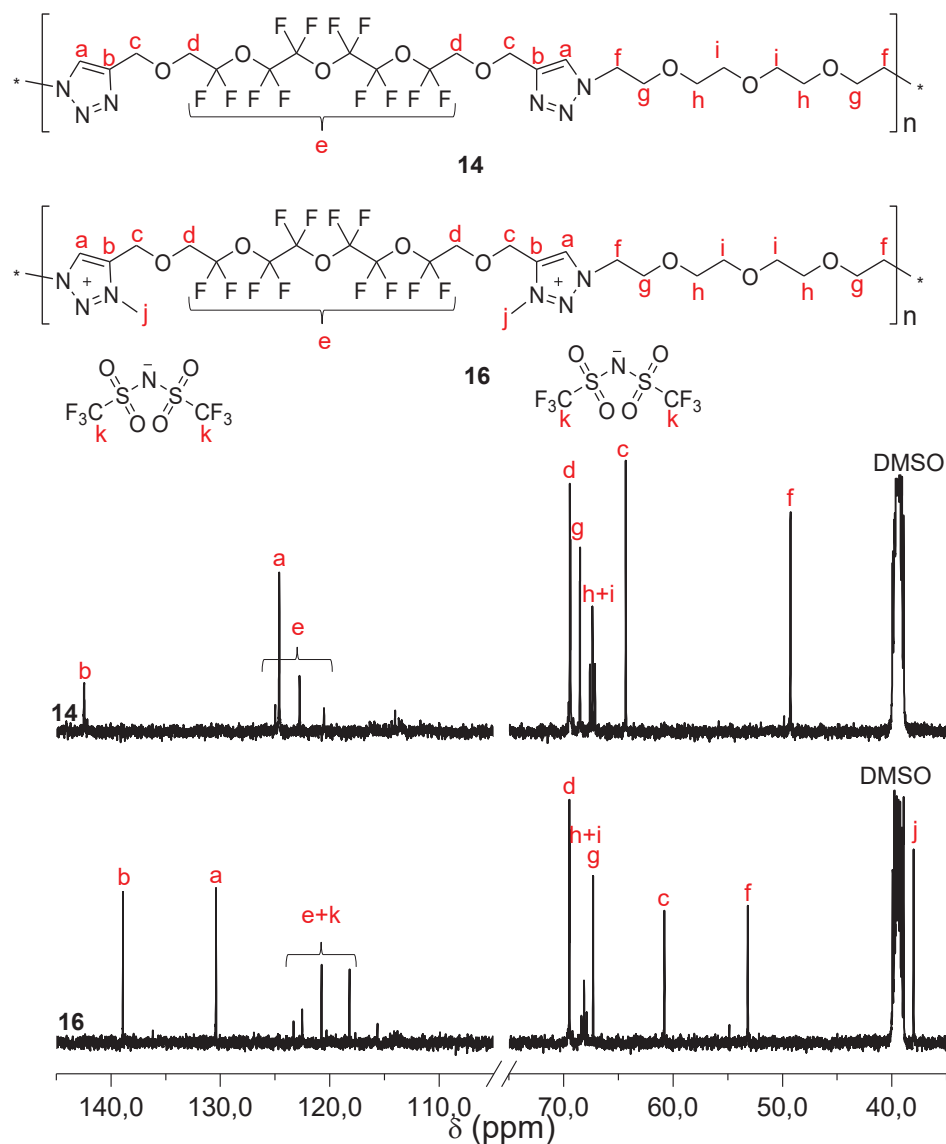


Figure III.5. Superposition des spectres de RMN ^{13}C du PTF **14** et TPILF **16**.

La superposition des spectres de RMN ^{19}F des polymères **14** et **16** présentée dans la **Figure III.6** témoigne elle aussi de la transformation conduisant au poly(1,2,3-triazolium). En effet, sur le spectre du polymère **16** nous notons l'apparition d'un singulet sortant vers $-78,80$ ppm correspondant au carbone C_c du contre-anion TFSI^- .

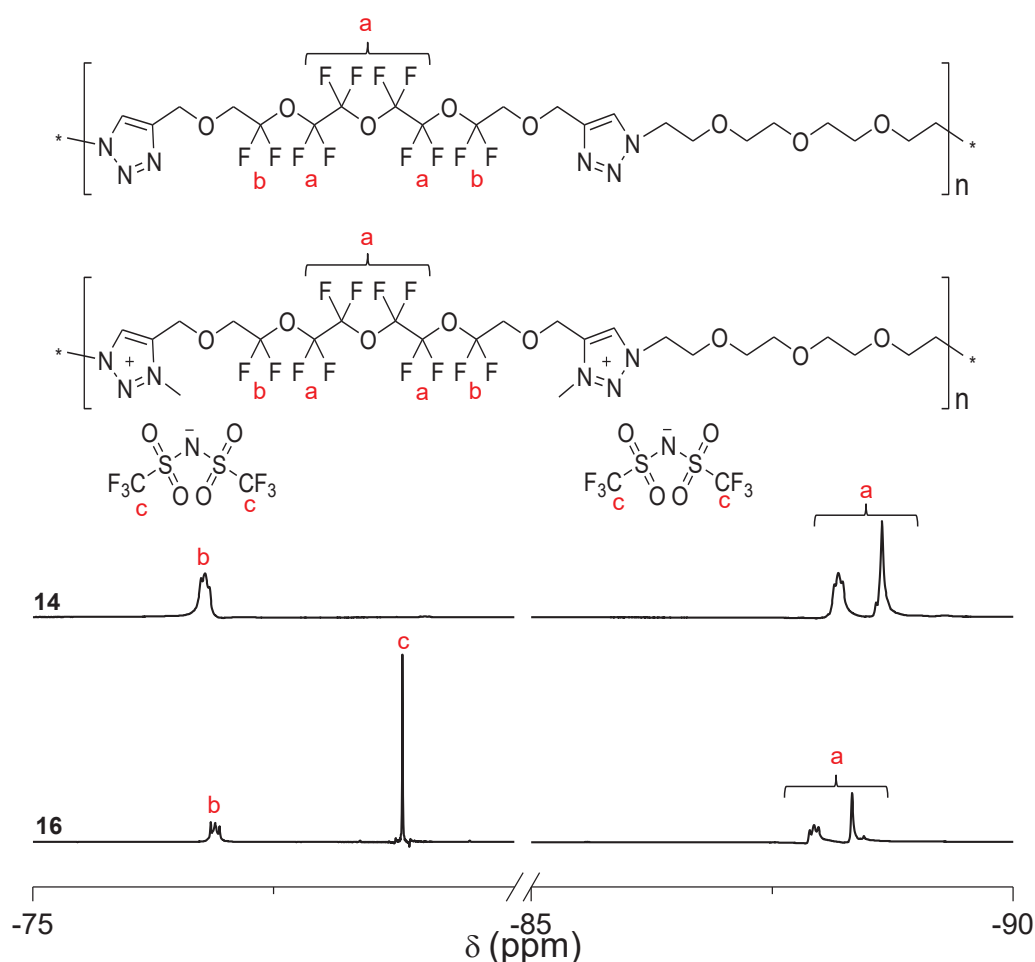


Figure III.6. Spectres de RMN ^{19}F du PTF **14** et TPILF **16**.

3. Étude de solubilité

Des tests de solubilité ont été réalisés avec les quatre polymères **13-16** dans différents solvants et à des concentrations de 1 mg et 10 mg/mL. (Tableau III.1)

Tableau III.1. Solubilité des PTFs **13** et **14** et des TPILFs **15** et **16**.

N°	Solvants ^[a]										
	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	MeOH	EtOAc	Acétone	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CN	DMF	DMSO	PhCH ₃
13	–	~	++	++	++	++	++	++	++	~	–
14	–	++	++	++	++	++	++	++	++	++	–
15	–	++	–	++	++	–	–	++	++	++	–
16	–	++	–	++	++	–	–	++	++	++	–

^[a]“++”: Soluble à 10 mg/mL, “+”: soluble à 1 mg/mL, “~”: partiellement soluble à 1 mg/mL, “–”: insoluble à 1 mg/mL.

En comparant les solubilités des polytriazoles neutres **13** et **14** avec celles des polytriazoliums **15** et **16**, nous pouvons constater, comme il est souvent rapporté dans la

littérature,⁵ que plusieurs changements de solubilité se sont produits après l'alkylation de l'azote *N*-3 des groupes du 1,2,3-triazole. En effet, à l'inverse de leurs précurseurs neutres, les polytriazoliums **15** et **16** deviennent insolubles dans des solvants chlorés tels que le dichlorométhane et le chloroforme ainsi que dans l'acétate d'éthyle.

Par ailleurs, alors que le polytriazole **13** n'est que partiellement soluble dans le méthanol et le DMSO, le polytriazolium **15** correspondant est entièrement soluble à 10 mg/mL dans ces solvants.

Enfin, les quatre polymères demeurent solubles même à des concentrations élevées de 10mg/mL dans des solvants polaires comme l'acétone et le tétrahydrofurane et dans solvants polaires aprotiques à constante diélectrique relativement élevée comme l'acétonitrile et le DMF.

Le fait que ces polyélectrolytes soient largement solubles dans des solvants à faibles températures de vaporisation (comme l'acétone ou le THF) les rend très accessibles pour des applications nécessitant leur utilisation sous forme de films ou de membranes.

4. Propriétés thermiques

Le comportement thermique des polytriazoles fluorés **13** et **14** d'une part et leurs homologues polytriazoliums **15** et **16** d'autre part a été déterminé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG). Dans le **Tableau III.2** nous consignons les températures des transitions observées en DSC ainsi que celles de dégradation correspondant à une perte en masse de 10 %, obtenues par ATG.

Tableau III.2. Propriétés thermiques des PTFs **13** et **14** et des PTILs fluorés **15** et **16**.

N°	T_g^a (°C)	T_m^a (°C)	T_{d10}^b (°C)
13	-21	68	335
14	-32	/	340
15	-38	/	340
16	-29	/	345

^{a)}: obtenu par DSC, ^{b)}: obtenu par ATG

Les courbes DSC ont été enregistrées sous atmosphère inerte et avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min (**Figure III.7**).

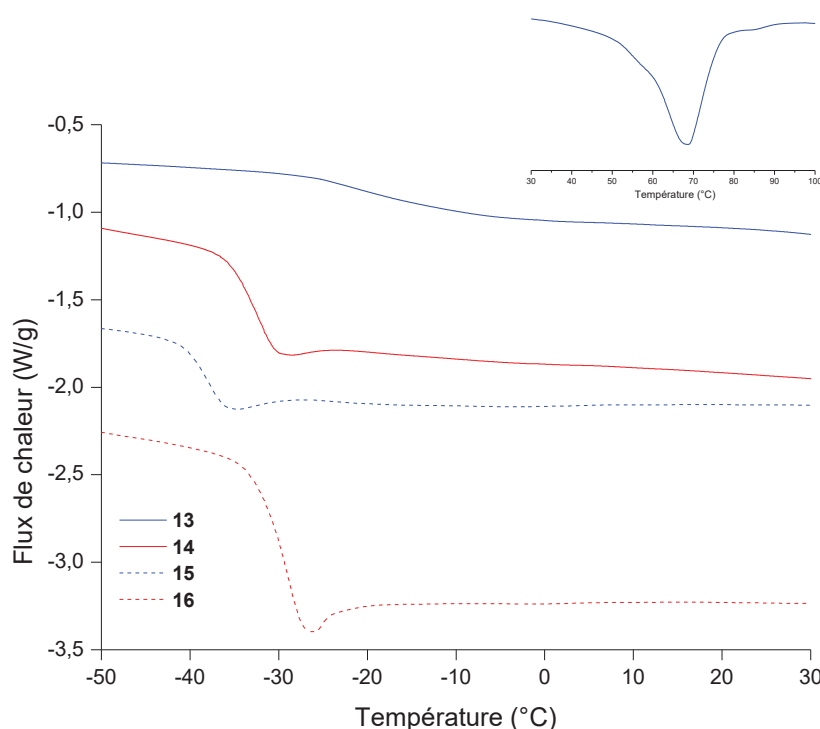


Figure III.7. Courbes DSC des PTFs **13** et **14** et des TPILFs **15** et **16**.

Ces analyses montrent que le polytriazole **13** contenant l'enchainement dodécyle est semi-cristallin alors que le polytriazolium correspondant **15** est amorphe avec une diminution significative des températures de transition vitreuse (T_g) respectivement de -21 à -38 °C.

À l'inverse, la *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole n'a qu'un impact limité sur les polymères à base de tétra(éthylène glycol), vu que les valeurs de T_g augmentent légèrement de -32 à -29 °C pour le polytriazole neutre **14** et polytriazolium **16** respectivement. Ces différences sont principalement dues à la perte de cristallinité du TPILF **15** après l'alkylation de son homologue neutre **13**, alors que le PTF **14** et le TPIL **16** possèdent tous les deux un caractère amorphe.

Il convient de noter que la présence des segments perfluoroethers plus volumineux et moins flexibles engendre une augmentation des T_g par rapport aux analogues hydrocarbonées précédemment rapportés et ayant comme espaceurs des séquences undécanoyle ou TEG entre les groupes 1,2,3-triazolium ($T_g = -68 / -35$ °C et $-38 / -29$ °C pour les analogues hydrogénés et fluorés, respectivement).²⁰

En ce qui concerne les mesures faites par ATG et dont les thermogrammes sont présentés dans la **Figure III.8**, elles témoignent de la bonne stabilité thermique des polytriazoliums **15** et **16** qui présentent des valeurs de T_{d10} supérieures à 340 °C (**Tableau III.2**).

Ces valeurs sont comparables à celles rapportées pour les analogues PTILs ayant un espaceur undécanoyle ou TEG entre les groupes 1,2,3-triazolium ($T_{d10} = 370$ et 340 °C, respectivement). Toutefois, il est surprenant que les valeurs T_{d10} des TPILFs **15** et **16** soient supérieures d'environ 5 °C à celles des PTFs **13** et **14** ($T_{d10} = 335$ et 340 °C, respectivement) alors que généralement la stabilité thermique diminue après la *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole.⁵ Ceci est très probablement dû à la présence des séquences perfluoroéther.

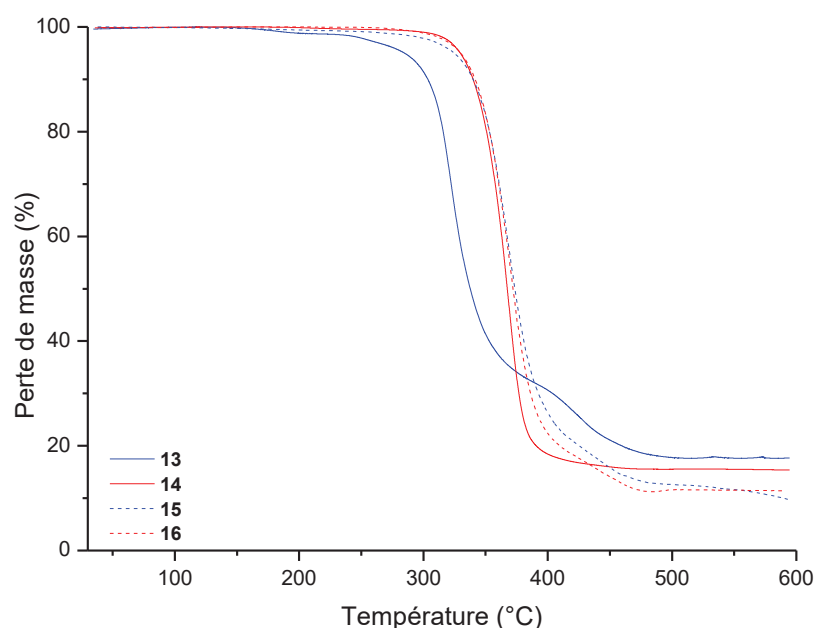


Figure III.8. Thermogrammes ATG des PTFs **13** et **14** et des TPILFs **15** et **16**.

5. Propriétés diélectriques

Les conductivités ioniques des PTIL fluorés **15** et **16** en fonction de la température ont été étudiées par spectroscopie diélectrique à large bande. La conductivité σ_{DC} en fonction de l'inverse de la température déterminée dans des conditions anhydres est présentée dans la **Figure III.9**. Comme il est généralement observé pour les matériaux vitreux, les conductivités ioniques des polymères **15** et **16** au-dessus de leur T_g suivent une dépendance Vogel-Fulcher-Tammann (VFT).

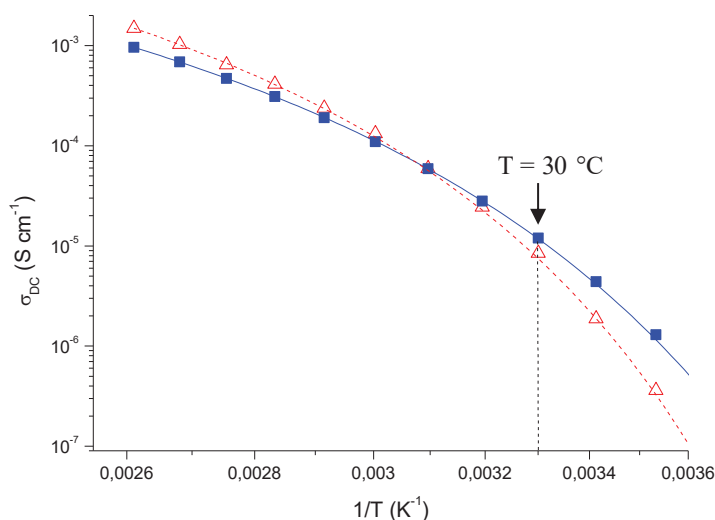


Figure III.9. Conductivité σ_{DC} en fonction de l'inverse de la température des TPILFs **15** (trait plein) et **16** (trait en pointillés).

Pour ce faire les conductivités ioniques ont été alors ajustées à l'aide de l'équation VFT (1),

$$\sigma_{DC} = \sigma_{\infty} \times \exp(-B/(T-T_0)) \quad (1)$$

où σ_{∞} est la conductivité infinie dans la région des hautes températures

B: le paramètre de fit correspondant à l'énergie d'activation de la conduction ionique

et T_0 : la température de Vogel qui varie généralement de 30 à 70 °K en dessous de T_g .

Les paramètres permettant les meilleurs ajustements des courbes expérimentales sont rapportés dans le **Tableau III.3**.

Tableau III.3. T_g et Conductivité ionique des PTILs fluorés **15** et **16**.

N°	T_g^a (°C)	σ_{∞}^b (S/cm)	B^b (K)	T_0^b (K)	$T_g - T_0$ (°C)	σ_{DC}^c at 30 °C (S/cm)
15	-38	0,41	1150	193	42	$1,2 \times 10^{-5}$
16	-29	0,70	1065	210	34	$8,4 \times 10^{-6}$

a): obtenu par DSC, b): obtenu à partir des fits de VTF, c): obtenu par BDS

La **Figure III.10** représente l'évolution de la conductivité réelle σ' des PTILFs **15** et **16** en fonction de la fréquence du champ exciteur et à des températures variant de -70 à $110^\circ C$.

Les TPILFs **15** et **16** présentent des conductivités ioniques relativement élevées et comparables à celle des valeurs de conductivité ionique anhydre. (σ_{DC} à $30\ ^\circ C = 1,2 \times 10^{-5}$ et $8,4 \times 10^{-6}$ S/cm, respectivement) (**Tableau III.3**). Cette différence est cohérente avec l'évolution des valeurs de T_g mesurées par DSC. Elle est attribuée à l'augmentation de T_g de $-38\ ^\circ C$ pour le TPILF **15** à $-29\ ^\circ C$ pour le TPILF **16**. Ces valeurs de conductivité sont supérieures aux valeurs précédemment

rapportées pour des TPILs renfermant des contre anion TFSI[⊖] et qui se situent entre $1,0 \times 10^{-7}$ et $6,7 \times 10^{-5}$ S / cm.^{5, 22}

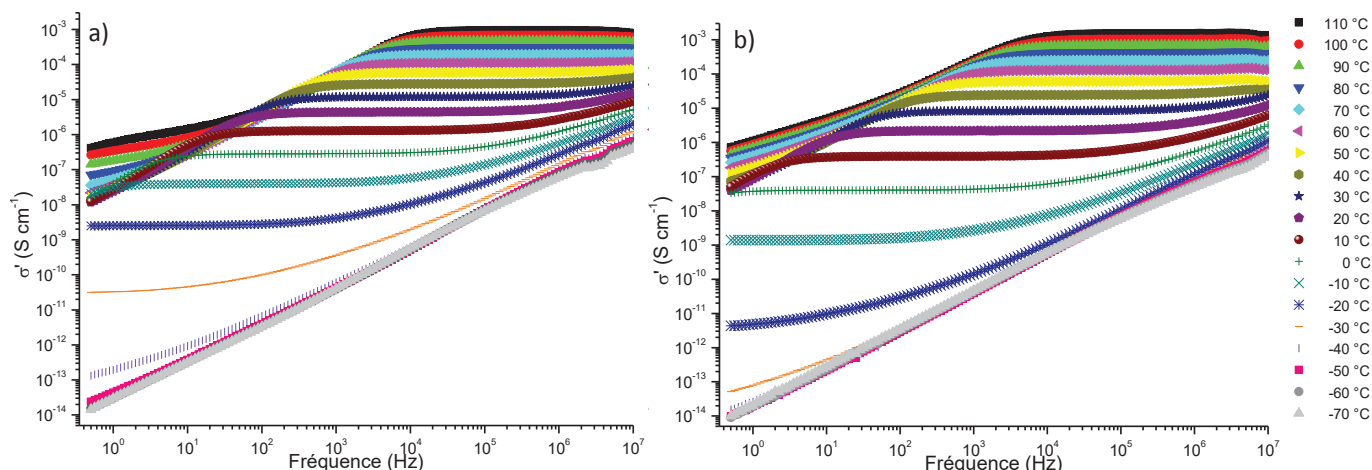


Figure III.10. Évolution de la conductivité réelle en fonction de la fréquence à différentes températures des TPILFs **15** (a) et **16** (b).

Cette différence est cohérente avec l'évolution des valeurs de T_g mesurées par DSC; ce qui est expliqué par l'augmentation de T_g de TPILF **16** par rapport à TPILF **15** (−38 et −29 ° C, respectivement). On a constaté que les valeurs obtenues sont supérieures aux valeurs précédemment mesurées pour les TPILs contenant de contre anion TFSI qui vont de $1,0 \times 10^{-7}$ à $6,7 \times 10^{-5}$ S / cm.^{5, 22} La valeur de conductivité du PTIL **15** à base d'unités dodécyles et perfluoroéthers est comparable à celle du polytriazolium renfermant des enchainements TEG, obtenu par polyaddition CuAAC (AB + AB) précédemment rapporté.²¹ En effet, ce dernier il a une T_g de −35 °C et une conductivité de $1,6 \times 10^{-5}$ S / cm toutes les deux comparables au polytriazolium **15**.

Cependant, la conductivité à 30 °C du TPILF **16** ($8,4 \times 10^{-6}$ S/cm) contenant des unités tétraéthylène glycols et perfluoroéthers est inférieure à la fois à celles du TPILF **15** ($1,2 \times 10^{-5}$ S/cm) et du polytriazolium à base de TEG mentionné plus haut ($1,6 \times 10^{-5}$ S/cm). Cela signifie très probablement que les unités perfluoroéthers sont plus compatibles avec les unités dodécyle que les unités tétraéthylène glycol.

Par ailleurs, il est connu que la solubilisation et la compatibilisation de sels de lithium à ce type de polyélectrolytes, peut améliorer leur conductivité ionique. À cet effet, l'impact de l'ajout de différents sels de lithium au polytriazolium TPILF **16** a été étudié par BDS. Les sels LiSO₃CF₃ et LiTFSI ont été utilisés avec des concentrations massiques de 5 %, alors que deux concentrations de 5 et 15 % ont été utilisées pour le sel LiClO₄. Le choix du polytriazolium **16** a été fait sur la base des unités TEG qu'il renferme et qui sont connus pour permettre une meilleure solubilisation

et dissociation des sels de lithium par rapport aux unités hydrocarbonées aliphatiques que contient le TPILF 15 (Figures III.11 et III.12).

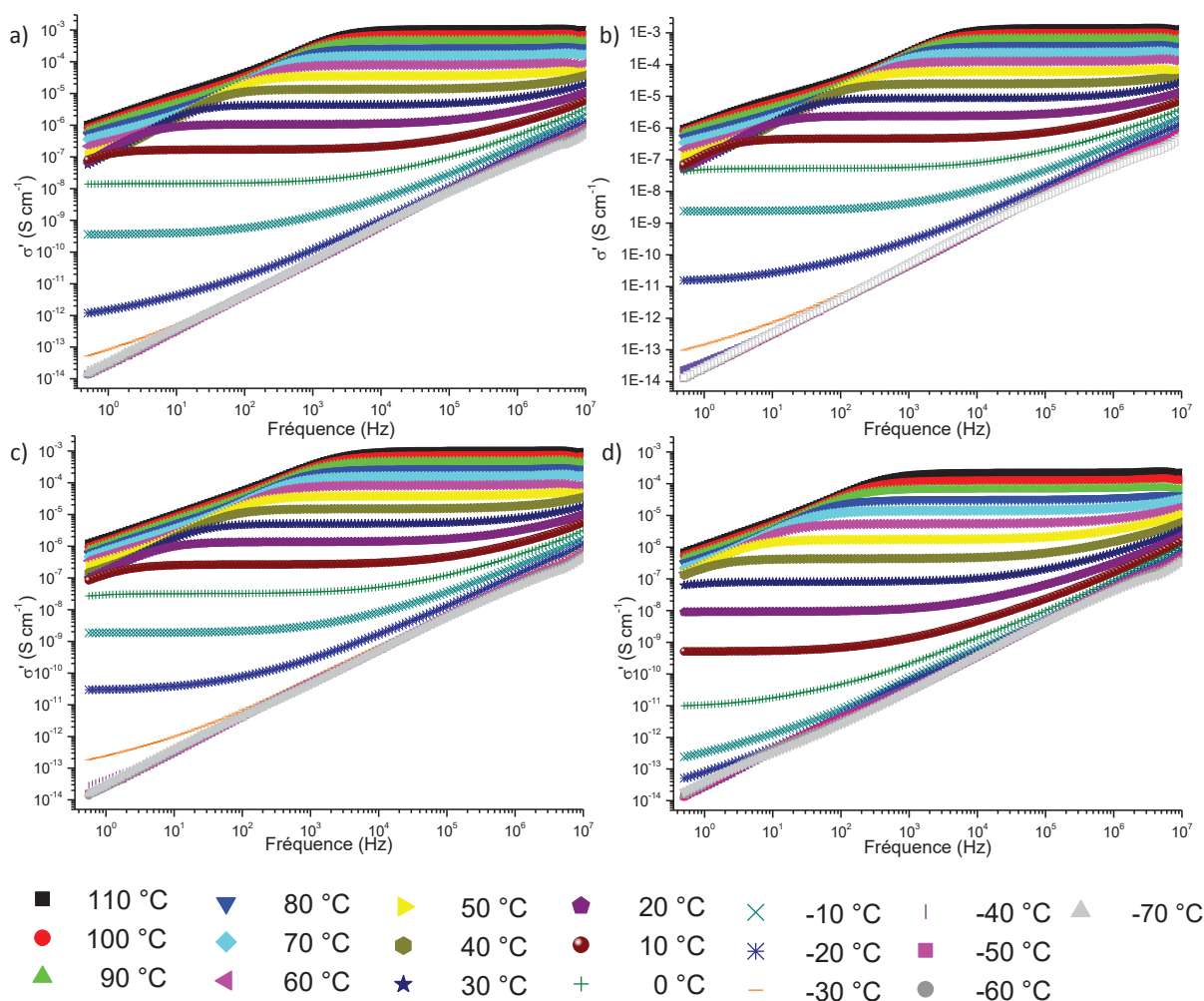


Figure III.11. Évolution de la conductivité réelle en fonction de la fréquence du TPILF 16, à différentes températures et en présence de 5% de LiSO₃CF₃ (a), 5 % de LiTFSI (b), 5 % de LiClO₄ (c) et 15 % de LiClO₄ (d).

Cette étude montre que l'ajout de 5 % en poids de LiSO₃CF₃ entraîne une diminution de la conductivité d'environ 40 fois (σ_{DC} à 30 °C = $2,2 \times 10^{-7}$ S/cm) par rapport à celle mesurée en absence de sel, alors que cette conductivité reste presque inchangée par l'ajout de 5 % en poids de LiTFSI.

D'autre part, l'ajout de 5 % de LiClO₄ provoque une double augmentation de la conductivité atteignant une valeur de $\sigma_{DC} = 1,5 \times 10^{-5}$ S/cm à 30 °C (Figure III.12). En revanche, l'emploi d'une concentration plus élevée de 15 % du même sel engendre une diminution de 115 fois de la conductivité ionique ($\sigma_{DC} = 6,9 \times 10^{-8}$ S / cm à 30 °C). Ceci est probablement dû à une agrégation et à une solubilisation insuffisante d'une telle quantité de LiClO₄ dans la matrice TPIL.

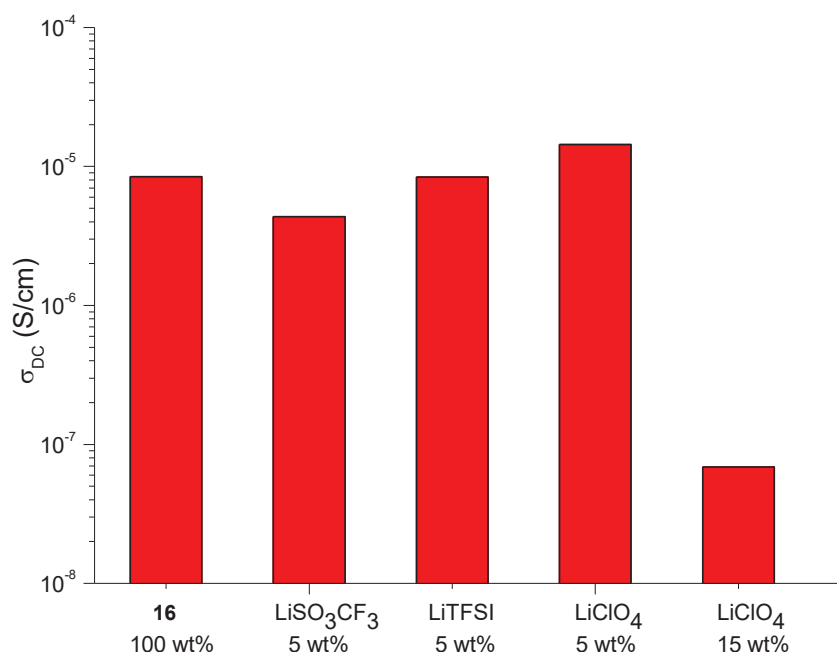


Figure III.12. Conductivité en courant continu à 30 °C du TPILF **16** en absence ou en présence de sels de lithium.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux poly(1,2,3-triazolium)s perfluorés à partir d'un monomère à enchainement éthylèneglycol perfluoré dipropargylique et deux diazotures, le premier à enchainement hydrocarboné en C12 alors que le second est à base de triéthylèneglycol. Le processus de préparation mis en jeu associe l'efficacité de la polyaddition AA + BB par CuAAC à la *N*-alkylation quantitative des groupes 1,2,3-triazole.

L'analyse par spectroscopies de RMN ¹H, ¹³C et ¹⁹F a confirmé l'efficacité de cette réaction par l'apparition de signaux correspondant aux groupes 1,2,3-triazoles et aux substituants méthyles en position *N*-3.

Les analyses faites par DSC ont montré que ces matériaux possèdent des valeurs de T_g supérieures à celles qu'on pouvait s'attendre pour des matériaux fluorés. De plus, les unités perfluoroéthers semblent contribuer à la bonne stabilité thermique de ces matériaux par rapport à leurs analogues précédemment rapportés.

L'étude de conductivité ionique des poly(1,2,3-triazolium)s perfluorés par spectroscopie diélectrique à large bande a fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Les résultats obtenus

ont révélé pour les deux polymères une conductivité ionique élevée avec des valeurs de σ_{DC} enregistrées à 30 °C pouvant atteindre 10^{-5} S/cm.

Le polytriazolium **15** à base d'unités dodécyle a montré une conductivité deux fois plus élevée que son homologue **16** à base d'unités tétraéthylène glycol. Le sel LiClO_4 s'est avéré être le meilleur additif. Quand il est ajouté au polytriazolium **16** à une concentration ne dépassant pas les 5 %, il permet de doubler sa conductivité ionique.

Pour conclure, l'étude de la relation structures – propriétés des polytriazoliums perfluorés montre qu'ils sont des candidats potentiels pour leur utilisation en tant qu'électrolytes polymères dans des dispositifs d'affichage légers et flexibles, les cellules solaires, les batteries et autres dispositifs électrochimiques.

V. Références

- 1 Costa CM, Silva MM, Lanceros-Méndez S. Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications. *RSC Advances* 2013;3:11404–11417.
- 2 Ameduri B. From vinylidene fluoride (VDF) to the applications of VDF-containing polymers and copolymers: recent developments and future trends. *Chem Rev* 2009;109:6632–6686.
- 3 Soulestina T, Ladmiral V, Dos Santos FD, Améduri B. Vinylidene fluoride- and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers. How does chemistry impact properties? *Prog Polym Sci* 2017;72:16–60.
- 4 Yuan J, Mecerreyes D, Antonietti M. Poly(ionic Liquid)s: An Update. *Prog Polym Sci* 2013;38:1009–1036.
- 5 Obadia MM, Drockenmuller E. Poly(1,2,3-Triazolium)s: A New Class of Functional Polymer Electrolytes. *Chem Commun* 2016;52:2433–2450.
- 6 Shaplov AS, Ponkratov DO, Vygodskii YS. Poly(ionic Liquid)s: Synthesis, Properties, and Application. *Polym Sci Ser B* 2016;58:73–142.
- 7 Qian W, Texter J, Yan F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications. *Chem Soc Rev* 2017;46:1124–1159.
- 8 Chen M, White BT, Kasprzak CR, Long TE. Advances in phosphonium-based ionic liquids and poly(ionic liquid)s as conductive materials. *Eur Polym J* 2018;108:28–37.
- 9 Obadia MM, Fagour S, Vygodskii YS, Vidal F, Serghei A, Shaplov AS, Drockenmuller E. Probing the effect of anion structure on the physical properties of cationic 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquid)s. *J Polym Sci Part A: Polym chem* 2016;54:2191–2199.
- 10 Valade D, Boschet F, Roualdes S, Ameduri B. Preparation of solid alkaline fuel cell binders based on fluorinated poly(diallyldimethylammonium chloride)s [poly(DADMAC)] or poly(chlorotrifluoroethylene-co-DADMAC) copolymers. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2009;47: 2043–2058.
- 11 Guterman R, Berven BM, Corkery TC, Nie HY, Idacavage M, Gillies ER, Ragogna PJ. Fluorinated polymerizable phosphonium salts from PH₃: surface properties of photopolymerized films *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2013;51:2782–2792.
- 12 Cordella D, Ouhib F, Aqil A, Defize T, Jerome C, Serghei A, Drockenmuller E, Aissou K, Taton D, Detrembleur C. Fluorinated poly(ionic liquid) diblock copolymers obtained by cobalt-mediated radical polymerization-induced self-assembly. *ACS Macro Lett* 2017;6:121–126.

- Chen S, Funtan A, Gao F, Cui B, Meister A, Parkin SSP, Binder WH. Synthesis and Morphology of Semifluorinated Polymeric Ionic Liquids. *Macromolecules* 2018;51:8620–8628.
- Yang ZZ, Zhao Y, Ji G, Zhang H, Yu B, Gao X, Liu Z. Fluoro-functionalized polymeric ionic liquids: highly efficient catalysts for CO₂ cycloaddition to cyclic carbonates under mild conditions. *Green Chem* 2014;16:3724–3728.
- Liu H, Huang L, Cheng X, Hu A, Xu H, Chen L, Chen Y. *N*-type Self-doping of fluorinate conjugated polyelectrolytes for polymer solar cells: modulation of dipole, morphology, and conductivity. *ACS Appl Mater & Interfaces* 2016;9:1145–1153.
- Schadt K, Kerscher B, Thomann R, and Mülhaupt R. Structured semifluorinated polymer ionic liquids for metal nanoparticle preparation and dispersion in fluorous compartments. *Macromolecules* 2013;46:4799–4804.
- Gao Q, Pan X, Buregeya PI, Lu P, Zhang X, Yan X, Hu Z, Chen S. Stable anion exchange membranes derived from fluorinated poly(aryl ethers) with quaternized fluorene units for fuel cell applications. *J Appl Polym Sci* 2018;135:46301–46310.
- Pang HW, Yu HF, Huang YJ, Li CT, Ho KC. Electrospun membranes of imidazole-grafted PVDF-HFP polymeric ionic liquids for highly efficient quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem A* 2018;6:14215–14223.
- Lopez G, Granado L, Coquil G, Lárez-Sosa A, Louvain N, Améduri B. Perfluoropolyether (PFPE)-Based Vitrimers with Ionic Conductivity. *Macromolecules* 2019;52:2148–2155.
- Neto V, Granet R, Krausz P. Novel class of non-ionic monocatenary and bolaform alkylglycoside surfactants. Synthesis by microwave-assisted glycosylation and olefin cross-metathesis or by “click-chemistry”: physicochemical studies. *Tetrahedron* 2010;66:4633–4646.
- Abdelhedi-Miladi I, Obadia MM, Allaoua I, Serghei A, Ben Romdhane H, Drockenmuller E. 1,2,3-Triazolium-based poly(ionic liquid)s obtained through click chemistry polyaddition. *Macromol Chem Phys* 2014;215:2229–2236.
- Jourdain A, Serghei A, Drockenmuller E. Enhanced ionic conductivity of a 1,2,3-triazolium-based poly(siloxane ionic liquid) homopolymer. *ACS Macro Lett* 2016;5:1283–128.

Chapitre IV

Partie expérimentale

I. Matériel et méthodes

1. Solvants et réactifs

Les solvants organiques usuels ainsi que les produits chimiques que suivants ont été achetés chez Sigma-Aldrich et Merck et utilisés sans purification.

- 3,3',4,4'-(biphenyl-tétracarboxylique) dianhydride (97 %),
- amine propargylique (98 %),
- acétate de sodium (99 %),
- anhydride acétique (99 %),
- diisopropyléthylamine (DIPEA, 99 %),
- iodométhane (CH_3I , 99 %),
- iodure de triéthyle phosphate de cuivre(I) ($\text{CuP}(\text{OEt})_3\text{I}$, 97 %),
- bis[(trifluorométhyl)sulfonyl]imide de lithium (LiTFSI , 99.95 %),
- hydrure de sodium (NaH , 99 %),
- 18-crown-6 (99 %),
- *N,N,N',N'',N'''*-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA, 99 %),
- *N*-méthyl bis[(trifluorométhyl)sulfonyl]imide (CH_3TFSI , 90 %),
- perchlorate de lithium (LiClO_4 , 99,99 %),
- hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6 , 98 %),
- trifluorométhanesulfonate de lithium (LiSO_3CF_3 , 99,995 %)

Le 1*H*,1*H*,11*H*,11*H*-Perfluoro-3,6,9-trioxaundécane-1,11-diol (98 %) a été acheté chez abcr et utilisé sans purification.

Les Monomères dipropargyliques **2** et **3**,¹ α,ω -diazido tétraéthylène glycol **4**, 1,12-diazoture-dodécane **12**² ont été synthétisés tels qu'ils sont décrits préalablement dans la littérature.

2. Méthodes de caractérisation

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H (300, 400 ou 500 MHz), ^{13}C (100 ou 125 MHz) et ^{19}F (282, 376,5 ou 470 MHz) ont été effectués avec des spectromètres Bruker DRX 300, DRX 400 et DRX 500 en utilisant le CDCl_3 ou le $\text{DMSO}-d_6$. La multiplicité des pics est désignée comme suit: m pour multiplet, s pour singlet, d pour doublet, t pour triplet, q pour quadruplet, dd pour doublet dédoublé, bs pour large singlet. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm en référence aux solvants utilisés pour le ^1H ($\delta = 7,26$ ppm pour le singlet du CHCl_3 résiduel, $\delta = 2,50$ ppm pour le quintuplet du DMSO résiduel) et le ^{13}C ($\delta = 77,0$ ppm pour

le centre du triplet du CDCl_3). Les déplacements chimiques du fluor sont donnés en présence de trifluoro-éthanol comme référence.

La spectrométrie de masse haute résolution par électrospray (ESI-HRMS) a été réalisée en mode positif sur un appareillage de type MicrOTOF-Q-II (Bruker Daltonics, Bremen) équipé d'un électronébilisateur l'échantillon a été injecté avec un débit de $150 \mu\text{L.h}^{-1}$ dans un mélange d'eau, de méthanol et de dichlorométhane contenant 0,1 % d'acide formique. Le flux du pulvérisateur étant de 0,6 bar, avec une tension de 3,5 kV et la température du capillaire était de 200°C . La gamme de masse du spectromètre de masse par temps de vol était 50–1000 m/z. Une solution de formiate a été utilisée pour la calibration.

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées avec un appareillage de type DSC Q200 (TA Instrument) calibré avec un étalon d'indium. Les échantillons (5 à 10 mg) ont été préparés à l'aide de capsules hermétiques et mesurés sous un flux d'hélium de 10 mL.min^{-1} pour **13-16** et 25 mL.min^{-1} pour **5-10**. Les échantillons **5-10** ont tout d'abord été chauffés à 120°C avec une vitesse de chauffe de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ puis maintenus à cette température pendant 2 min. Ensuite, la température a été amenée à -50°C avec une vitesse de refroidissement de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ avant de chauffer à nouveau, après un isotherme de 2 min, jusqu'à 120°C avec une vitesse de chauffe de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$. Les échantillons **13-16** ont tout d'abord été chauffés à 110°C avec une vitesse de chauffe de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ puis maintenus à cette température pendant 3 min. Ensuite, la température a été amenée à -70°C avec une vitesse de refroidissement de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ avant de chauffer à nouveau, après un isotherme de 3 min, jusqu'à 120°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. Les températures de transition vitreuse (T_g) ont été mesurées à la mi-hauteur des transitions apparaissant durant la seconde chauffe à l'aide du logiciel TA Thermal Analysis.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec un appareillage de type TGA Q500 (TA Instruments). Un chauffage de 20 à 600°C à une vitesse de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ sous flux continu d'hélium à 60 mL.min^{-1} a été appliqué aux échantillons.

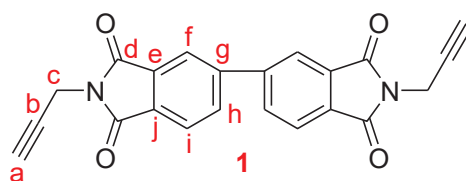
Les masses molaires déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées à 50°C sur un appareil composé d'un injecteur Viscotek VE 5111, d'un double détecteur Viscotek T60 et RI Viscotek VE 3580, d'un système de distribution de solvant Viscotek VE 1122 et d'une colonne de gel $5 \mu\text{m}$ ($300 \times 7.5 \text{ mm}$, polystyrène/divinylbenzène) en utilisant une solution 0,01 M LiTFSI dans le diméthylformamide (DMF). Des solutions de polymères dans le DMF avec 0,01 M LiTFSI (2 mg/mL) ont été préparées et passées à travers des filtres de PTFE. Les masses moyennes en nombre (M_n), les masses moyennes en masse (M_w) et la dispersité ($\mathcal{D}$) ont été

calculées à l'aide d'une courbe d'étalonnage de l'indice de réfraction obtenue avec des étalons polystyrène standards.

La spectroscopie d'impédance diélectrique (BDS) la dépendance en température de la conductivité ionique des **15** et **16** a été étudiée à l'aide d'un appareillage haute résolution de type Alpha-analyzer (Novocontrol GmbH) couplé à un appareillage de contrôle de la température de type Quatro. Une solution de 120 mg dans 0,5 mL de **15** a été déposée sur une électrode de platine (diamètre $\varnothing = 0,5''$), puis évaporée et séchée à 110 °C sous vide pendant 24 h afin d'éliminer les solvants résiduels et d'éventuelles traces d'eau. Après le recuit, une deuxième électrode de platine (diamètre $\varnothing = 1''$) a été placée au-dessus du polymère formé en utilisant un espaceur en téflon d'épaisseur 200 μm pour construire une cellule de mesure dans une configuration de plaque parallèle avec une distance bien définie entre les électrodes. Pour s'assurer de ces conditions, les échantillons ont été placés à l'intérieur du cryostat du spectromètre diélectrique sous flux d'azote puis recuits à 110 °C pendant 4 h. La conductivité complexe $^*(\omega, T) = '(\omega, T) + i. '' (\omega, T)$ a été mesurée en continu durant ce recuit. La mesure de conductivité ionique a été faite dans des conditions isothermes à des températures variant de 110 à - 70 °C par application un balayage de fréquence variant de 10 MHz à 0,1 Hz et d'une tension sinusoïdale de 0.1 V, sous flux constant d'azote afin d'exclure la présence d'oxygène ou d'humidité et de contrôler la température dans la cellule de mesure. La même procédure a été utilisée pour le **16** avec des additifs de sels de lithium (5 wt% LiTFSI, 5 wt% LiSO₃CF₃ et 5 wt% ou 15 wt % LiClO₄).

II. Synthèse du monomères dipropargylique **1**

Les monomères **2** et **3** ont été synthétisés comme c'est décrit dans la littérature.¹

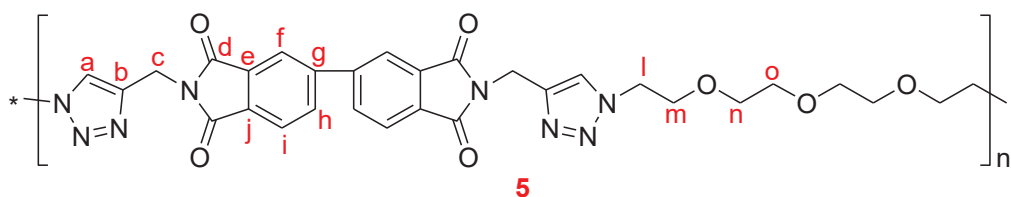


À une solution de 50 mL de NMP contenant 6,00g (18,6 mmol) du dianhydride 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique sont ajoutés 2,47g (41,0 mol) d'amine propargylique par petites portions. Ce mélange est maintenu sous agitation pendant 7h à 50°C. Ensuite une solution composée de 0,08 g d'acétate de sodium (0,97 mmol), 13,4 mL d'anhydride acétique et 6,7 mL de pyridine est ajoutée à ce mélange qui reste maintenu sous agitation pendant 10 h à 70 °C. En fin de réaction et après refroidissement, précipitation dans l'eau, le produit brut est recristallisé dans un mélange DMF/H₂O. Le monomère dipropargylique **1** obtenu avec un rendement de 61,3 % (4,20g) se présente sous forme d'une poudre blanche.

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 8,37 (s, 2H, **H_f**), 8,33 (dd, $J = 7,8$ Hz, $J = 1,5$ Hz, 2H, **H_i**), 8,05 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, **H_h**), 4,41 (d, $J = 2,5$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_c**), 3,29 (t, $J = 2,5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_a**). RMN ^{13}C (400 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 166,20 (4C, NCO; **C_d**), 144,25 (2C, **C_g**), 133,67 (2C, **C_i**), 132,39 (2C, **C_e**), 131,11 (2C, **C_j**), 123,97 (2C, **C_h**), 122,28 (2C, **C_f**), 78,06 (2C, $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **C_b**), 73,87 (2C, $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **C_a**), 26,77 (2C, $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **C_c**). HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{Na}]^+$ calculée pour $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ 391,0689; trouvée, 391,0672.

1. Synthèse des poly (1,2,3-triazole imide)s 5, 6 et 7

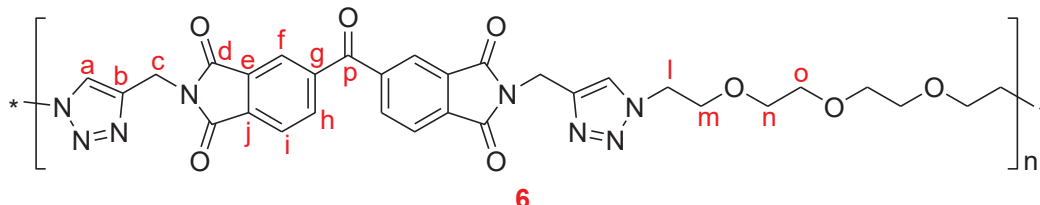
a. Procédure générale de la polyaddition CuACC. Synthèse de 5



Une solution du monomère dipropargylique **1** (866 mg, 2,35 mmol), diazoture **4** (580 mg, 2,35 mmol), $\text{CuP}(\text{OEt})_3\text{I}$ (17 mg, 0,047 mmol) et DIPEA (300 mg, 2,35 mmol) dans NMP (24 mL) est agitée pendant 48 h à 60 °C. Le mélange réactionnel est précipité ensuite deux fois dans l'éther diéthylique (Et_2O), centrifugé et séché sous vide à fin d'obtenir le poly(1,2,3-triazole imide) **5** comme un solide orange (1,20 g, 79,4 %).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 8,27-8,14 (m, 4H, **H_f**, **H_i**), 8,04 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_a**), 7,90 (s, 2H, **H_h**), 4,83 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_c**), 4,45 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_i**), 3,75 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_m**), 3,43 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, **H_n**), 3,38 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_o**).

b. Synthèse de 6

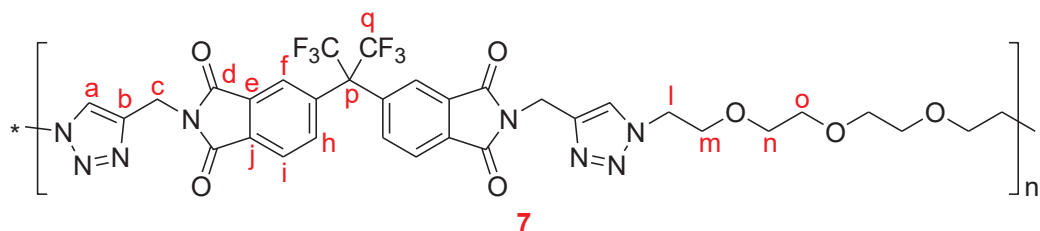


La procédure générale de la polyaddition CuAAC est appliquée au monomère dipropargylique **2** (550 mg, 1,39 mmol) utilisé en présence du diazoture **4** (340 mg, 1,39 mmol), $\text{CuP}(\text{OEt})_3\text{I}$ (10 mg, 0,028 mmol) et DIPEA (180 mg, 1,39 mmol) dans la NMP (10 mL) afin d'obtenir le poly(1,2,3-triazole imide) **6** comme un solide noir (600 mg, 64,4 %).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 8,16 (d, $J = 6,3$ Hz, 2H, **H_i**), 8,07-8,04 (m, 4H, **H_f**, **H_h**, $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_a**), 4,84 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_c**), 4,46 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_i**),

3,76 (s, 4H, NCH₂CH₂OCH₂CH₂O; **H_m**), 3,45 (s, 4H, NCH₂CH₂OCH₂CH₂O; **H_n**), 3,40 (s, 4H, NCH₂CH₂OCH₂CH₂O; **H_o**).

c. Synthèse de 7

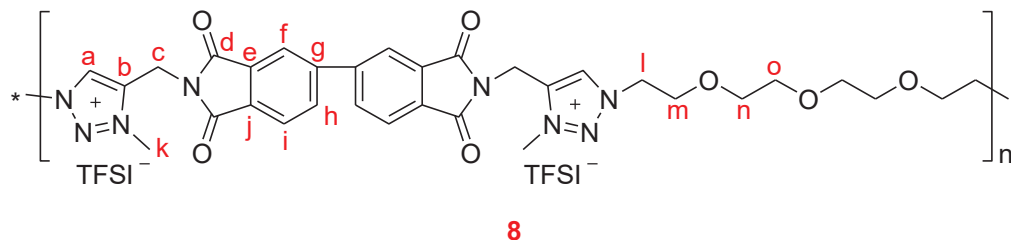


La procédure générale de la polyaddition CuAAC est appliquée au monomère dipropargylique **3** (2,67 g, 5,16 mmol) utilisé en présence du diazoture **4** (1,26 g, 5,16 mmol), CuP(OEt)₃I (40 mg, 0,11 mmol) et DIPEA (0,66 g, 5,16 mmol) dans la NMP (10 mL) afin d'obtenir le poly(1,2,3-triazole imide) **7** comme un solide marron foncé (3,10 g, 75,8 %).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ (ppm)): 8,08-8,04 (m, 4H, **H_i**, NCH₂C=CH; **H_a**), 7,87 (s, 2H, **H_h**), 7,70 (s, 2H, **H_f**), 4,83 (s, 4H, NCH₂C=CH; **H_c**), 4,45 (s, 4H, NCH₂CH₂OCH₂CH₂O; **H_l**), 3,76 (s, 4H, NCH₂CH₂OCH₂CH₂O; **H_m**), 3,46 (s, 4H, NCH₂CH₂OCH₂CH₂O; **H_n**), 3,38 (s, 4H, NCH₂CH₂OCH₂CH₂O; **H_o**).

2. Synthèse des poly (1,2,3-triazolium imide)s **8**, **9** et **10**

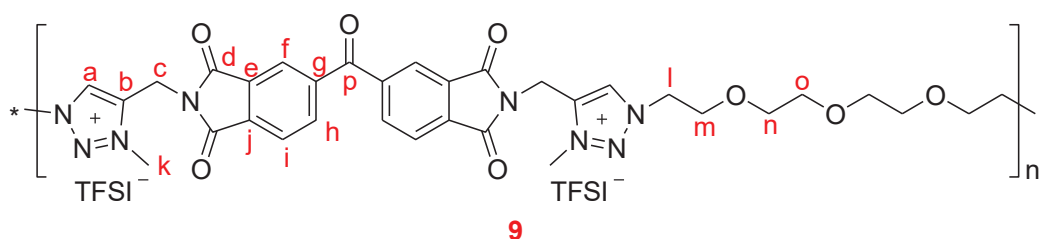
a. Procédure générale de la *N*-alkylation et l'échange anionique. Synthèse de **8**



Une solution de poly (1,2,3-triazole imide) **5** (1,10 g, 1,74 mmol de groupes 1,2,3-triazole) et l'iodo-méthane (1,00 mL, 17,4 mmol) dans le DMF (30 mL) est agitée pendant 72 h à 60 °C. Le mélange réactionnel est précipité une seule fois dans l'acétate d'éthyle et centrifugé pour donner après séchage sous vide le poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium iodé) comme un solide orange (1,30 g, 80,6 %). Une solution de ce dernier intermédiaire (1,00 g, 1,07 mmol de groupes 1,2,3-triazolium) et LiTFSI (460 mg, 1,62 mmol) est dissoute dans le DMF (3 mL) et chauffé à 45 °C pendant 20h. Le mélange est ensuite précipité dans l'eau, dissout dans l'acétonitrile (CH₃CN) et précipité deux fois dans le méthanol (MeOH) pour obtenir après centrifugation et séchage sous vide le polytriazolium **8** comme un solide orange (900 mg, 68,4 %).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 9,02 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; H_a), 8,39-8,32 (m, 4H, H_f , H_i), 8,06 (s, , 2H, H_h), 5,18 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; H_c), 4,79 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H_l), 4,36 (s, 6H, NCH_3 ; H_k), 3,91 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H_m), 3,56 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H_n), 3,48 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H_o). RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 166,69,166,65 (C_d), 144,17 (C_g), 138,48 ($\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C_b), 133,58 (C_i), 132,80 (C_e), 131,50 (C_j), 130,74 ($\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C_a), 124,05 (C_h), 122,12 (C_f), 119,38 (q, $J = 320$ Hz, C_{TFSI}), 69,40 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; C_n , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; C_o), 67,21 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; C_m), 53,04 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; C_l), 38,24 (NCH_3 ; C_k), 29,95 ($\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C_c). RMN ^{19}F (282 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): -79,40 (s, 12F, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$).

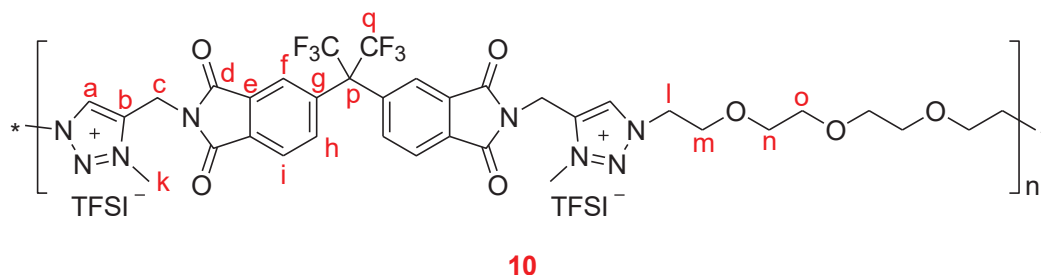
b. Synthèse de 9



La procédure générale de la *N*-alkylation est appliquée pour le polymère **6** (380 mg, 0,56 mmol de groupes 1,2,3-triazole) utilisé en présence de l'iodomethane (0,35 mL, 5,66 mmol) dans le DMF (7 mL). Ensuite la procédure générale de l'échange anionique est appliqué pour le poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium iodé) (130 mg, 0,136 mmol de groupes 1,2,3-triazolium) utilisé en présence de LiTFSI (60 mg, 0,21 mmol) dans le DMF (2 mL) pour donner le **9** comme un solide marron foncé (110 mg, 64,1 %).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 9,01 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; H_a), 8,16-8,13 (m, 6H, H_f , H_h , H_i), 5,19 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; H_c), 4,80 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H_l), 4,35 (s, 6H, NCH_3 ; H_k), 3,92 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H_m), 3,55 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H_n), 3,49 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H_o). RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 193,16 (C_p), 166,36 (C_d), 141,49 (C_g), 138,27 ($\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C_b), 135,75 (C_i), 134,77 (C_j), 132,01 (C_e), 130,89 ($\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C_a), 123,75,123,62 (C_h , C_f), 119,40 (q, $J = 320$ Hz, C_{TFSI}), 69,43 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; C_n , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; C_o), 67,25 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; C_m), 53,07 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ C_l), 38,30 (NCH_3 ; C_k), 30,00 ($\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C_c) ppm. RMN ^{19}F (282 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): -79,40 (s, 12F, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$).

c. Synthèse de 10

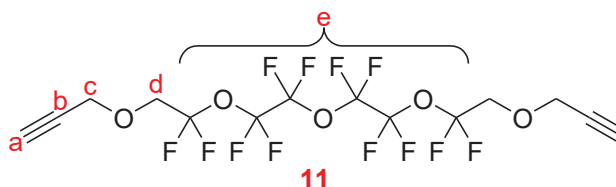


La procédure générale de la *N*-alkylation est appliquée pour le polymère **7** (2,60 g, 3,20 mmol de groupes 1,2,3-triazole) utilisé en présence de l'iodomethane (2,00 mL, 32,0 mmol) dans le DMF (3 mL). Ensuite la procédure générale de l'échange anionique est appliquée pour le poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium iodé) (2,50 g, 2,32 mmol de groupes 1,2,3-triazolium) utilisé en présence de LiTFSI (1,00 g, 3,48 mmol) dans le DMF (4 mL) pour obtenir le **10** comme un solide jaune (2,00 g, 62,5 %).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 8,99 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; **H_a**), 8,14 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, **H_i**), 7,89 (d, $J = 6,8$ Hz, 2H, **H_h**), 7,69 (s, 2H, **H_f**), 5,17 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; **H_c**), 4,80 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_l**), 4,35 (s, 6H, NCH_3 ; **H_k**), 3,91 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_m**), 3,55 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_n**), 3,47 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_o**). RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 166,12, 166,02 (**C_d**), 138,20 ($\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; **C_b**), 137,22 (**C_g**), 135,84 (**C_h**), 133,03 (**C_j**), 132,62 (**C_e**), 130,91 ($\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$; **C_a**), 124,31 (**C_i**), 123,34 (**C_f**), 121,79 (**C_q**), 119,40 (q, $J = 320$ Hz, **C_{TfSI}**), 69,63, 69,47, 69,16 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **C_n**, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **C_o**), 67,27 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **C_m**), 64,49 (t, $J = 26$ Hz, **C_p**), 53,13 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **C_i**), 38,36 (NCH_3 ; **C_k**), 30,08 ($\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}$ **C_c**). RMN ^{19}F (282 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): -63,56 (s, 6F, CF_3C), -79,40 (s, 12F, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$).

III. Protocole relatif aux synthèses décrites dans le Chapitre III

1. Synthèse du monomère α,ω -perfluoroether dipropargylique 11



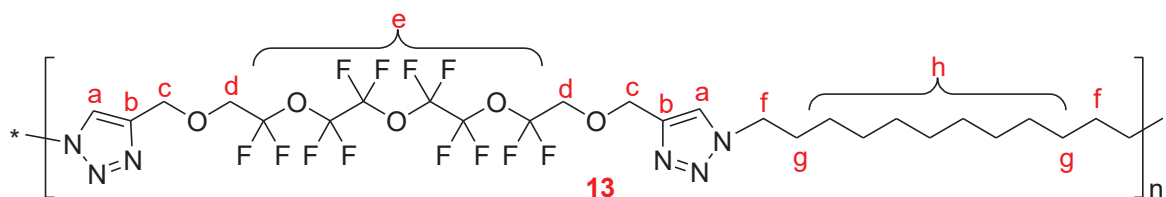
L'hydruure de sodium (2,92 g, 122 mmol) est ajouté par portions à une solution de 1*H*,1*H*,11*H*,11*H*-perfluoro-3,6,9-trioxaundecane-1,11-diol (10,0 g, 24,4 mmol) et 18-crown-6 (100 mg, 0,40 mmol) dans le THF anhydre (350 mL) la réaction est maintenue à 0 °C sous argon. Une solution de bromure de propargyle (10,9 mL, 90,0 mmol) dans du THF anhydre (150 mL) est ensuite ajoutée par portions. Le mélange réactionnel est agité durant une nuit à température ambiante et après la neutralisation du NaH résiduel au méthanol (10.0 mL), il est extrait au

dichlorométhane (CH_2Cl_2 , 2×150 mL). Après le séchage de la phase organique sur MgSO_4 et l'évaporation des solvants le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice en éluant avec l'éther de pétrole. Le produit **11** est obtenu sous forme d'un liquide jaunâtre (8,50 g, 71,7 %).

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 4.31 (d, $J = 2,0$ Hz, 4H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_c**), 3,93 (t, $J = 9,5$ Hz, 4H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_d**), 2,52 (t, $J = 2,0$ Hz, 2H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_a**). RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 124,34-114,20 ($\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$; **C_e**), 77,65 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **C_b**), 76,17 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **C_a**), 67,62 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **C_c**), 59,13 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **C_e**). RMN ^{19}F (470 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): -77,52 ($\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$, 4F), -88,62 - -88,74 ($\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$, 8F).

2. Synthèse des poly(1,2,3-triazole) fluorés **13** et **14**

a. Synthèse de **13**



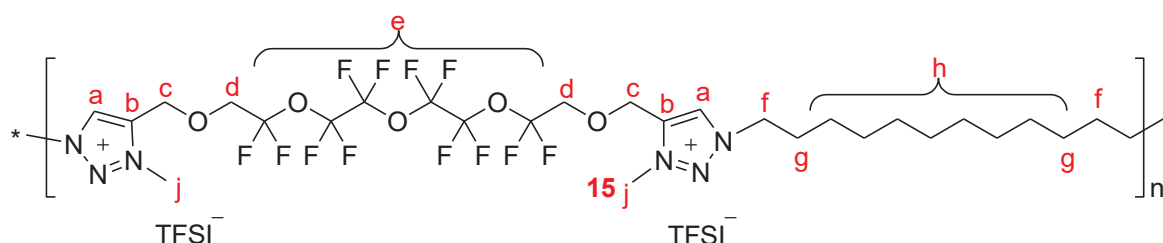
Une solution du monomère dipropargylique **11** (0,25 g, 0,51 mmol), 1,12-diazidododecane **12** (0,13 g, 0,51 mmol), $\text{CuP}(\text{OEt})_3\text{I}$ (4 mg, 0,01 mmol) et DIPEA (66 mg, 0,51 mmol) dans le DMF (2 mL) est agitée pendant 72 h à 60 °C. Le mélange réactionnel est ensuite dilué avec le CH_2Cl_2 et précipité trois fois dans l'éther diéthylique (Et_2O). Le produit est redissout dans le chloroforme (CH_3Cl , 10 mL) et lavé plusieurs fois avec 10 mL d'une solution aqueuse de PMDETA (5 mg/mL) jusqu'à décoloration de la phase aqueuse. La phase organique est alors séchée sur MgSO_4 , filtrée et séchée sous vide afin d'obtenir le poly(1,2,3-triazole) **13** se présentant comme une huile jaunâtre visqueuse (329 mg, 86,7 %).

RMN ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ (ppm)): 8,12 (s, 2H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_a**), 4,68 (bs, 4, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_c**), 4,31 (t, $J = 4,5$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$; **H_f**), 4,10 (bs, 4H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **H_d**), 1,77 (bs, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$; **H_g**), 1,17 (m, 16H, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$; **H_h**). RMN ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ (ppm)): 138,25 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **C_b**), 130,11 (t, $J = 30$ Hz, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **C_a**), 121,21-118,47 ($\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$; **C_e**), 68,53 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **C_d**), 60,81 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; **C_c**), 53,98 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$; **C_f**), 38,43 -25,87 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$; **C_h**). RMN ^{19}F (282 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ (ppm)): -76,70 - -78,74 (4F,

Chemical structure of the repeating unit of poly(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl-1,3,5-tris(4,4,4,4-tetrafluoro-2,2,2-(trifluoromethyl)ethoxy)-2,4,6-trisubstituted-1,3,5-triazine). The structure shows a central 1,3,5-triazine ring substituted at the 2, 4, and 6 positions with 4,4,4,4-tetrafluoro-2,2,2-(trifluoromethyl)ethoxy groups. The repeating unit is enclosed in brackets with a subscript 'n'. Red labels 'a' through 'i' and '14' are used to identify specific atoms and the overall structure.

RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$): 8,08 (s, 2H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; **H_a**), 4,68 (bs, 4H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; **H_c**), 4,50 (t, $J = 5,0$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_f**), 4,08 (t, $J = 9,5$ Hz, 4H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; **H_d**), 3,78 (t, $J = 5,0$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_g**), 3,47 (t, $J = 2,0$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_h**), 3,41 (t, $J = 3,5$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **H_i**). RMN ^{13}C (125 MHz, DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$): 142,45 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; **C_b**), 122,76 (t, $J = 278$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$; **C_e**), 124,61 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; **C_a**), 69,45 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **C_h**), 69,39 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **C_i**), 68,52 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **C_g**), 67,49 (t, $J = 30$ Hz, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; **C_d**), 64,33 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; **C_c**), 49,27 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; **C_f**). RMN ^{19}F (282 MHz, DMSO- d_6 , $\delta(\text{ppm})$): -76,74 - -76,78 (4F, 4F, $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$), -88,18 - -88,64 (8F, $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$).

a. Procédure générale de la *N*-alkylation des groupes triazoles. Synthèse de 15

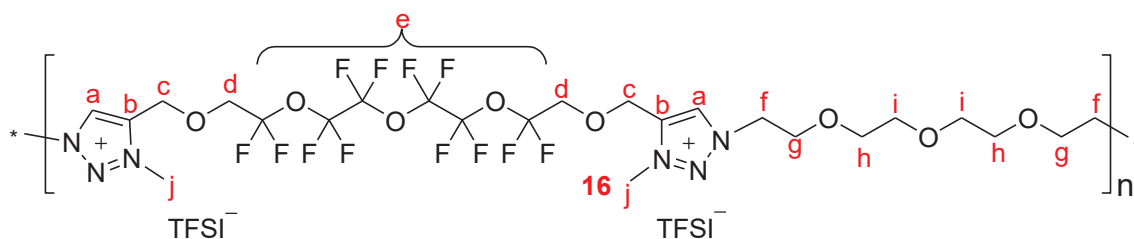


117

précipité trois fois dans l'éther pour donner après séchage sous vide le poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) se présentant comme une huile visqueuse de couleur marron (712 mg, 99,0 %).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 8,9 (s, 2H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; H-a), 4,99 (bs, 4H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; H-c), 4,58 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$; H-f), 4,28 (bs, 4H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; H-d), 4,22 (s, 6H, CH_3N ; H-j), 1,90 (bs, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$; H-g), 1,23 (m, 16H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$; H-h). RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 139,28 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C-b), 130,30 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C-a), 124,04, 122,45, 117,98 ($\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$; C-e), 119,38 (q, $J = 320$ Hz, C_{TFSI}), 68,40 (t, $J = 30$ Hz, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C-d), 61,15 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C-c), 53,46 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$; C-f), 38,28 (CH_3N ; C-j), 28,91-28,29 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$; C-h). RMN ^{19}F (282 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): -76,74 - -76,83 (4F, $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$), -78,75 (s, 12F, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$), -87,85 - -88,40 (8F, $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$).

b. Synthèse de 16



La procédure générale de la *N*-alkylation est appliquée au polymère **14** (600 mg, 0,88 mmol de groupes 1,2,3-triazole) utilisé en présence de CH_3TFSI (1,21 g, 4,10 mmol) dans l'acétonitrile (7,0 mL). Le poly(1,2,3-triazolium) **16** se présente comme une huile visqueuse de couleur marron (1,06 g, 98,6 %).

RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 8,87 (s, 2H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; H-a), 5,01 (bs, 4H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; H-c), 4,79 (t, $J = 5.0$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H-f), 4,27 (bs, 4H, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; H-d), 4,24 (s, CH_3N ; H-j, 6H), 3,90 (t, $J = 4,5$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H-g), 3,54 (t, $J = 5,0$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H-h), 3,46 (t, $J = 4.0$ Hz, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; H-i). RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 138,91 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C-b), 130,39 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C-a), 122,44, (t, $J = 348$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$; C-e), 119,37 (q, $J = 320$ Hz, C_{TFSI}), 69,49 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; C-h), 69,64 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; C-i), 68,14 (t, $J = 30$ Hz, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C-d), 67,31 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; C-g), 60,80 ($\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$; C-c), 53,18 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$; C-f), 38,01 (CH_3N ; C-j). RMN ^{19}F (282 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): -76,86 (s, 4F, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}$), -78,80 (s, 12F, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$), -87,92 (t, 8F, $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{O}$).

IV. Références

- 1 Hajipour AR, Abrishami F. Synthesis and characterization of novel polyimides containing triazoles units in the main chain by click chemistry. *J Appl Polym Sci* 2012;124:1757–1763.
- 2 Gowasmi LN, Houston ZH, Sarma SJ, Jalistgi SS, Hawthorne MF. Efficient synthesis of diverse heterobifunctionalized clickable oligo(ethylene glycol) linkers: portential applicaions in bioconjugation and targeted drug delivery. *Org Biomol Chem* 2013;11:1116–1126.

Conclusion Générale & Perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse ont pour objectif une contribution au développement de nouveaux poly(liquide ionique)s (PILs). Ces matériaux parus depuis quelques décades, suscitent de plus en plus l'intérêt des chercheurs puisqu'ils ouvrent la voie à un large spectre d'applications. L'essor que connaît actuellement des domaines comme ceux des énergies alternatives, le stockage électrochimique, les matériaux dits "intelligents" (stimulables, auto-réparants...) ou des applications relevant de la séparation membranaire ou la catalyse... font de cette nouvelle classe de polymères une des tendances actuelles des principaux thèmes de recherche. Dans ce contexte, nous avons envisagé dans le cadre de cette thèse l'élaboration de nouveaux polymères conducteurs ioniques polyimides ou perfluorés renfermant dans leur enchainement macromoléculaire des entités chargées 1,2,3-triazoliums. Bien que les PILs à base de 1,2,3-triazoliums (TPILs) n'ont vu le jour que récemment, la facilité de leur obtention et les propriétés qu'ils révèlent en font leurs succès.

Le **premier chapitre** fait office d'un état de l'art se rapportant aux cinq dernières années des travaux décrivant la mise au point ainsi que l'étude des propriétés et les applications de différentes architectures macromoléculaires TPILs. Les stratégies adoptées pour leur conception et la formation des structures 1,2,3-triazoliums associent souvent une cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen catalysée par le cuivre (I) (CuAAC), connue comme étant la réaction phare de la chimie "Click", à des réactions de N-alkylation des triazoles formés et à des méthodes récentes de polymérisation. Ces transformations pouvant avoir lieu au cours de la croissance des chaînes ou par des processus impliquant une post-modification ont conduit à des matériaux où l'unité 1,2,3-triazolium se trouve au sein de la chaîne macromoléculaire, en tant que groupe pendant ou appartenir à un réseau thermodurcissable (statique) ou dynamique à l'instar d'un vitrimère.

Le **deuxième chapitre** décrit les travaux réalisés pour l'élaboration d'une nouvelle série de poly(triazolium imide)s. Ils sont obtenus par polycycloaddition CuAAC (AA+BB) de monomères bis-propargyliques, préalablement préparés par imidation de dianhydrides aromatiques avec la propargylamine et un diazoture α,ω -diazidotétraéthylèneglycol (TEG). Les poly(triazole imide)s neutres (PTI) ainsi obtenus sont par la suite *N*-méthylés par un excès d'iodométhane puis traités via un échange anionique à l'aide du sel LiTFSI. Cette stratégie constitue une nouvelle approche permettant d'abord d'aboutir à des PTIs par un processus simple, efficace et orthogonal tel que la CuAAC et donc moins complexe que celui de la préparation "classique" des polyimides à partir de dianhydrides et de diamines où l'emploi de hautes températures est souvent nécessaire pour la cyclisation des poly-amide-acides intermédiaires en polyimides. Par cette méthode, la cyclisation a lieu sur les précurseurs, ce qui permet de mieux maîtriser leur fonctionnalisation en imide. De plus, cette approche permet l'insertion dans l'enchainement macromoléculaire des structures 1,2,3-triazoles qui à eux seuls peuvent conférer aux PTIs d'autres propriétés intéressantes. Cependant,

en dépit de la présence des segments flexibles de TEG au sein des chaînes polymères, la solubilité des PTIs résultants était limitée dans la plupart des solvants organiques à part les solvants aprotiques à constante diélectrique élevée comme le DMF, le DMSO et la NMP. Seul le PTI à base du monomère bis-propargylique issu du dianhydride 4,4'-(hexafluoroisopropylidène) diphthalique était soluble en plus de ces solvants dans le chloroforme ou l'acétonitrile, ce qui présente un avantage pour des applications filmogènes. De ce fait, la détermination des masses molaires n'était possible que par la RMN ^1H et pour un seul des PTIs préparés où les signaux correspondants aux extrémités de chaînes étaient visibles ($M_n \approx 9,8 \text{ kDa}$). En revanche, la solubilité des trois poly(triazolium imide)s (TPTIs) obtenus après la *N*-méthylation et l'échange ionique de leurs précurseurs neutres à l'aide de LiTFSI était nettement améliorée, comme il a été souvent rapporté dans la littérature à cause de la présence des charges ioniques le long des chaînes. De plus la caractérisation par spectroscopie de RMN ^1H et ^{13}C a révélé qu'aussi bien la *N*-méthylation que l'échange anionique étaient efficaces et quantitatifs. Les masses molaires des TPTIs déterminées par SEC sont dans la norme des valeurs obtenues pour des polymères issus d'un mécanisme par étapes et se situent entre 15,4 et 46,9 kDa avec une dispersité variant de 1,47 à 1,95. L'étude des propriétés thermiques de PTIs neutres et TPTIs chargés à l'aide de DSC et ATG révèle qu'ils sont tous amorphes avec des valeurs de T_g relativement faibles par rapport à celles habituellement rencontrées pour les polyimides en général. Ceci est attribué à la présence des segments TEG se trouvant dans le squelette macromoléculaire et conférant à ces matériaux un caractère plutôt flexible. De même, bien que la stabilité thermique de l'ensemble des échantillons soit satisfaisante ($320^\circ\text{C} < T_{d20} < 385^\circ\text{C}$) elle se trouve altérée par la présence des structures à base de TEG ainsi que par les unités 1,2,3-triazoles/1,2,3-triazoliums dont la stabilité thermique est nettement inférieure à celles des structures imides. Enfin les essais d'élaboration de membranes effectués sur les TPTIs étaient non concluants. Même si des membranes autoportantes ont pu être obtenues avec deux des trois TPTIs préparés, leurs propriétés mécaniques n'étaient pas satisfaisantes pour conduire des essais de perméation en vue de déterminer leurs propriétés de séparation des gaz.

En termes de perspectives, il serait donc intéressant d'améliorer les propriétés mécaniques de ces TPTIs. L'introduction de structures plus rigides au niveau du monomère diazotures en tenant compte d'un bon compromis avec la solubilité des PTIs neutres permettant leur traitement ultérieur par *N*-alkylation et par échange ionique est une solution envisageable. Des processus monotope impliquant la polyaddition thermique des mêmes précurseurs imides bis-propargyliques et diazotures en présence d'agents alkylants dihalogénures ou sulfonimides, serait également une possibilité à explorer.

Enfin le **troisième chapitre** présente l'élaboration de nouveaux matériaux polyelectrolytes à base d'enchaînement 1,2,3-triazolium incorporant des unités perfluorées. Dans l'étude bibliographique présentée en guise d'introduction à ce chapitre, nous avons relevé très peu d'exemples qui citent l'élaboration de PILs à base de cations 1,2,3-triazoliums renfermant des segments perfluorés dans la chaîne principale ou sous forme de chaînes latérales à côté des nombreuses structures contenant du fluor sous forme de contre-anions perfluorés.

En adoptant la même stratégie que précédemment, deux poly(1,2,3-triazolium)s fluorés (TPILFs) ont été préparés en deux étapes par polyaddition CuAAC AA+BB entre un perfluoroether α,ω -bis-éthylénique et deux diazotures à enchaînement aliphatique hydrocarboné (1,12-diazidododecyl) ou à base de tétraéthylèneglycol suivi d'une *N*-alkylation des poly(1,2,3-triazole)s neutres résultants par le *N*-méthyl bis(trifluorométhylsulfonyl)imide. La solubilité de ces matériaux neutres et chargés dans les solvants organiques usuels étant nettement meilleure que celle de la première série de TPTIs a rendu leur caractérisation plus aisée. Cependant, dans certains milieux comme les solvants chlorés (CHCl_3 ou CH_2Cl_2) ou l'acétate d'éthyle les deux TPILFs chargés deviennent insolubles ce qui est à l'inverse de ce qui est souvent rapporté pour les PILs. Les analyses par spectroscopie de RMN ^1H et ^{13}C ont confirmé l'efficacité des transformations mises en jeu. Les analyses thermiques par DSC ont montré une chute des valeurs de T_g entre le polytriazole neutre contenant l'enchaînement dodécyle et son homologue chargé alors que la *N*-méthylation des groupes 1,2,3-triazoles du polymère à base de tétraéthylène glycol n'a qu'un impact limité. D'autre part, les valeurs de T_{d10} déterminées par ATG et qui se trouvent aux alentours de 340 °C pour l'ensemble des polymères neutres et chargés témoignent d'une bonne stabilité relativement acceptable. L'étude de conductivité réalisée par BDS dans des conditions anhydres à 30°C a montré une conductivité ionique élevée ($1,2 \times 10^{-5}$ et $8,4 \times 10^{-6}$ S/cm, respectivement pour les TPILFs à enchaînement hydrocarboné et à base de TEG). Quant au suivi de l'effet du dopage du TPILF à enchaînement TEG par des sels de lithium effectué aussi par BDS, il a révélé que le meilleur additif est LiClO_4 . Quand ce dernier est ajouté au TPILF à une concentration ne dépassant pas les 5 %, il permet de doubler sa conductivité ionique.

Grace à l'ensemble de ces propriétés, de larges perspectives s'offrent à ces matériaux poly(1,2,3-triazolium)s perfluorés notamment en tant qu'électrolytes polymères dans des dispositifs de microélectronique et électrochimiques. Par ailleurs, des solutions sont encore possibles pour l'exploration de ce type de matériaux perfluorés. Par exemple l'insertion de structures aromatiques porteurs de groupes sulfonés en vue de leur utilisation en tant que membranes à échange de protons pour piles à combustible est envisageable.

Pour aller plus loin dans l'optimisation des deux familles de polymères conducteurs ioniques développés dans ce travail, des efforts sont encore à consacrer notamment pour la conception de monomères α -azido- ω -alcyne plus faciles à polymériser en terme de la maîtrise de la stœchiométrie, l'optimisation de conditions de synthèse pour améliorer la solubilité notamment de la première famille de poly(1,2,3-triazolium imide)s, l'extension à des procédés du type monotopes à travers une polycycloaddition thermique en absence de solvants et de catalyseurs ou l'emploi d'agents alkylants conduisant à des extrémités sulfonées en vue de l'emploi de la deuxième famille poly(1,2,3-triazolium)s perfluorés dans des applications membranaires.

