N°d'ordre NNT : **2016LYSE1109**

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale Matériaux de Lyon (ED 34)

Spécialité de doctorat : Matériaux Innovants
Discipline : Chimie et physico-chimie des Polymères

Soutenue publiquement le 24 Juin 2016, par :
Mona Marie OBADIA

Développement de méthodes accélérées pour la synthèse de polymères et réseaux conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium

---

Devant le jury composé de :

M. Didier GIGMES	Directeur de Recherche CNRS CROPS Université Aix Marseille	**Rapporteur**
M. Daniel TATON	Professeur d'Université LCPO Université Bordeaux 1	**Rapporteur**
Mme Valérie SAUVANT-MOYNOT	Chef du Département Electrochimie et Matériaux IFP Energies Nouvelles	**Examinateur**
M. Philippe CASSAGNAU	Professeur d'Université IMP Lyon 1	**Examinateur**
M. Eric DROCKENMULLER	Professeur d'Université IMP Lyon 1	**Directeur de thèse**
M. Damien MONTARNAL	Chargé de Recherche CNRS C2P2 Lyon 1	**Co-encadrant**

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le professeur Frédéric FLEURY**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. H. HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. J-C. PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), UMR CNRS 5223 à l'Université Claude Bernard Lyon 1.

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Philippe Cassagnau, directeur de l'IMP, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire durant ces trois années.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur Eric Drockenmuller qui a su exploiter le potentiel de ce sujet à travers des idées novatrices. Merci pour son implication et pour m'avoir fait bénéficier de son expérience aussi bien sur le plan expérimental que pour la rédaction de publications scientifiques.

J'adresse aussi tous mes remerciements à Damien Montarnal, mon précieux co-directeur de thèse, que j'ai connu post-doc à l'IMP puis chargé de Recherche à C2P2 et qui s'est toujours montré disponible pour m'aider sur les caractérisations rhéologiques et mécaniques et sur la compréhension du comportement vitrimère de nos matériaux.

Mes remerciements vont également à Monsieur Didier Gigmes, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille, et Monsieur Daniel Taton, Directeur de Recherche au CNRS Université de Bordeaux 1, qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie aussi Madame Valérie Sauvant-Moynot, Chef de Département à l'IFPEN de Solaize, pour avoir été présente à mon jury de thèse en tant qu'examinatrice et apporté un regard applicatif à mes travaux.

Enfin, je remercie mes parents pour le soutien quotidien qu'ils m'ont apporté pendant mes années d'études.



RESUME

Titre : Développement de méthodes accélérées pour la synthèse de polymères et réseaux conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium.

Cette thèse s'intéresse au développement de procédés monotopes (en une seule étape) permettant la synthèse accélérée de polymères conducteurs ioniques.

Une étude bibliographique sur les poly(liquides ioniques) à base 1,2,3-triazolium (TPILs) a démontré leurs richesses structurale et fonctionnelle inégalées. Leur synthèse requiert cependant plusieurs étapes nécessitant l'emploi de catalyseurs, de solvants et d'agents de polymérisation.

Une première partie est consacrée au développement d'une voie de synthèse accélérée permettant d'accéder en une seule étape, sans solvant, ni catalyseur à des TPILs de structures variées. Il est en effet aisément possible de moduler les structures chimiques de l'espaceur, du contre-anion et du substituant en position *N*-3 du groupe 1,2,3-triazolium à partir d'un large choix de monomères α-azoture-ω-alcyne et d'agents alkylants.

Une seconde partie est consacrée à l'extension de cette voie de synthèse originale à l'élaboration d'une série de réseaux conducteurs ioniques, démontrant ainsi la souplesse du procédé et l'immense possibilité de variation structurale. Ces réseaux possèdent les propriétés uniques des matériaux vitrimères sur la base d'échanges dynamiques des points de réticulation par des réactions de transalkylation des liaisons *C*-*N* sous contrainte et température. Ils peuvent ainsi être remis en forme et recyclés sans pertes majeures de leurs propriétés et constituent donc le premier exemple de vitrimère fonctionnel.

L'ensemble de ces matériaux de par leurs propriétés ainsi que leur rapidité et leur facilité de synthèse constituent donc une avancée majeure dans le domaine des polymères conducteurs ioniques et leurs applications.

Mots clés : poly(liquides ioniques), 1,2,3-triazoliums, chimie click, polymères conducteurs ioniques, vitrimères, réseaux, élastomères, chimie des polymères.

ABSTRACT

Title : Development of accelerated methods for the synthesis of 1,2,3-triazolium-based ion conducting polymers and networks.

This PhD thesis tackles the development of monotopic (or single step) processes enabling the accelerated synthesis of ion conducting polymer materials.

A bibliographic study on 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquid)s (TPILs) have demonstrated their unequaled structural and functional richness. However, their syntheses require several synthetic steps and the use of catalysts, solvents and polymerization mediators.

A first part is devoted to the development of an accelerated synthetic approach enabling in a single step to access TPILs with broad structural variety without solvent nor catalyst. Indeed the chemical structure of the spacer, the counter-anion and the *N*-3 substituent of the 1,2,3-triazolium group can be readily tuned from a broad library of α-azide-ω-alkyne monomers and alkylating agents.

A second part is devoted to the extension of this original synthetic approach to the formation of a series of ion conducting polymer networks, thus demonstrating the flexibility of the process and the broad capacity in structural design. These networks possess the unique properties of vitrimer materials based on dynamic exchanges of the cross-linking points by transalkylation reactions of *C*-*N* bonds under strain and temperature. They can thus be reshaped and recycled without significant loss of their properties, which constitute the first example of functional vitrimer.

The properties of these materials, as well as the rapidity, the versatility and the flexibility of their syntheses constitute a major breakthrough in the field of ion conducting polymer materials and their applications.

Keywords : poly(ionic liquid)s, 1,2,3-triazoliums, click chemistry, ion conducting polymers, vitrimere, networks, elastomers, polymer chemistry.

LISTE DES ABBREVIATIONS PAR ORDRE ALPHABETIQUE

σ_{DC}	Conductivité ionique en courant direct
τ^*	Temps caractéristique de relaxation
E	Module d'Young
E'	Module de conservation
T_α	Température de transition alpha
T_{d10}	Température de dégradation thermique pour 10 % de perte de masse
T_g	Température de transition vitreuse
T_v	Température de vitrification
AgDCA	Dicyanamide d'argent
ATG	Analyse thermogravimétrique
BCP	Copolymère à bloc
BDS	Spectroscopie d'impédance diélectrique
BETI	Bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imide
CH_2Cl_2	Dichlorométhane
$CHCl_3$	Chloroforme
CH_3CN	Acétonitrile
CMRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par le Cobalt
CuAAC	Cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen azoture-alcyne catalysée au cuivre
$Đ$	Dispersité
DCA	Dicyanamide
DCT	Dicyanotriazolate
DEG	Diéthylène glycol
DGEBA	Diglycidyléther du bisphénol A
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMA	Analyse mécanique dynamique
DP_n	Degré de polymérisation moyen en nombre
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
Et_2O	Ether diéthylique
EtOAc	Acétate d'éthyle
EDOT-N_3	3,4-Ethylènedioxythiophène fonctionnalisé azoture

FSI	Bis(fluorosulfonyl)imide
FRP	Polymérisation radicalaire classique
H_2O	Eau
IL	Liquide ionique
ILM	Monomère liquide ionique
KFSI	Bis(fluorosulfonyl)imide de potassium
KTFSAM	2,2,2-Trifluorométhylsulfonyl-*N*-cyanoamide de potassium
LiBETI	Bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imide de lithium
LiTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
MeOH	Méthanol
NaDCT	Dicyanotriazolate de sodium
NMP	*N*-méthyl-2-pyrrolidone
NMRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
$PhCH_3$	Toluène
PIL	Poly(liquide ionique)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PS	Polystyrène
PT	Poly(1,2,3-triazole)
RAFT	Polymérisation radicalaire contrôlée via un processus de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
ROMP	Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse
ROP	Polymérisation par ouverture de cycle
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SEM	Microscopie électronique à balayage
TFSAM	2,2,2-Trifluorométhylsulfonyl-*N*-cyanoamide
TFSI	Bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
THF	Tétrahydrofurane
TIL	Liquide ionique à base 1,2,3-triazolium
TPIL	Poly(liquide ionique) à base 1,2,3-triazolium
WAXS	Diffusion des rayons X aux grands angles
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

SOMMAIRE

Introduction Générale — 1

Chapitre I : Etude bibliographique sur les poly(liquides ioniques)

A. Etat de l'art sur les poly(liquides ioniques) (PILs) — 5

1. Introduction — 5
2. Synthèse et structure de PILs cationiques — 8
3. Synthèse et structure de PILs anioniques — 12
4. Microstructure et applications des PILs — 14
   - 4.1 Microstructure des PILs — 14
   - 4.2 Applications des PILs — 19
5. Conclusions — 30

B. Références bibliographiques — 31

Chapitre II : Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères conducteurs ioniques

A. Développement d'une nouvelle base cationique pour PILs : les 1,2,3-triazoliums — 38

1. Introduction — 38
2. Synthèse et applications de liquides ioniques à base 1,2,3-triazolium — 39
3. Les apports de la CuAAC à l'ingénierie macromoléculaire — 41
4. Les poly(1,2,3-triazoliums): une nouvelle classe de PILs fonctionnels à structure chimique modulable — 44

B. Synthèse de poly(liquides ioniques) comprenant des groupes 1,2,3-triazolium pendants ou associés — 46

1. Introduction — 46
2. Polyacrylates à base 1,2,3-triazolium — 46
3. Polyméthacrylates à base 1,2,3-triazolium — 50
4. Poly(ester de vinyle) à base 1,2,3-triazolium — 52
5. Poly(4-vinyl-1,2,3-triazoliums) — 54
6. Copolymères diblocs ayant un bloc à base 1,2,3-triazolium — 56
7. Polypeptoïde à base 1,2,3-triazolium — 57
8. Cations 1,2,3-trazolium en tant que contre-ions de PILs anioniques — 58
9. Conclusions — 60

C. Poly(liquides ioniques) comprenant des groupes 1,2,3-triazolium insérés dans le squelette polymère — 63
1. Introduction — 63
2. Synthèse et polyaddition par CuAAC de monomères α-azido-ω-alcynes — 63
3. Poly(1,2,3-triazoliums) issus d'une polyaddition par CuAAC — 65
3.1 Introduction — 65
3.2 Influence de la nature chimique de l'anion et du groupe pendant en position *N*-3 — 66
3.3 Influence de la nature chimique de l'anion — 68
3.4 Influence de la nature chimique du monomère α-azido-ω-alcyne — 71
3.5 Poly(1,2,3-triazoliums) hyperbranchés — 74
3.6 Conclusions — 77

D. Fonctionnalisation et réticulation des poly(1,2,3-triazoliums) — 80
1. Introduction — 80
2. TPILs fonctionnels obtenus par *N*-alkylation des poly(1,2,3-triazoles) — 81
2.1 Introduction de groupements "clickables" par *N*-alkylation des poly(1,2,3-triazoles) — 81
2.2 Extension à la fonctionnalisation séquentielle de surfaces planes — 83
2.3 Résine poly(1,é,3-triazolium) photoréticulable à tonalité négative — 86
2.4 Réseaux époxy-amine ioniques à base 1,2,3-triazolium — 89
3. Conclusions — 92

E. Conclusions et perspectives sur la synthèse des poly(1,2,3-triazoliums) — 93

F. Références bibliographiques — 95

Chapitre III : Développement d'une voie de synthèse monotope pour l'élaboration de poly(1,2,3-triazoliums)

A. Développement d'une voie de synthèse monotope de TPILs combinant la polyaddition de Huisgen d'un monomère α-azido-ω-alcyne et la réaction de *N*-alkylation *in-situ* des groupements 1,2,3-triazoles — 101
1. Introduction — 101
2. Preuve de concept de la synthèse d'un TPIL iodure par voie monotope — 105
3. Extension du concept de synthèse monotope à un TPIL contenant un contre-anion TFSI — 109
4. Influence de la régiochimie des groupements 1,2,3-triazolium sur les propriétés physico-chimiques des TPILs — 113

5. Influence de la régiochimie des groupements 1,2,3-triazolium sur la conduction ionique des TPILs — 116
6. Conclusions — 121

B. Variations structurales des TPILs obtenus par synthèse accélérée monotope — 122
1. Introduction — 122
2. Synthèse de TPILs à contre-anion TFSI et espaceur à base C_6 ou DEG — 123
3. Synthèse monotope de TPILs possédant des contre-anions de types TFSI, phosphate et sulfonate — 131
3.1 Synthèse monotope de TPILs possédant un espaceur undécanoyle — 131
3.2 Synthèse monotope de TPILs possédant un espaceur TEG — 134
3.3 Comparaison des propriétés structurales et physico-chimiques des TPILs comportant un contre-anion TFSI, phosphate ou sulfonate obtenus par synthèse monotope — 137
3.4 Propriétés de conduction ionique des TPILs comportant des contre-anions de types TFSI, phosphate et sulfonate obtenus par synthèse monotope — 140
4. Conclusions — 144

C. Références bibliographiques — 148

Chapitre IV : Synthèse monotope de réseaux vitrimères à base 1,2,3-triazolium

A. Application du procédé de synthèse monotope à l'élaboration de réseaux TPILs — 151
1. Introduction — 151
2. Synthèse de réseaux chimiques TPILs par un procédé accéléré — 151
3. Caractérisation des réactions et études cinétiques de formation des réseaux TPILs — 154
3.1 Etude cinétique de composés modèles par spectroscopie RMN ^{1}H — 156
3.2 Suivi cinétique de la formation du réseau par rhéologie — 158
4. Caractérisation de la composition du réseau par XPS — 160
5. Estimation de la structure du réseau à partir de la composition — 164
6. Propriétés thermo-mécaniques des réseaux TPILs — 167
7. Tests de gonflement des réseaux dans divers solvants — 169
8. Mise en évidence de la réaction de trans-*N*-alkylation par spectroscopie RMN — 172
8.1 Mise en évidence expérimentale de la réaction de trans-*N*-alkylation par suivi par spectroscopie RMN ^{1}H — 172

8.2 Mise en évidence expérimentale de la réaction de trans-*N*-alkylation par suivi par spectroscopie RMN ^{13}C — 174
9. Conclusions — 175

B. Comportement vitrimère des réseaux TPILs — 177
1. Introduction — 177
2. Etat de l'art sur les vitrimères — 177
3. Mise en évidence du comportement vitrimère des réseaux TPILs par étude rhéologique des temps de relaxations — 185
4. Extension du procédé monotope par la synthèse de réseaux TPILs à partir d'autres éléments constitutifs — 190
5. Propriétés de conduction ionique des réseaux TPILs — 196
6. Démonstration de malléabilité et de remise en forme des réseaux TPILs — 199
7. Démonstration des capacités de recyclage des réseaux TPILs — 202
7.1 Essai de remise en forme d'un échantillon recyclé — 202
7.2 Comparaison des propriétés mécaniques des réseaux TPILs avant et après recyclage — 203
8. Considérations mécanistiques de la réaction de trans-*N*-alkylation — 205
9. Conclusions — 209

C. Influence du ratio *X* sur les propriétés des réseaux TPIL **1**+**8** — 210
1. Synthèse de réseaux TPILs avec variation du ratio *X* — 210
2. Propriétés physico-chimiques et thermo-mécaniques des réseaux TPILs — 212
3. Caractérisation de la composition des réseaux par XPS — 215
4. Comportement vitrimère des réseaux TPIL **1**+**8** à ratio variable — 221

D. Conclusions — 227

E. Références bibliographiques — 229

Conclusion Générale — 231

Partie Expérimentale — 234

Introduction Générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont été financés par l'Ecole Doctorale Matériaux (ED 34) de l'Université de Lyon 1 par l'intermédiaire d'une allocation doctorale ministérielle. Ils ont été réalisés au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP – UMR CNRS 5223), dirigés par le Professeur Eric Drockenmuller et co-encadrés par le Docteur Damien Montarnal du Laboratoire Catalyse, Chimie, Polymères et Procédés (C2P2 – UMR CNRS 5265). Ils s'inscrivent dans le contexte général du développement de nouveaux procédés de synthèse accélérés pour l'obtention de matériaux conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium.

Les poly(liquides ioniques) (PILs) sont des polymères organiques conducteurs ioniques avec un potentiel croissant dans de nombreuses applications telles que les matériaux stimulables, les membranes de séparation gazeuse, la catalyse, ou le stockage électrochimique indispensable à la montée en puissance des énergies alternatives. Au cours de ces vingt dernières années, l'intérêt croissant pour les PILs a conduit à des développements significatifs concernant leur diversité structurale ainsi que leur potentiel applicatif sur la base majoritaire de cinq grandes familles de PILs cationiques, i.e. les ammoniums, les imidazoliums, les pyridiniums, les phosphoniums et les pyrrolidiniums. Il y a cinq ans, les composés à base 1,2,3-triazolium commencent à être étudiés en tant que liquides ioniques et leurs équivalents polymérisés sont décrits pour la première fois il y a moins de trois ans. Cette nouvelle classe de PILs, issue de la combinaison entre le concept de chimie Click par cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (I) (CuAAC) et de la chimie des groupements 1,2,3-triazolium, est prometteuse car elle est basée sur des réactions efficaces et orthogonales, permettant ainsi d'aller au-delà des limitations synthétiques et fonctionnelles des PILs classiques. Cependant, les voies de synthèse des PILs classiques et de ceux à base 1,2,3-triazolium s'appuient sur des procédés multi-étapes qui requièrent dans la plupart des cas l'emploi de catalyseurs, de solvants et d'agents de polymérisation.

L'objectif principal de cette thèse a donc été d'envisager le développement de nouvelles méthodologies de synthèse accélérées, à haut rendement et pouvant être extrapolées à des échelles relativement importantes. Pour cela, de nouveaux procédés monotopes (synthèses en une seule étape) permettant la synthèse de PILs à base 1,2,3-triazolium (TPILs) ont été mis en place. Ils permettent de combiner en une seule étape la croissance des chaînes ainsi que la création des groupements cationiques 1,2,3-triazolium, tout en permettant le contrôle et la variation aisées de l'ensemble des paramètres structuraux, telles que les natures chimiques des espaceurs au sein du squelette polymère, des contre-anions et du substituant en position *N*-3 du groupement 1,2,3-triazolium. Cela autorise l'élimination de l'étape de métathèse ionique ainsi que les étapes de purification ayant pour but l'élimination des sels résiduels résultants. De plus, par rapport aux travaux antérieurs sur la synthèse de TPILs, ces nouvelles méthodes ne nécessitent pas l'emploi de catalyseur au cuivre qui peut poser problème pour certaines applications telles que la microélectronique ou le stockage électrochimique, et doit être éliminé par une étape de purification supplémentaire. Enfin, cette nouvelle méthode de synthèse accélérée ne nécessite pas l'emploi de solvant ou d'agent de polymérisation ce qui d'une part facilite les étapes de mise en œuvre et d'autre part s'inscrit dans une démarche de sureté opérationnelle et dans le contexte actuel de chimie verte.

Le présent manuscrit se divise en quatre parties principales qui détaillent les différents aspects de ces travaux de thèse :

- Le premier chapitre est un état de l'art concis sur les PILs permettant de resituer le contexte des travaux réalisés au sein de cette thèse. La synthèse, la structure ainsi que les principales architectures et applications des PILs cationiques et anioniques reportés jusqu'à présent sont brièvement présentées.

- Le deuxième chapitre propose une étude bibliographique exhaustive sur les TPILs qui sont le point de départ de ces travaux de thèse. Tout d'abord est introduit le principe du développement d'une large bibliothèque de TPILs à partir de la convergence entre la CuAAC et le domaine des liquides ioniques à base 1,2,3-triazolium (TILs). Ensuite, une première partie distingue l'ensemble des efforts de design macromoléculaire appliqués à la synthèse de TPILs comportant les groupements 1,2,3-triazolium soit au sein de la chaîne soit en tant que groupement pendant. Dans une seconde partie, la capacité singulière de fonctionnalisation des TPILs est démontrée en s'appuyant sur des travaux permettant l'introduction de groupements fonctionnels *via* la réaction de *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole. Des réactions de fonctionnalisation ou de photoréticulation en post-polymérisation peuvent alors être intégrées aux concepts de synthèse de polymères conducteurs ioniques.

- Le troisième chapitre est un travail expérimental consacré au développement d'une méthodologie de synthèse accélérée permettant d'accéder en une seule étape, sans solvant, ni catalyseur à des polymères conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium de structures variées. Cette voie de synthèse originale pour la synthèse de TPILs linéaires combine la polyaddition de monomères α-azoture-ω-alcyne par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen et la réaction de *N*-alkylation *in-situ* des groupements 1,2,3-triazole. Par rapport aux travaux antérieurs sur les TPILs, cette méthode de synthèse non-catalysée induit une perte de régiosélectivité du groupement 1,2,3-triazolium dont l'effet sur les propriétés physico-chimiques et de conduction ionique a été étudié. Ensuite, des variations structurales de l'espaceur (polarité et taille variables), et du contre-anion des TPILs ont été entreprises et leur impact sur les propriétés structurales, physico-chimiques, de stabilité thermique et de conduction ionique ont été examinées.

- Le quatrième chapitre porte sur l'extension de cette méthode de synthèse accélérée à l'élaboration de réseaux chimiques conducteurs ioniques. De manière analogue au chapitre précédent, la polyaddition de Huisgen de monomères α-azoture-ω-alcyne combinée à la *N*-alkylation *in-situ* des groupements 1,2,3-triazole résultants à l'aide d'un agent alkylant difonctionnel a permis d'obtenir, toujours sans solvant ni catalyseur, une série de réseaux conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium. L'utilisation d'agents réticulants de natures

chimiques variées (dibromure d'alkyle, diiodure d'alkyle ou bis-mésylate à base triéthylène glycol) a permis de démontrer la souplesse du procédé et la possibilité de variation structurale des différents constituants des réseaux. Une méthode originale basée sur des expériences de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a permis de déterminer la composition molaire des différentes espèces constitutives du réseau (i.e. segments 1,2,3-triazole, chaînes pendantes, segments élastiquement actifs bis-1,2,3-triazolium, et réticulant résiduel). Des expériences de relaxation de contrainte ont mis en évidence les propriétés vitrimères de ces réseaux, ce qui représente le premier exemple de vitrimères fonctionnels non issus de polymères de commodités. L'étude de la réaction de trans-*N*-alkylation à la base des échanges dynamiques permettant un ré-équilibrage des points de réticulation des réseaux TPILs sous température et contrainte a été menée sur des composés modèles par spectroscopie RMN. Ensuite, les propriétés de remise en forme et de recyclage de réseaux TPILs découlant du comportement vitrimère ont été démontrées. Dans la dernière partie de ce chapitre, la variation du ratio entre le monomère α-azido-ω-alcyne et un agent réticulant diiodure d'alkyle est entreprise afin d'étudier son impact sur la structure et les propriétés des réseaux ainsi que d'approfondir l'étude du mécanisme de la réaction de trans-*N*-alkylation à l'origine des échanges covalents dynamiques.

Une conclusion générale fait état des principaux résultats obtenus tout au long de ces travaux de thèse. Des perspectives sont ensuite dégagées concernant les opportunités apportées par les résultats obtenus, les questions encore en suspens ainsi que les nombreuses applications potentielles pouvant être envisagées pour les matériaux développés.

En dernier lieu, une partie expérimentale donne le détail des protocoles de synthèse des intermédiaires synthétiques et des matériaux développés pendant cette thèse ainsi que les différentes méthodes d'analyse et protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser les propriétés de ceux-ci.

Afin de faciliter l'organisation et la lecture de ce manuscrit de thèse, il convient de mentionner que la numérotation des produits et des références bibliographiques a été effectuée de manière indépendante pour chaque chapitre.

Chapitre I

Etude bibliographique sur les poly(liquides ioniques)

A. Etat de l'art sur les poly(liquides ioniques) (PILs)

1. Introduction

Les poly(liquides ioniques) (PILs) constituent une catégorie particulière de polyélectrolytes dont chaque unité de répétition est un liquide ionique.[1-8] Selon la définition communément acceptée, les liquides ioniques (ILs) sont des sels organiques, composés de paires d'ions (un cation et un anion), qui possèdent un point de fusion inférieur à 100 °C, et dans les meilleurs des cas : une conductivité ionique élevée (jusqu'à 10^{-2} S.cm^{-1}), une faible tension de vapeur, une bonne stabilité électrochimique et une exceptionnelle stabilité thermique leur permettant d'être utilisés en tant qu'électrolytes dans des applications variées. Notons que les propriétés des ILs (polarité, acidité et basicité, large gamme de potentiel électrochimique, bonne résistance thermique et chimique, non-combustible, non-inflammable et faible pression de vapeur saturante) peuvent être ajustées pour chaque application en jouant sur le contrôle des différents substituants du cation et une large gamme de contre-anions de structures chimiques variées. Ces différentes propriétés physico-chimiques varient donc fortement selon la nature du liquide ionique. A titre d'exemple, le 1-butyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate ([Bmim][BF4]), un des ILs les plus étudiés, possède un point de fusion de –75 °C, est stable au-delà de 300 °C et possède une conductivité ionique de $3{,}6 \times 10^{-3}$ S.cm^{-1} à température ambiante.[9] Comme nous allons le voir, la polymérisation des ILs peut s'avérer complexe à mettre en œuvre. De plus, celle-ci conduit à une forte réduction de la mobilité des porteurs de charges et par conséquent, la conductivité ionique des PILs est inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à leurs équivalents moléculaires. Il est également important de noter que la température de transition vitreuse (T_g) peut aussi significativement augmenter lors de la polymérisation des monomères liquides ioniques (ILMs). Cet effet est particulièrement marqué pour les structures dont le groupe ionique se trouve proche du squelette polymère. Cette augmentation de T_g cause une chute significative de la conductivité aux basses températures. Afin de maintenir une conductivité ionique conséquente, il est donc indispensable d'ajuster finement la structure des PILs en vue d'obtenir de basses T_g. Cela est par exemple possible en utilisant des squelettes conférant de basses valeurs de T_g, en copolymérisant un ILM avec un comonomère de manière à diminuer la T_g, ou encore en ajoutant des segments espaceurs souples entre le squelette et les groupes ioniques.

Une classification initiale des PILs a été proposée par Ohno et al. sur la base de la localisation de l'espèce chargée (**Schéma I.1**).[10] Shaplov et al. ont plus récemment présenté une classification des PILs plus détaillée basée sur différents paramètres structuraux telles que la nature du contre-ion, la microstructure du polymère et la localisation des centres ioniques.[11] Les PILs les plus couramment étudiés sont constitués d'un squelette polycationique associé à un contre-anion. Inversement, les PILs à squelette polyanionique associés à un contre-cation sont beaucoup moins répandus du fait de leur synthèse plus compliquée. Notons qu'il existe aussi des PILs zwitterioniques, i.e. les cations et les anions sont tous les deux attachés de manière covalente à la chaîne principale, dont la conductivité ionique est moindre du fait de la mobilité réduite des porteurs de charge. Ces PILs zwitterioniques sont tout de même utilisés pour des applications spécifiques tels que les substituts de membranes biologiques, les agents lubrifiants, les surfaces anti-bioencrassement, et les rhéofluidifiants,[12] cette classe particulière de PILs ne sera pas développée plus en détail au sein de cette thèse.

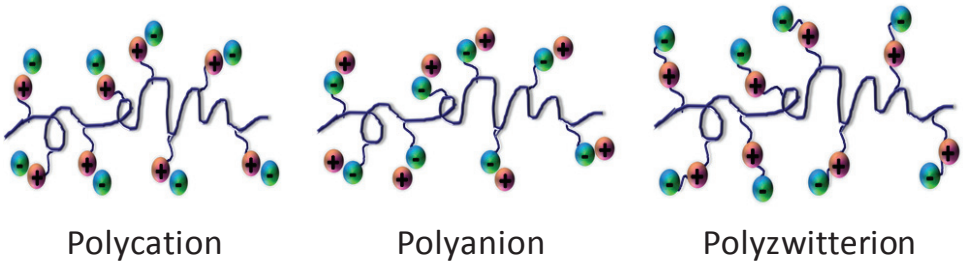


Schéma I.1: Classification générale des poly(liquides ioniques) (PILs).

Contrairement aux polymères électrolytes solides (SPEs) qui sont par exemple constitués d'un mélange de poly(oxyde d'éthylène) et d'un ou plusieurs sels ioniques, les PILs cationiques et anioniques sont des matériaux intrinsèquement conducteurs ioniques grâce à la mobilité du contre-ion libre et à celle (moindre) des segments de la chaîne polymère.

Grâce à des possibilités d'ingénierie macromoléculaire extrêmement variées et donc des propriétés aisément ajustables, les PILs sont devenus très attractifs dans les domaines de la chimie des polymères et de la science des matériaux. L'avantage majeur des PILs par rapport aux ILs réside dans leurs propriétés accrues en ce qui concerne la stabilité mécanique, la mise en œuvre et la durabilité. Ceci est dû au fait que les PILs combinent idéalement les propriétés particulières aux ILs (conductivité ionique élevée, bonnes stabilités chimiques, électrochimiques et thermiques, faible inflammabilité et pression de vapeur négligeable) avec celles des matériaux polymères (propriétés mécaniques renforcées, facilité de mise en œuvre

sous forme de films et microstructure modulable par ingénierie macromoléculaire). L'imposante littérature sur les PILs a largement mis en lumière leurs performances prometteuses grâce à la synergie de propriétés et de fonctions qui peuvent être spécifiquement adaptées à une large gamme d'applications (e.g. matériaux stimulables, membranes de séparation, chimie analytique, catalyse, biologie, production et stockage de l'énergie…).[3,8,13-20]

Depuis leur découverte, la diversité structurale des PILs n'a fait que s'enrichir grâce à l'utilisation de cations et d'anions présentant des structures originales et variées. De même, l'utilisation de méthodes de polymérisation de plus en plus sophistiquées a conduit à l'obtention de PILs avec un contrôle accru de la composition et de la microstructure. Il est ainsi possible de contrôler précisément les divers paramètres structuraux:

- classe et microstructure du polymère,
- position du cation (pendant ou au sein de la chaîne),
- nature et taille de l'espaceur (au sein de la chaîne si le PIL contient les groupements cationiques au sein du squelette polymère ou entre le squelette et le groupement ionique si le groupement ionique est situé en position latérale),
- substituants du groupement cationique,
- nature chimique du contre-anion.

Ce design structural peut s'effectuer à partir de différentes méthodes de polymérisation (i.e. polymérisations en chaîne ou par étape) et conduire à différentes microstructures et caractéristiques macromoléculaires (i.e. masse molaire moyenne en nombre M_n et dispersité $Đ$). L'étude approfondie de l'ajustement des paramètres structuraux a par la suite permis d'identifier les principaux facteurs influençant des propriétés physiques déterminantes telles que la solubilité, les températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_m), la conductivité ionique (σ_{DC}) mais aussi la sélectivité au CO_2,[21] la thermosensiblité,[22,23] ou les capacités d'auto-assemblage.[24]

Ce premier chapitre présentera la synthèse et la structure des PILs cationiques et des PILs anioniques puis illustrera les différents types de microstructures les plus courantes. Enfin, un aperçu des nombreuses applications des PILs sera brièvement présenté.

2. Synthèse et structure de PILs cationiques

Les exemples les plus courants de PILs cationiques sont généralement basés sur des cations de type mono-, di-, tri- ou tétra-alkyl d'ammonium, de pyridinium, d'imidazolium, de pyrrolidinium ou de phosphonium (**Schéma I.2**). Les PILs cationiques à base de cations di- ou tri-alkyl de piperidinium,[25] de guanidinium,[26] de thiazolium,[27] ou de 1,2,4-triazolium,[28] s'avèrent plus récents ou moins étudiés parmi la littérature abondante concernant les PILs.

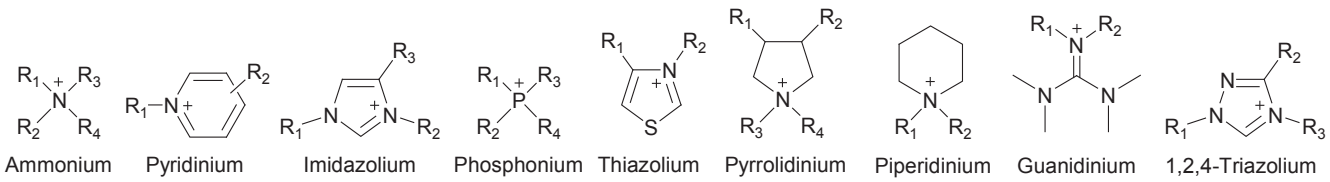


Schéma I.2: Structures générales des cations utilisés dans la formation de PILs cationiques.

Les PILs cationiques peuvent être élaborés selon trois voies principales de synthèse. La polymérisation directe d'ILMs dont la variété a été largement développée en dérivant des monomères courants (acrylates, méthacrylates, styrèniques, hétérocycles *N*-vinyliques) avec par exemple des groupements imidazolium est la méthode la plus courante. On notera que la purification compliquée des ILMs les rend inappropriés pour les polymérisations anioniques ou cationiques qui sont très sensibles aux impuretés, la polymérisation radicalaire étant alors mieux adaptée. Les conditions de polymérisation étant fortement influencées par la nature des ILMs, il est difficile de comparer des séries de PILs de nature chimique différente, tout en maintenant les paramètres structuraux identiques (M_n et $Đ$ notamment). Pour cela, il faut plutôt passer par un PIL précurseur commun puis effectuer un échange anionique post-polymérisation.

La deuxième voie de synthèse est basée sur une modification chimique post-polymérisation qui consiste tout d'abord à obtenir un (co)polymère neutre, puis à le modifier avec des espèces chargées par le biais de réactions de *N*-alkylation ou de ligation avec des ILs fonctionnels, puis finalement de réaliser un échange de contre-ions par une réaction de métathèse ionique. Cette méthode offre l'avantage de pouvoir partir d'une architecture macromoléculaire neutre dont les caractéristiques (M_n et $Đ$) sont plus facilement accessibles. La purification des polymères peut être relativement difficile si les réactions de modification chimique utilisées ne sont pas quantitatives, mais reste tout de même bien plus aisée que la purification des ILs.

Enfin, la copolymérisation par étapes d'un monomère difonctionnel neutre quaternisable et d'un monomère difonctionnel alkylant est notamment utilisée pour la synthèse des ionènes.[29]

Toutes ces stratégies sont basées soit sur un mécanisme de polymérisation en chaîne soit sur un mécanisme de polymérisation par étapes suivi d'une éventuelle réaction d'échange ionique. Une grande variété de PILs, e.g. poly(méth)acrylates, poly(méth)acrylamides, polystyrèniques ou poly-*N*-vinyles a été développée en utilisant des stratégies de synthèse basées sur la polymérisation radicalaire libre (FRP) et diverses techniques de polymérisations radicalaires contrôlées (CRP), i.e. par l'intermédiaire des nitroxides (NMRP) ou du cobalt (CMRP), par transfert d'atome (ATRP), *via* un processus de transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) ou enfin par métathèse par ouverture de cycle (ROMP). Parallèlement, des PILs de types polyesters, polyamides, polyimides ou encore différentes classes de ionènes ont été obtenus par polymérisation par étapes. Bien que souvent cantonnées à des classes de polymères bien spécifiques, ces approches de synthèse ont permis d'accéder à un réel travail de conception macromoléculaire s'appuyant sur un contrôle des PILs au niveau de l'architecture (i.e. M_n et $Đ$) et de la microstructure (e.g. homopolymères, copolymères statistiques, copolymères à blocs, (co)polymères greffés, (hyper)branchés ou dendrimères).

Bien que les PILs à base ammonium et pyridinium aient été les premiers étudiés, les PILs contenant un cation imidazolium sont actuellement les plus répandus, et ce dans un nombre important d'applications. Cet engouement récent s'explique par leur aptitude à fournir des matériaux non-cristallins avec des valeurs de T_g généralement plus faibles que leurs homologues à base ammonium ou pyridinium. Cependant, peu d'études se sont intéressées à la comparaison des propriétés de ces matériaux basée sur la seule variation de la structure chimique du cation. Ceci peut être expliqué par la spécificité de chaque méthode de préparation qui ne permet pas d'obtenir des matériaux avec des cations différents et des paramètres structuraux identiques (e.g. classe, nombre et nature des substituants ainsi que M_n et $Đ$). Certains articles se distinguent par une étude étendue des relations structure-propriétés. Par exemple, dans une série de PILs à squelette acrylate et un espaceur *n*-hexyle, Ohno et al. ont mis en évidence une conductivité ionique (σ_{DC}) plus importante pour les PILs cationiques à base imidazolium par rapport à leurs analogues structuraux comportant des cations pyrrolidinium ou piperidinium.[25] Ce sont en revanche les PILs comportant un cation piperidinium qui sont plus stables électrochimiquement.[25] D'autre part, Marrucho et al. ont étudié les propriétés de sorption du CO_2 par des PILs ayant un contre-anion identique mais des paramètres structuraux variés (i.e. type de chaîne polymère, position de l'entité cationique

et structure des groupes pendants). Le classement suivant, avec des sorptions croissantes du CO_2 dans les PILs a été proposé: imidazolium < phosphonium < pyridinium < ammonium.[21] L'étude de nombreux travaux de la littérature permet de définir plusieurs assertions se vérifiant par la plupart des exemples :

- Les ammoniums cycliques présentent une stabilité (électro)chimique accrue les plaçant comme choix de prédilection pour les applications électrochimiques telles que les piles à combustible.
- Les imidazoliums apportent généralement aux PILs des T_g plus basses que pour les autres cations. Cependant, l'acidité du proton en *C*-2 limite leurs propriétés thermiques et (électro)chimiques mais permet néanmoins d'en faire des dérivés carbènes, ce qui a un intérêt dans le domaine de la catalyse ou la ligation d'espèces métalliques. Par ailleurs, la large disponibilité commerciale des précurseurs imidazole substitués a facilité l'expansion de la synthèse des ILMs et PILs à base imidazolium.
- Enfin, les PILs à base phosphonium sont considérés comme permettant d'obtenir des matériaux ayant des stabilités thermiques et (électro)chimiques supérieures à celles des PILs contenant d'autres types de cations. Néanmoins, l'accessibilité limitée aux intermédiaires phosphorés (de synthèse ou commerciaux) explique la variété structurale plus pauvre des PILs correspondants.

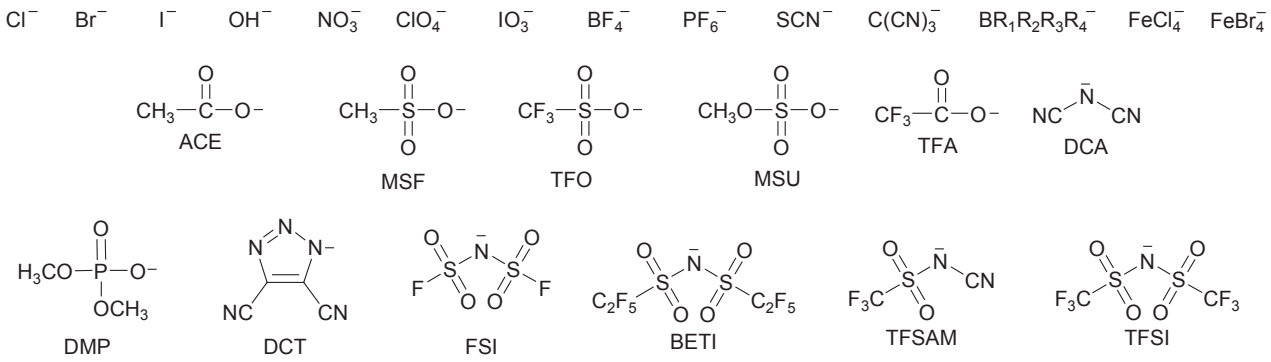


Schéma I.3: Structures chimiques des contre-anions utilisés dans la formation de PILs cationiques.

Les PILs cationiques sont fréquemment associés à des contre-anions halogénés tels que Cl^-, Br^- ou I^- (**Schéma I.3**). Cela s'explique principalement par le fait que la réaction de *N*-alkylation de monomères ou de polymères précurseurs neutres (e.g. amines, pyridines, imidazoles, amines cycliques ou aromatiques) est aisément mise en œuvre à l'aide d'une large gamme de produits halogénés commerciaux. Cependant, en plus d'un caractère souvent hydrophile, les PILs à contre-anions halogénés présentent des stabilités thermiques et conductivité ioniques relativement limitées. Même si l'approche s'appuyant sur la *N*-alkylation de précurseurs polymères à partir d'autres agents alkylants (e.g. phosphonates, sulfonates, triflates, sultones, lactones ou alkyl-sulfonimides…) est envisageable, une approche plus courante pour la modification de la structure chimique du contre-anion réside en la mise en place d'une réaction de métathèse ionique post-*N*-alkylation qui tire profit d'une grande diversité de sels organiques et inorganiques. Cette dernière approche est la voie traditionnelle pour l'introduction de divers contre-anions : hydroxide (OH^-), nitrate (NO_3^-), perchlorate (ClO_4^-), periodate (IO_3^-), tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), thiocyanate (SCN^-), tricyanométhanide ($C(CN)_3^-$), tétraalkylborate ($BR_1R_2R_3R_4^-$), tétrachloro ou tétrabromoferrate ($FeCl_4^-$, $FeBr_4^-$), acétate (ACE, CH_3COO^-), trifluoroacétate (TFA, CF_3COO^-), méthylsulfonate (MSF, $CH_3SO_3^-$), trifluorométhylsulfonate (TFO, $CF_3SO_3^-$), méthylsulfate (MSU, $CH_3OSO_3^-$), dicyanamide (DCA, $N(CN)_2^-$), diméthylphosphate (DMP, $(CH_3O)_2PO_2^-$), dicyanotriazolate (DCT) ou encore des anions de type sulfonimide fluorés tels que le bis(fluorosulfonyl)imide ($(FSO_2)_2N^-$) (FSI), le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imide ($(C_2F_5SO_2)_2N^-$) (BETI), le 2,2,2-trifluorométhylsulfonyl-*N*-cyanoamide ($(CF_3SO_2)(CN)N^-$) (TFSAM) ou le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ($(CF_3SO_2)_2N^-$) (TFSI). Bien que certains anions soient intrinsèquement hydrophiles ou hydrophobes, c'est généralement la balance hydrophile/hydrophobe s'établissant entre la structure du polycation et celle du contre-anion qui dicte les paramètres de solubilité finaux du PIL correspondant.

3. Synthèse et structure de PILs anioniques

Alors que comme vu précédemment, les PILs cationiques sont extrêmement courants, les PILs anioniques s'avèrent largement moins étudiés en raison de la difficulté des synthèses multi-étapes pour l'obtention d'ILMs anioniques. Ceci explique donc la variété structurale plus limitée de ce type de polymères conducteurs ioniques solides (**Schéma I.4**).

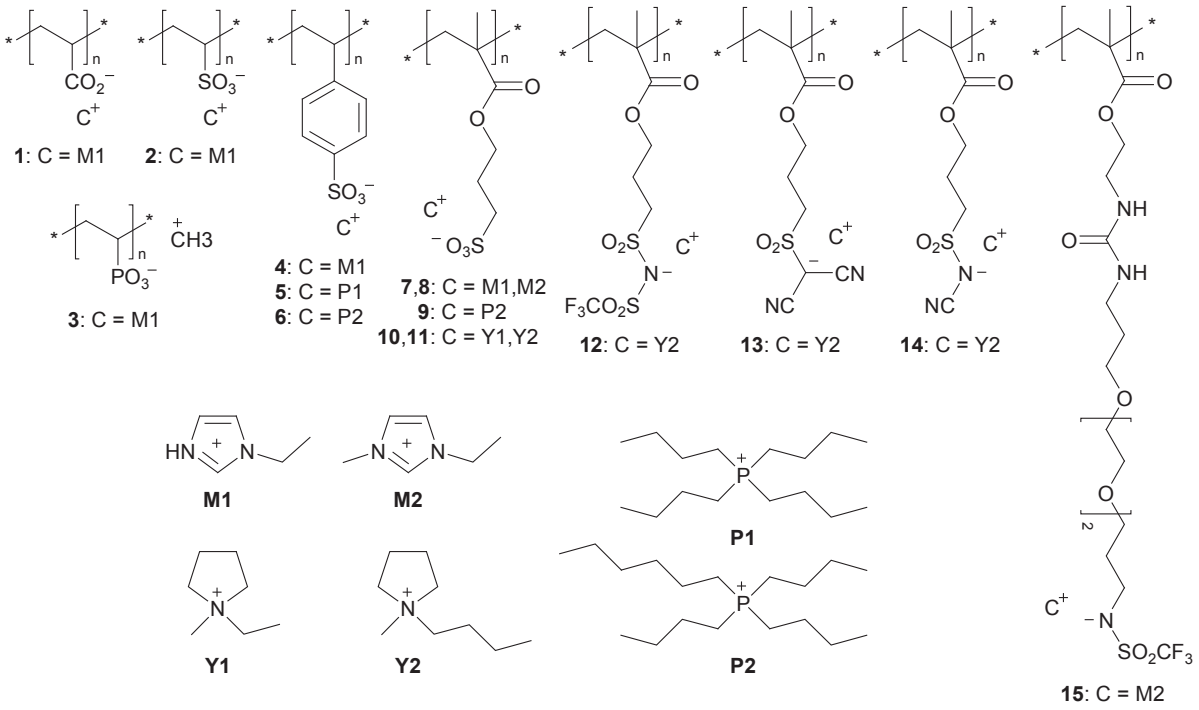


Schéma I.4: Structures chimiques des PILs anioniques.

Les PILs anioniques peuvent présenter un groupement carboxylate, phosphonate ou sulfonate ou encore quand ils sont à base méthacrylate un anion asymétrique et hautement délocalisé tel que le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ou les répliques de tricyanométhanide et dicyanamide. Les contre-cations utilisés sont typiquement des imidazoliums, pyrrolidinium ou phosponium, Ces PILs anioniques sont presque essentiellement à l'origine des travaux démontrant ou tirant partie du caractère stimulable des PILs (par changement de solubilité stimulé par la température, la force ionique ou la concentration).

Les PILs anioniques **1-4** et **7**, obtenus par FRP des ILMs issus de la réaction entre l'acide acrylique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide 4-styrènesulfonique ou encore le 3-sulfopropyl méthacrylate avec le 1-éthylimidazole, ont été initialement développés par Ohno et al. en 2004 afin d'étudier les relations structure-propriétés liant la T_g, la σ_{DC} et les structures chimiques du cation et du polyanion.[30] La même équipe a ensuite démontré en 2012, la nature thermo-responsive des PILs anioniques **5**, **6** et **9** ayant un squelette poly(acide 4-styrènesulfonique) ou poly(3-sulfopropyl méthacrylate) avec un contre-cation phosphonium, qui possèdent une transition de phase de type LCST (i.e. température critique inférieure de solubilité) dans l'eau.[31,32] Enfin, une review récente résume les travaux concernant ce type de structures et les relations existant entre l'architecture de ces PILs anioniques et leur température critique de transition de phase ainsi que l'application de leur comportement thermostimulable pour les domaines de la séparation, de la détection et de la désalinisation.[22] Yuan et al. ont quasi-simultanément montré le comportement multi-responsif (i.e. solubilité dépendant de la température, de la concentration et de la force ionique) du PIL anionique **5** qui a permis de stabiliser ou précipiter (selon la température) des dispersions aqueuses de feuillets de graphène.[33]

En 2009, Vidal et al. ont développé la synthèse du PIL anionique **15** par FRP d'un ILM de type méthacrylate portant un groupement anionique pendant sulfonamide fluoré et un contre-cation de type imidazolium.[34] Enfin, Shaplov et al. ont étudié les propriétés physiques d'une série de PILs anioniques combinant des polyméthacrylates possédant un anion de type sulfonate avec un contre-cation imidazolium (**8**) ou pyrrolidinium (**10**,**11**) ainsi qu'une série de polyméthacrylates portant un anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (**12**), tricyanométhanide (**13**) ou dicyanamide (**14**) avec un contre-cation pyrrolidinium.[8,10-13,35,36] Il est important de noter que l'ensemble de ces PILs anioniques a été obtenu par polymérisation en chaîne de ILMs anioniques. Ils présentent des valeurs de T_g variant entre 11 et 63 °C et des conductivités ioniques $\sigma_{DC} \leq 2 \times 10^{-7}$ S.cm^{-1} (à 25 °C et dans des conditions anhydres). Bien qu'inférieures aux PILs cationiques ($\sigma_{DC} \leq 5 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1}), ces propriétés conviennent pour diverses applications en stockage électrochimique requérant une mobilité accrue des contre-cations.

4. Microstructure et applications des PILs

4.1 Microstructure des PILs

En plus des PILs homopolymères (traités dans les sections précédentes), et de manière similaire aux autres types de polymères, une large gamme de PILs de microstructure et de composition variées a été progressivement développée en appliquant les concepts classiques de la chimie des polymères au domaine des PILs. Ainsi différentes structures telles que les (co)polymères linéaires, greffés, (hyper)branchés, les réseaux chimiques ou physiques, les dendrimères ou les colloïdes…) à base PIL ont été décrites dans la littérature (**Figure I.1**).

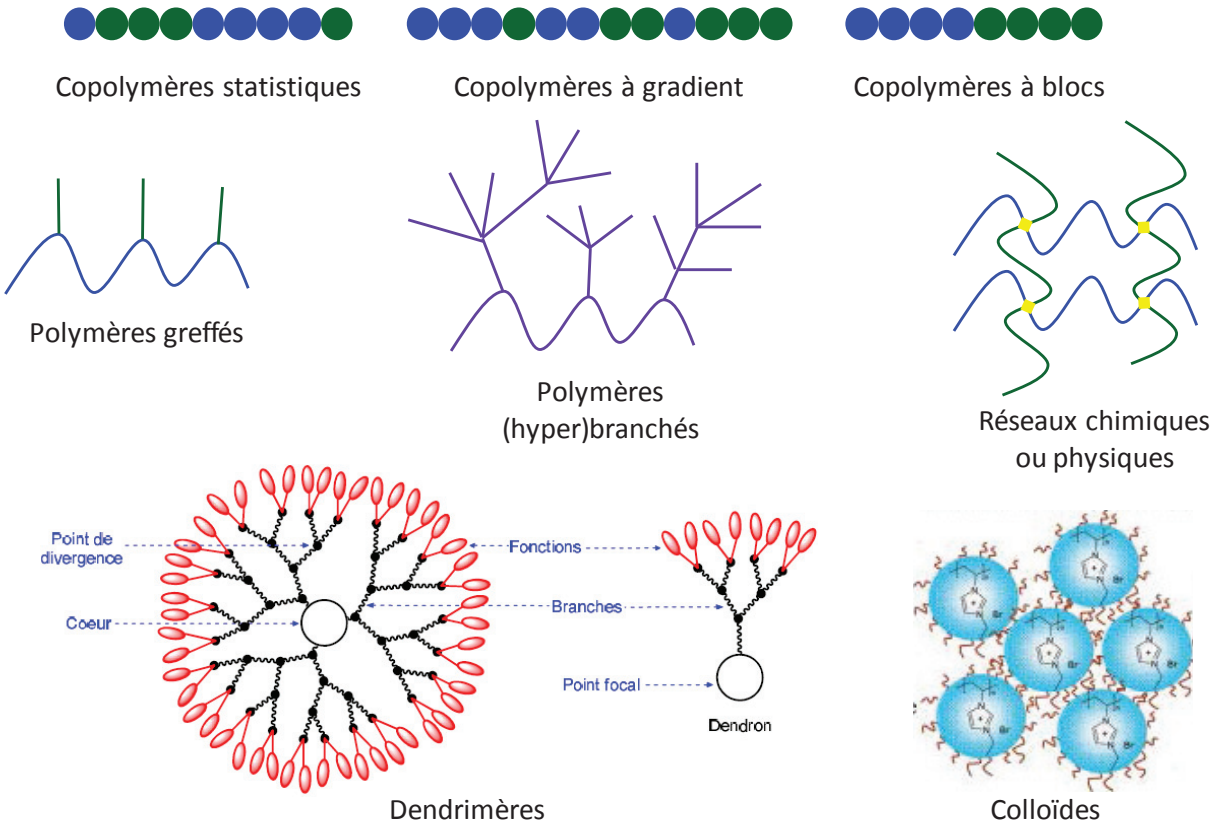


Figure I.1: Possibilités de variation microstructurale des PILs.

Cette partie n'a pas pour but d'être exhaustive mais plutôt de donner une idée générale de l'étendue actuelle de l'ingénierie macromoléculaire appliquée à la synthèse de PILs. Il existe un certain nombre de revues qui regroupent et expliquent en détails certaines de ces architectures. Nous passerons donc brièvement en revue l'ensemble de ces microstructures en citant les revues les plus pertinentes pour chacune d'entre elles.

- Structures greffées, (hyper)branchées et dendritiques

Les études portant sur les PILs greffés (ou copolymères à brosses) sont assez peu nombreuses. On peut cependant distinguer deux stratégies complémentaires : un squelette PIL et des greffons de polymères neutres ou inversement un squelette neutre combiné à des greffons de type PIL. Par exemple, Firestone et al. ont développé la synthèse de copolymères à brosses possédant un squelette PIL à base imidazolium ainsi que des greffons à base polythiophène.[37] Pour leur part, Yuan et al. ont synthétisé des copolymères à brosses constitués d'un squelette PIL à base imidazolium et de greffons stimulables à base poly(*N*-isopropylacrylamide).[38] De manière complémentaire Tang et al. ont synthétisé des copolymères à brosses par ROMP d'un macromonomère de poly(ε-caprolactone) fonctionnalisé azoture et le greffage ultérieur d'ILs à base ammonium par CuAAC.[39] Enfin, Zhong et al. ont synthétisés des copolymères de type peigne (i.e. une fraction seulement des unités monomères du squelette sont pourvus de brosses PILs) par ATRP d'un ILM à base imidazolium à partir des unités chlorométhyle d'un copolymère statistique poly(styrène-co-p-chlorométhylstyrène).[40] Les auteurs ont montré que ces copolymère ont la capacité de stabiliser des dispersions de graphène.

En 2012, Wiredu et al. ont développé le premier exemple de synthèse de PILs hyperbranchés possédant des groupements imidazolium en tant que points de branchement à l'aide d'une approche par polyaddition de monomères A_3+B_3 utilisant des dérivés tri-chlorométhyle et tri-imidazole.[41] Plus récemment, Liu et al. ont utilisé une approche par chimie thiol-ene A_2+B_3 à base de réactions de polyaddition de dérivés bis-thiol et tri-*N*-vinyl-imidazolium.[42] Les composés obtenus possèdent des capacités d'adsorption spécifiques de pigments anioniques. Enfin, Mülhaupt et al. ont démontré la synthèse de PILs hyperbranchés ayant une morphologie de type cœur-coque comprenant un cœur polyéther hyperbranché ainsi qu'en périphérie des ILs à base imidazolium pourvus de substituants alkyls (de méthyle à *n*-octadécyle) et des contre-anions variés.[43] Cette librairie de PILs hyperbranchés permet de stabiliser et de manipuler des dispersions de graphène pour notamment permettre l'obtention de matériaux composites parfaitement dispersés.

Enfin, relativement peu d'exemples de dendrimères à base PIL existent dans la littérature. On peut néanmoins citer les travaux de Mata et al. qui ont synthétisé des dendrimères à base carbosilane contenant des groupements ammonium périphériques.[44]

- Copolymères à blocs

Le domaine des copolymères à blocs (BCP) conducteurs ioniques est en forte expansion. Différentes stratégies peuvent être mises en œuvre pour la synthèse de BCP contenant un ou plusieurs blocs à base PIL. Il existe de nombreuses combinaisons de techniques de polymérisation contrôlées ou vivantes pour obtenir des BCP à base PIL par homopolymérisations séquentielles.[45] On peut notamment citer des travaux utilisant par exemple la polymérisation anionique,[46] la polymérisation RAFT,[47-51] l'ATRP,[52,53] la ROMP,[54] et la CMRP.[55-57] La plupart de ces exemples qui s'inspirent des travaux pionniers de Mecerreyes et Taton,[47,48] concernent la combinaison d'un bloc neutre et d'un bloc PIL à base imidazolium. On peut cependant citer les exceptions proposées par Long et al. sur la synthèse par polymérisation anionique d'un BCP à base phosphonium ou par Nulwala et al. sur la synthèse par ATRP d'un BCP à base ammonium. On notera aussi l'exemple original de Mecerreyes, Taton, Detrembleur et al. qui permet la synthèse de BCP combinant deux blocs PIL à base imidazolium.[57] L'ensemble de ces exemples permet de démontrer la richesse structurale des BCP à base PIL qui permettent d'accéder à des systèmes stimulables, doubles hydrophiles, ainsi qu'à des auto-assemblages dynamiques en solution conduisant à des objets nanostructurés tels que des nanoparticules, nanocylindres et vésicules.

La formation d'architectures nanostructurées issues de BCP à base PIL (i.e. nanoparticules, nanocylindres ou vésicules) obtenues par la technique d'auto-assemblage induit par polymérisation (PISA) a été récemment démontrées. D'une part Bernard et al. ont effectué la croissance d'un bloc de 2-vinylpyridine par polymérisation RAFT dans l'eau à partir d'un macro-agent de transfert PIL à base imidazolium.[58] D'autre part Detrembleur et al. ont effectué la croissance d'un bloc PIL hydrophobe d'imidazolium à partir d'un macro-amorceur de CMRP hydrosoluble PIL lui aussi à base imidazolium.[59] Les auteurs ont dans ce cas observé uniquement l'obtention de nanoparticules cœur-coque possédant un cœur et une écorce tous deux conducteurs ioniques à base imidazolium.

Il convient aussi de mentionner la synthèse des copolymères triblocs ABA, essentiellement à partir de polymérisations séquentielle par RAFT (bloc PIL central),[60-62], par ATRP,[63,64] et par NMRP,[65,66] avec pour ces deux dernières techniques des blocs PIL périphériques. Une fois de plus, hormis un exemple de PIL à base phosphonium,[65] l'ensemble de ces exemples concerne des copolymère triblocs à base imidazolium.

L'intérêt des architectures obtenues par l'auto-assemblage des BCP à base de PILs repose sur une séparation de phase entre des domaines riches en PIL, recherchés pour leur conductivité ionique, et des domaines riches en polymère neutre, typiquement avec des T_g élevées et agissant en tant que support mécanique dans des applications membranaires ou de conduction ionique anisotrope.[45] Diverses équipes se sont donc attachées à l'étude approfondie de l'impact de la composition, de la micro-séparation de phase, de la morphologie et du confinement des BCP sur leur conduction ionique pour des applications de stockage et de conversion de l'énergie.[67-70]

- Réseaux chimiques et physiques

Compte tenu de leurs implications croissantes dans les domaines des membranes pour la séparation gazeuse et les piles à combustibles ainsi que les électrolytes solides pour le stockage électrochimique, il existe un nombre important de travaux décrivant des stratégies de synthèse de réseaux chimiques conducteurs ioniques. Ces stratégies comprennent par exemple la copolymérisation en chaîne de ILMs et de réticulants neutres difonctionnels,[71,72] la copolymérisation en chaîne de ILMs et de réticulants ILs difonctionnels,[73,74] ainsi que des stratégies de formation de réseaux par polymérisation par étapes,[75-77] ou par des stratégies de réticulation post-polymérisation de chaînes PILs par voie radicalaire.[78,79] Etant donné l'ampleur de chacune de ces différentes stratégies nous ne rentrerons pas dans les détails au sein de cette thèse. En revanche, une revue sur ce sujet est en cours d'écriture.[80] Un nombre comparablement important de travaux concernent la synthèse d'hydrogels ou d'organogels chimiques à base de PILs.[81,82] C'est une classe de matériaux importante en tant qu'électrolytes polymères quasi-solides (ou gels ioniques) pour différentes applications dans les dispositifs électrochimiques et les technologies de stockage électrochimique d'énergies alternatives.

Dans une moindre mesure, il existe aussi de nombreux travaux sur la synthèse de réseaux physiques à base PILs dont les points de réticulation sont basés sur des interactions ioniques. Par exemple, Grinstaff et al. ont développé des réseaux ioniques supramoléculaires par simple mélange de ILs complémentaires multifonctionnels.[83,84] Des viscosités de l'ordre de 12 000 Pa.s sont atteintes par la combinaison de chlorures de bisphosphoniums et de tétracarboxylates d'argent.[83] Un autre exemple très original proposé par Zheng et al. est basé sur la polymérisation de ILs dont le cation et l'anion possèdent des groupements polymérisables (i.e. cations *N*-vinylimidazolium et anions styrènique, acrylique ou acrylamide). Les réseaux obtenus par photopolymérisation de ces monomères originaux en présence d'un réticulant bisacrylamide possèdent des points de réticulation chimiques et physiques.[85]

- Colloïdes

Les PILs colloïdaux sont une nouvelle plateforme qui combine les propriétés singulières des PILs à l'échelle dimensionnelle des particules colloïdales, apportant des nouvelles problématiques telles que la synthèse, la dispersion et la stabilité des particules. Yuan et al. ont récemment écrit une revue faisant le point sur la synthèse de PILs colloïdaux obtenus par la (co)polymérisation de ILs à l'aide de différentes techniques de polymérisation en suspension, en émulsion, en microémulsion, en miniémulsion ou en dispersion.[86] L'ensemble de ces techniques couplé à la richesse structurale des PILs permet d'accéder à des architectures PILs colloïdales variées telles que des microparticules sphériques,[87] des microgels sphériques réticulés,[88,89] ainsi que des nanoparticules, des nanogels, des nanotubes ou des vésicules adaptées à des applications telles que la catalyse ou la biodétection.[90]

4.2 Applications des poly(liquides ioniques)

Cette dernière partie du chapitre bibliographique traite des principales applications des PILs. On retrouve les PILs dans de très nombreux domaines d'applications tels que ceux mentionnés sur la **Figure I.2**. Compte tenu de l'ampleur de la tâche, cette partie n'a pas pour but d'être exhaustive mais uniquement de donner une idée générale de l'étendue actuelle des applications possibles des PILs.

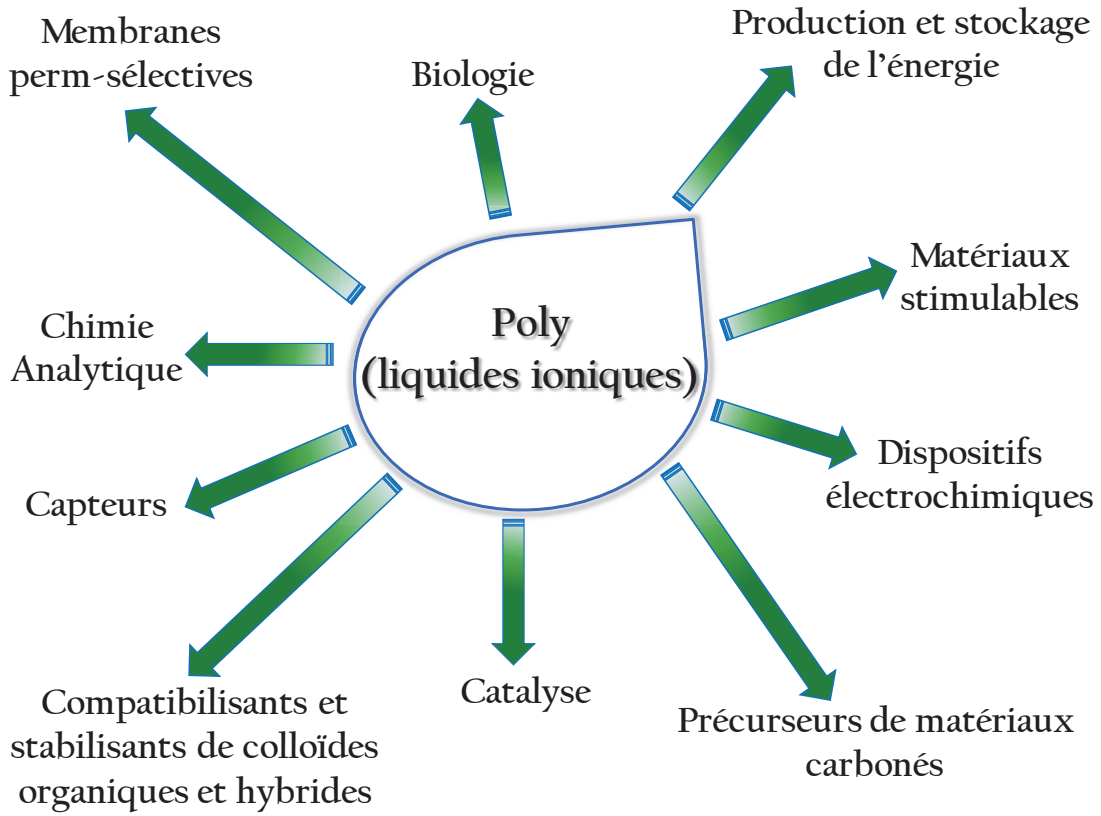


Figure I.2: Domaines d'applications des PILs.

- Chimie analytique

Dans le domaine de la chimie analytique, les PILs ont par exemple permis l'élaboration de phases stationnaires hautement sélectives pour différentes techniques de chromatographie en phase gazeuse afin de permettre la séparation de composés organiques variés (e.g. acides, alcools, cétones, aldéhydes, halogénures, phénols, hydrocarbones cycliques…).[91,92] Anderson et al. ont aussi utilisé une phase stationnaire à base PIL pour détecter les polluants organiques couramment rencontrés dans l'eau conditionnée en bouteilles plastiques (e.g. phénols, parabènes, anthracènes…).[93] Jiang et al. ont aussi utilisé une phase stationnaire à base PIL pour l'analyse et la séparation de protéines par électrophorèse capillaire.[94]

- Biologie

Les PILs ont aussi montré un fort potentiel en tant que vecteurs d'ADN en permettant la conception de nouveaux vecteurs de gènes efficaces ouvrant ainsi la voie au développement de matériaux à base PIL dans les applications biomédicales.[95] Par exemple, Chen et al. ont étudié les interactions entre le poly(3-butyl-1-vinylimidazolium) avec en contre-anion un sel de *L*-proline et l'ADN par electrophorèse sur gel d'agarose. Le cation imidazolium a démontré une forte capacité de liaison avec l'ADN et l'ADN ainsi complexé a pu être protégé de manière efficace contre les dégradations enzymatiques.[96] Par la suite, Long et al. ont synthétisé une série de PILs à bases phosphonium et *N*-vinylimidazolium contenant un proportion variable de groupements hydroxyle puis étudié leur capacité en tant que vecteurs d'ADN.[95,97] Ils ont ainsi pu étudier les relations structure-propriétés-transfection et conclure qu'une forte densité de charge et concentration en groupements hydroxyles augmente les interactions avec l'ADN et donc l'efficacité de la transfection de celui-ci.

Enfin, un dernier exemple d'application des PILs dans le domaine du vivant consiste en l'utilisation de brosses PILs base imidazolium et contre-anion hexafluorophosphate greffées sur des substrats plans de dioxyde de titane. Les surfaces recouvertes de ces brosses PILs démontrent des propriétés antibactériennes et de anti-bioencrassement.[98]

- Matériaux stimulables

Un grand nombre de travaux concernent les propriétés stimulables de matériaux à base de PILs.[22] Il est notamment possible de distinguer les matériaux à base de PILs anioniques qui possèdent des propriétés stimulables (température, pH ou force ionique) intrinsèques,[32,33,99] des matériaux tels que des BCP combinant un bloc PIL avec un second bloc thermo-stimulable tel que le PNIPAM.[49,50,64] Ces structures permettent par exemple d'associer les propriétés de stabilisation d'interfaces et de stabilisation des PILs et les caractère LCST et multi-stimulables du PNIPAM.

D'autre part, il est possible de souligner les changements de propriétés physico-chimiques (i.e. solubilité, hydrophilicité ou morphologie) qui peuvent être induits lors de la réaction d'échange anionique, ce qui constitue un aspect stimulable intéressant des PILs. Un des premiers exemples de cet aspect stimulable a été reporté par Taton, Mecerreyes et al. qui ont démontré des changements morphologiques réversibles de BCP à base PIL auto-assemblés dans l'eau sous formes de vésicules.[48] Par exemple, le développement de surfaces commutables hydrophiles/hydrophobes possédant des brosse PIL greffées résultent de l'état conformationnel modulable des chaînes chargées attachées à la surface dépendant de la force

ionique et parfois du pH. Il est ainsi possible de varier les énergies de surface de ces substrats par simple échange ionique à partir de brosses PILs cationiques,[100,101] ou anioniques.[102]

- Capteurs

Le domaine des capteurs a aussi été impacté par le développement de matériaux à base de PILs. Par exemple, Yuan et al. ont développé un capteur sensible au pH à partir d'une membrane polyélectrolyte nanoporeuse formée par complexation électrostatique d'un PIL hydrophobe à base imidazolium et de poly(acide acrylique). Une fibre optique recouverte de cette membrane constitue alors un capteur de pH efficace possédant une réponse rapide de quelques secondes ainsi qu'une sensibilité élevée dans une gamme de pH allant de 2 à 10.[103] Un autre exemple de capteur spécifique à la détection du CO_2 a été développé Jin et al. sur la basse de nanotubes de carbones recouverts d'un PIL à base tétrafluoroborate d'imidazolium.[104] Les capteurs de CO_2 ainsi développés ont démontré des performances exceptionnelles puisque capables d'atteindre des limites de détection inférieures à 0,5 ppm, ainsi qu'une sélectivité accrue même en présence d'humidité, de gaz environnants ou de vapeurs de différents solvants. Enfin, Firestone et al. ont créé un composite nanostructuré à partir de nanoparticules d'or organisées en colonnes dans une matrice PIL à base chlorure de vinyl-imidazolium. Ce composite conducteur ionique est adéquat pour l'immobilisation de l'enzyme glucose oxydase et les nanoparticules d'or encapsulées servent à la fois à favoriser le transfert direct d'électrons dans le processus de catalyse oxido-réductrice de l'enzyme et à conférer au composite une propriété de conduction électronique permettant son utilisation en tant qu'électrode dans des applications de détection électrochimique.[105] Ce dispositif est donc prometteur en tant que capteur de glucose pour des applications bio-médicales tel que le suivi électrochimique du taux de glucose sanguin.

- Précurseurs de matériaux carbonés

Une des singularités des PILs, qui a été largement exploitée par Yuan et al. est leur capacité pour certaines compositions de générer des taux élevés de résidus après carbonisation ($T > 800$ °C). Ils peuvent ainsi servir de précurseurs pour la synthèse de matériaux carbonés fonctionnels tout en profitant d'une mise en œuvre facile ainsi que du contrôle de la morphologie et de la composition initiale établies par le précurseur PIL. Ces matériaux carbonés sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la production et le stockage d'énergie, la catalyse, ou la séparation gazeuse.[106] On trouve différentes morphologies telles que les nanofeuillets, les membranes poreuses et autosupportées, les capsules et les films

minces (50 nm d'épaisseur). Le matériau carboné final peut être dopé par différents hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou le bore pour améliorer ses propriétés physico-chimiques. On notera que dans certaines techniques ce-dernier est obtenu sans support modèle. Par exemple Guo et al. ont proposé pour la première fois des sphères creuses de carbone (HCs) préparées en utilisant un IL imidazolium à contre-anion tétrafluoroborate venant polymériser autour de particules de silice monodisperses servant de support modèle. La carbonisation de ces particules enduites de PIL suivie de l'élimination du support de silice permet d'obtenir des HCs présentant une surface spécifique élevée, une bonne conductivité et une porosité adaptée au transport de masse. Ces HCs ont permis la dispersion fine de nanoparticules de platine (Pt). Cette dispersion HCs/Pt a montré une activité catalytique significative pour l'oxydation du méthanol.[107] Un autre exemple remarquable a été reporté par Yuan et al. qui ont montré une utilisation simple et peu couteuse, donc applicable industriellement, du coton enduit d'un PIL imidazolium à contre-anion TFSI pour obtenir un matériaux carboné poreux fonctionnel pour la conversion électrochimique de l'énergie.[108] Le PIL enduisant le coton permet une activation accélérée de celui-ci, à 600 °C et sous flux d'azote, pendant laquelle la structure microscopique des fibres et la morphologie macroscopique sont conservées, résultant en un matériau carboné poreux flexible, stable à l'oxydation et aux hautes températures et pouvant être utilisé dans des réactions électrocatalytiques telles que la réduction de l'oxygène. La facilité d'obtention de ces structures carbonées ainsi que la généralisation de cette méthode sur une large gamme de supports sacrificiels en fait une méthode très prometteuse pour l'obtention de structures carbonées, éventuellement dopées, pour des applications variées.

- Compatibilisants et stabilisants de colloïdes organiques et hybrides

Les PILs possèdent la capacité de s'adsorber spontanément sur les surfaces divisées ou aux interfaces et de changer ainsi leurs propriétés de surface en leur conférant une compatibilisation possible dans une matrice polymère, une stabilisation en suspension, ainsi que des propriétés stimulables et des manipulations dans différents milieux facilitées.[109] Cette approche s'est avéré particulièrement efficace pour la manipulation et la dispersion de nanofibrilles de cellulose,[110] de nanoparticules métalliques,[111] de matériaux carbonés tels que des nanofeuillets de graphène,[43,112,33] et nanotubes de carbone.[113,114] En effet, l'adsorption ou le greffage d'un PIL à leur surface permet de les mettre en œuvre dans l'eau et dans une large gamme de solvants, de les transférer dans différents types de milieux par stimulation ou

échange ionique (on parlera de « dispersions intelligentes »), ou de les compatibiliser dans une matrice polymère.

- Catalyse

Taton et al. ont développé une plateforme singulière de différents PILs à base *N*-vinylimidazolium en tant que précurseurs de carbènes *N*-hétérocycliques pour la catalyse de réactions de cyanosylilation, de condensation benzoine, de trans-estérification, de carbonatation ainsi que pour la fixation de sels métalliques (métallation) et d'addition sur des composés soufrés (CS_2 ou isothiocyanates).[115-117] D'autre part, différents auteurs ont utilisé des nanoparticules réticulées de PILs à base imidazolium,[118] ou phosphonium,[119] ainsi que des monolithes poreux à base poly(*N*-vinylimidazolium),[120] en tant que catalyseur hétérogènes pour la cycloaddition du CO_2 sur différents époxydes pour l'obtention des carbonates cycliques correspondants. Enfin, les PILs peuvent être utilisés en tant que supports d'espèces catalytiques métalliques. Par exemple, Kou et al. ont montré l'utilisation d'un copolymère statistique de *N*-vinylpyrrolidone et de *N*-vinyl-imidazolium en tant qu'agent stabilisant de nanoparticules de rhodium. Ces nanoparticules hybrides stabilisées par le copolymère PIL dans une solution de IL ont notamment permis la catalyse de l'hydrogénation du benzène.[121] Dans le même esprit, Shang et al. ont proposé l'immobilisation de nanoparticules de platine au sein de microsphères d'un PIL réticulé à base imidazolium synthétisées par polymérisation en miniémulsion. Le système ainsi obtenu a été utilisé pour l'oxydation électrocatalytique du méthanol et de l'alcool benzylique.[122] D'autre part, Yuan et al. ont synthétisé des PILs mésoporeux réticulés à base imidazolium pouvant être chargés avec des sels de cuivre afin de catalyser des réactions d'oxydation aérobique de composés hydrocarbonés aromatiques modèles (e.g. indane, xanthène, tétraline, fluorène, éthylbenzène…).[123] Enfin, Remigy et al. se sont appuyés sur des membranes PIL à base imidazolium pour immobiliser des nanoparticules de palladium. Les membranes catalytiques ainsi obtenues ont permis d'accélérer (par environ 2 000 fois en terme de temps de réaction pour une conversion totale) la réaction de Suzuki-Miyaura pour le couplage d'un iodure d'aryle et l'acide phénylboronique.[124]

- Membranes perm-sélectives

L'augmentation du taux de dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère est une menace pour notre environnement et joue un rôle clé dans le réchauffement climatique. Dans ce contexte, les PILs offrent une plateforme ajustable pour l'élaboration d'une nouvelle famille d'absorbants solides pour la capture et le stockage du CO_2 (CCS). Il existe deux axes fondamentaux dans le domaine du CCS. Le premier consiste en la séparation du CO_2 et du diazote (N_2) contenus dans les effluents issus de la combustion des énergies fossiles et des divers procédés industriels. La purification des gaz naturels est la deuxième préoccupation majeure. Il est en effet nécessaire de s'affranchir du méthane (CH_4) et autre contaminants non hydrocarbonés tels que le CO_2 (qui est le contaminant prédominant), le N_2, le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'hélium (He) afin d'obtenir un gaz naturel de haute capacité calorifique et de diminuer la corrosion des pipelines et autres équipements.

L'utilisation de membranes perm-sélectives dans le domaine du CCS offre de nombreux avantages comparé aux procédés traditionnels (i.e. absorption en voie solvant, adsorption physique, fractionnement cryogénique, boucle chimique) car permet de diminuer les coûts de fonctionnement ainsi que la taille des installations et surtout a un impact environnemental beaucoup plus faible et consomme moins d'énergie.[125] Les deux facteurs clés pour l'obtention d'une membrane efficace pour la capture, le stockage et la conversion industrielle du CO_2 sont la perméabilité et la sélectivité.[126] Les PILs offrent une sélectivité accrue en raison de leur très bonne solubilisation du CO_2.[127] Il a aussi été observé que divers PILs à base imidazolium montraient des capacités d'absorption du CO_2 significativement plus élevées que les ILs correspondants.[21] Dans une revue de 2015 extrêmement complète, Mecerreyes et al. répertorient les diverses études menées sur l'effet de la variation du cation, de l'anion, de la chaîne polymère, des substituants alkyles et du poids moléculaire des PILs utilisés mais aussi de la porosité, de la densité de réticulation et de l'humidité sur les capacités d'absorption et de séparation du CO_2.[128] On notera qu'un classement des capacités d'absorption du CO_2 des PILs a été effectué en fonction du cation: ammonium > pyridinium > phosphonium > imidazolium.[21,129] Jusqu'à présent, ce sont les membranes de PILs à base imidazolium ou ammonium possédant des contres-anions TFSI, BF_4^-, PF_6^- ou acétate, ainsi qu'un squelette rigide polystyrène et présentant une surface spécifique et une porosité élevées qui montrent les meilleures capacités de séparation du CO_2.[128]

- Dispositifs électrochimiques

Mecerreyes et al. ont été les premiers à remplacer le PEO par un mélange IL/PIL en tant qu'électrolyte dans les dispositifs électrochromiques (ECD). Un dispositif dont l'électrolyte est un mélange de PIL imidazolium à contre-anions TFSI, BF_4^- ou Br^- et du IL homologue, est placé en entre deux couches de polymère conducteur PEDOT. L'ECD ainsi obtenu a montré une durabilité (jusqu'à 70 000 cycles) et un contraste optique à 650 nm élevés avec une conductivité ionique (σ_{DC}) du mélange électrolyte à 25 °C variant de 10^{-2} à 10^{-5} $S.cm^{-1}$.[130] Afin d'éviter les fuites de liquide ionique, Shaplov et al. ont par la suite montré que les PILs pouvaient être utilisés seuls en tant qu'électrolyte solide sans nécessité d'ajout d'un IL ou d'un sel de lithium. Un système ECD avec un PIL à base imidazolium à contre-anion TFSI comme séparateur et du PEDOT jouant le rôle d'électrodes a montré une σ_{DC} à 25 °C de 7×10^{-5} $S.cm^{-1}$ mais d'excellentes performances en ce qui concerne les temps de commutation, l'efficacité de la coloration, le contraste optique et le cyclage dans l'air et le vide.[131]

Dans le domaine des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), la couche polymère à injection de trous est classiquement obtenue par spin-coating d'une dispersion de PEDOT sur le substrat d'oxydes d'indium et d'étain (ITO). En utilisant un PIL à base imidazolium, il a été montré que celui-ci permettait d'augmenter la durée de vie de l'OLED en conférant au PEDOT des propriétés hydrophobes et non-acides protégeant ainsi la couche PEDOT/PIL de l'extraction d'indium provenant de la couche d'ITO.[132,133] Les cellules luminescentes électrochromiques (LECs) ont une structure similaire aux OLEDs mais fonctionnent avec des ions mobiles grâce à un composé transporteur d'ions incorporé dans la couche de polymère luminescent. L'accumulation des ions à l'interface électrode/semi-conducteur donne lieu à un champ électrique local élevé qui permet d'améliorer considérablement l'injection des trous et des électrons par rapport aux OLEDs conventionnelles. L'utilisation d'un mélange polyfluorene/PIL imidazolium comme couche active dans un dispositif simple LEC (ITO/couche active/aluminium) a permis de montrer que le PIL fournissait à la fois la charge ionique et les canaux de transport de ces-derniers nécessaires au fonctionnement de la LEC résultant en une diminution de la barrière d'injection de charge à l'interface électrode/couche active. L'augmentation de la luminescence et du rendement ainsi qu'une diminution de la tension de commutation ont été observées.[134]

Enfin, en ce qui concerne les actionneurs classiques déclenchés par une différence de potentiel, Long et al. ont proposé l'utilisation de copolymères triblocs de type ABA synthétisés par NMRP ou RAFT présentant un bloc central PIL cationique à base imidazolium

à contre-anion TFSI,[135] ou un PIL anionique polyacrylique acide déprotoné à contre-cation imidazolium,[136] respectivement. Les actionneurs dérivant de ces membranes copolymères triblocs avec ajout de IL, montrent une flexion bidirectionnelle avec des vitesses de déclenchement rapides dues à une conductivité ionique satisfaisante et ce pour de faibles tensions. On notera aussi qu'il existe des actionneurs à base de membranes poreuses de PILs cationique imidazolium et contre-anion TFSI, dont la sorption des molécules d'un solvant en phase vapeur à la surface des pores résulte en un changement hétérogène du volume entraînant une déformation macroscopique de la membrane et donc un mouvement adaptatif de l'actionneur. C'est grâce à la combinaison d'une structure à gradient introduite au sein d'une membrane poreuse réticulée électrostatiquement et de l'interaction entre les molécules de solvant et cette membrane que Yuan et al. ont développé ces nouveaux actionneurs présentant une sensibilité exceptionnelle à des concentrations faibles de vapeurs de solvant et une vitesse de déclenchement rapide.[137,138]

- Production et stockage de l'énergie : cellules solaires à pigments photosensibles

Compte tenu de leur conductivité ionique, stabilités thermique et électrochimique élevées, les PILs ont pu être étudiés dans différentes applications de production et de stockage de l'énergie.[139]

Les PILs ont été utilisés dans les cellules solaires à pigments photosensibles (DSSCs), ou cellules de Grätzel, en tant qu'électrolytes donneur d'électrons en remplacement du traditionnel électrolyte liquide I^-/I^{3-} qui pose des problèmes de corrosion et de stabilité à long terme. Ils ont pour rôle de compatibiliser le pigment photosensible imprégné dans un matériau conducteur (généralement en TiO_2) fixé à l'électrode supérieure conductrice et transparente (généralement de l'ITO sur du verre) située face au soleil et d'assurer la conduction avec la contre-électrode inférieure (généralement en platine). L'électrolyte PIL peut être sous forme de gel quasi-solide formulé à partir du mélange d'un PIL imidazolium à contre-anion iodure avec un IL analogue. Le dispositif permet alors d'atteindre une conversion de 3,7 % des photons sous forme d'électricité.[140] Yan et al. ont proposé un électrolyte basé sur un PIL dicationique à base imidazolium et contre-anion TFSI mélangé à un IL analogue permettant d'obtenir une stabilité à long terme plus élevée (> 1 000 heures) et une conversion de l'énergie solaire de 5,9 %.[141] L'électrolyte peut aussi être entièrement solide en s'affranchissant de l'ajout de IL. Ainsi, Lin et al. ont proposé une DSSC flexible dépourvue d'iode basée sur une contre-électrode en titane et un électrolyte solide PIL à base imidazolium et à contre-anion iodure présentant une conversion de l'énergie solaire de 5,3 %.[142] Enfin,

Watanabe et al. ont proposé de remplacer la traditionnelle contre-électrode de platine par une couche de polymère conducteur PEDOT/PSS ou un gel de nanotubes de carbone afin de diminuer le coût de la cellule et d'utiliser un électrolyte solide PIL à base pyridinium et à contre-anion iodure. Une conversion de l'énergie solaire de 3,7 % ainsi qu'une stabilité supérieure à 1 000 heures de fonctionnement ont été mesurées.[143]

- Production et stockage de l'énergie : piles à combustibles

Les piles à combustibles sont une nouvelle technologie dans le domaine de l'énergie qui montrent un fort potentiel en remplacement des énergies fossiles conventionnelles grâce à leur haute efficacité et leurs faibles émissions polluantes. Dans le domaine en plein essor des piles à combustible anioniques (moins couteuses que les piles à combustibles protoniques car dépourvues de métaux nobles pour la couche catalytique) les PILs sont des matériaux prometteurs en tant que membranes échangeuses d'ions hydroxyde qui permettent le transport des anions de la cathode à l'anode. Ce type de membranes alcalines échangeuses d'anions (AAEMs), initialement constituées de PILs à base ammonium et contre-anion hydroxyde, doivent posséder une excellente résistance thermique, ainsi qu'être stable chimiquement à forte basicité sur le long terme tout en présentant une conductivité ionique élevée. Une revue de Zhang répertorie les études menées sur l'amélioration de la stabilité alcaline des PILs destinés à être intégrés en tant que AAEM à partir de la structure chimique du cation, de la chaîne principale mais aussi en fonction des paramètres stériques ou encore de la réticulation chimique des membranes.[144] La stratégie générale de synthèse d'AAEM est une copolymérisation impliquant des segments hydrophobes et un segment hydrophile (conducteur anionique) afin d'avoir à la fois de bonnes propriétés de conductivité ionique et mécaniques. Yan et al. ont proposé une membrane photoréticulée à base d'un copolymère statistique poly(acrylonitrile-*co*-styrène-*co*-*N*-vinylimidazolium) qui présente une conductivité des ions hydroxyde supérieure à 10^{-2} S.cm^{-1} à température ambiante, de bonnes propriétés mécaniques, une stabilité thermique comparable aux membranes PILs classiques constitués de polymères aromatiques à base ammonium, une stabilité chimique excellente en conditions acides et basiques et une capacité d'échange ionique (IEC) d'environ 1,4 mmol.g^{-1}.[145] D'autre part, Zhang et al. ont développé une AAEM à base d'un copolymère statistique poly(styrène-*co*-vinylbenzyl-*co*-*N*-imidazolium) présentant les mêmes propriétés que la membrane précédente et un pic de densité de puissance de 33 mW.cm^{-2}.[146] Enfin, Xu et al. ont synthétisé un polyphényléther portant des groupements imidazolium pendants, présentant

une IEC plus élevée d'environ 2,2 mmol.g^{-1}, une σ_{DC} de 3 × 10^{-2} S.cm^{-1} à température ambiante et un pic de densité de puissance de 30 mW.cm^{-2}.[147]

- Production et stockage de l'énergie : supercapacités

Dans le cadre des supercapacités (SCs), les PILs sont utilisés en tant qu'agents d'interface au sein de l'électrode de graphène permettant d'améliorer l'accessibilité des ions de l'électrolyte IL à la surface du carbone. Les groupes de Suh et al. et Silva et al. ont respectivement montré que l'incorporation d'un PIL à base imidazolium ou pyrrolidinium à contre-anions TFSI permettait d'augmenter la compatibilité entre l'électrode de graphène et le IL analogue servant d'électrolyte.[148,149] En effet, les chaînes de PIL, électrostatiquement liées à la surface du carbone, augmentent la surface spécifique effective accessible aux ions de l'électrolyte et encouragent la formation d'une double-couche électrique à l'interface électrode/électrolyte. A température ambiante, des densités d'énergie (6,5 et 40 Wh.kg^{-1}, respectivement) et de puissance (2,4 et 2,1 kW.kg^{-1}, respectivement) ainsi qu'une capacitance spécifique plus élevée (187 et 72 F.g^{-1}, respectivement) que dans les SCs traditionnelles ont été observées. Récemment, Marcilla et al. ont proposé le premier exemple de SCs comportant un électrolyte quasi-solide en utilisant un système simple composé d'un collecteur de courant en aluminium recouvert d'une électrode de carbone imprégnée d'un gel électrolyte constitué d'un mélange de PIL à base pyrrolidinium à contre-anion TFSI et du IL analogue sans utilisation d'un séparateur.[150] La combinaison du cation aliphatique cyclique et de l'anion TFSI permet d'obtenir un électrolyte électrochimiquement stable et une σ_{DC} supérieure à 10^{-3} S.cm^{-1} à température ambiante. La SCs ainsi obtenue a montré à température ambiante une densité d'énergie de 32 Wh.kg^{-1} et une capacitance spécifique de 100 F.g^{-1}.

- Production et stockage de l'énergie : batteries

Dans le domaine des batteries lithium-ion, les PILs peuvent être utilisés comme liant du mélange entre le matériau électrochimiquement actif (e.g. $LiFePO_4$) et l'additif conducteur électronique (e.g. noir de carbone) recouvrant la cathode d'aluminium. Ils permettent d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques et d'améliorer les interactions entre l'électrolyte et les autres composés actifs et d'assurer la migration des ions lithium tout en conservant une bonne stabilité dimensionnelle de l'électrode.[151,152] Les PIL sont aussi utilisés comme matrice du mélange IL/sel de lithium, permettant d'obtenir une membrane électrolyte quasi-solide présentant de bonnes propriétés mécaniques, une fenêtre de stabilité électrochimique supérieure à 5,0 V *vs* Li^+/Li, une résistance interfaciale avec l'électrode de lithium durable et de bonnes performances en placage et stripage du lithium. Dans ce contexte d'électrolyte quasi-solide pour les batteries au lithium, on trouve généralement dans la littérature des membranes constituées d'une matrice PIL à base ammonium,[153,154] imidazolium,[155,156] ou pyrrolidinium,[157] et contre-anion TFSI en mélange avec des ILs analogues et un sel de de lithium tel que le LiTFSI. Les batteries $Li/LiFePO_4$, ainsi obtenues présentent une capacité de décharge initiale variant de 130 à 150 $mAh.g^{-1}$ à température ambiante. Récemment Dai et al. ont proposé un gel électrolyte basé sur le mélange d'un réseau PIL dicationique avec une densité de charge élevée (six paires d'ions par unité de répétition) en tant que matrice, avec un sel de LiTFSI en solution dans un IL à base imidazolium à contre-anion TFSI permettant d'obtenir une σ_{DC} supérieure à 5×10^{-3} $S.cm^{-1}$ à température ambiante, une fenêtre de stabilité électrochimique large (ESW > 5,6 V *vs* Li^+/Li) et une bonne compatibilité interfaciale avec les électrodes. Les auteurs soulignent la forte capacité de ces gels ioniques à compatibiliser une quantité élevée de sels ioniques et de faciliter la dissociation des charges permettant une mobilité accrue des cations lithium. Cet électrolyte quasi-solide permet ainsi de diminuer les risques de fuite de liquide et de formation de dendrites (par électrodéposition du lithium durant les cycles répétés de charge-décharge) diminuant considérablement la durée de vie de la batterie. Utilisé dans une batterie $Li/LiFePO_4$, ce gel électrolyte original a permis d'obtenir une batterie possédant une capacité de décharge initiale de 146 $mAh.g^{-1}$ à température ambiante.[158] Peu d'études utilisant les PILs s'attachent aux générations futures de batteries telles que les batteries au sodium, au magnésium ou les batteries lithium/air. Ils s'avèrent toutefois pertinents pour le développement de ces technologies futures.

5. Conclusions

Les PILs sont des matériaux intrinsèquement conducteurs ioniques présentant une variété structurale sans limite et des applications de plus en plus prometteuses dans des domaines excessivement variés. On note particulièrement l'intérêt grandissant de l'utilisation des PILs dans les domaines sociétaux concernant la récupération, la génération et le stockage des énergies alternatives. Ces domaines sont en fort développement et sont amenés à produire des avancées spectaculaires dans les années à venir.

Ce sont les PILs cationiques qui sont aujourd'hui les plus étudiés et développés même s'il existe une limitation structurale imposée par la nature chimique des cations existants. Le développement d'un nouveau cation original 1,2,3-triazolium synthétisé par cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (CuAAC) serait une porte ouverte à l'expansion du domaine des PILs. En effet, cette voie de synthèse par CuAAC implique une richesse structurale sous-jacente et la présence de trois groupements distincts à choisir parmi une ample bibliothèque de synthons fonctionnels. Ceci pourrait donc conduire à une nouvelle classe de PILs capable de dépasser l'état de l'art actuel du domaine.

Le chapitre suivant sera donc consacré à l'étude du développement de cette nouvelle classe de polymères conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium.

B. Références bibliographiques

1 J. Lu, F. Yan, J. Texter, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 431.

2 O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M. A. Firestone, *J. Macromol Sci. C* **2009**, *49*, 339.

3 J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer* **2011**, *52*, 1469.

4 D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1629.

5 J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1009.

6 C. Jangu, T. E. Long, *Polymer* **2014**, *55*, 3298.

7 N. Nishimura, H. Ohno, *Polymer* **2014**, *55*, 3289.

8 A. S. Shaplov, R. Marcilla, D. Mecerreyes, *Electrochim. Acta* **2015**, *175*, 18.

9 G. Singh, A. Kumar, *Indian J. Chem. A* **2008**, *47*, 495.

10 H. Ohno, *Macromol. Symp.* **2007**, *249-250*, 551.

11 A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, Y. S. Vygodskii, *Chapter 9 "Polymer Ionic Liquids: Synthesis, Design and Application in Electrochemistry as Ion Conducting Materials"* in Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids. In: A. A. J. Torriero, M. J. A. Shiddiky, editors, New York: Novapublishers, **2010**.

12 A. Laschewsky, *Polymers* **2014**, *6*, 1544.

13 J. Tang, H. Tang, W. Sun, H. Plancher, M. Radosz, Y. Shen, *Chem. Commun.* **2005**, 3325.

14 J. Pinaud, J. Vignolle, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1900.

15 G. Wang, L. Wang, S. Zhuo, S. Fang, Y. Lin, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2700.

16 Y. Li, G. Li, X. Wang, Z. Zhu, H. Ma, T. Zhang, J. Jin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8222.

17 A. S. Shaplov, D. O. Ponkratov, P. H. Aubert, E. I. Lozinskaya, C. Plesse, F. Vidal, Y. S. Vygodskii, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3191.

18 Q. Zhao, M. Yin, A. P. Zhang, S. Prescher, M. Antonietti, J. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5549.

19 Q. Zhao, J. W. C. Dunlop, X. Qiu, F. Huang, Z. Zhang, J. Heyda, J. Dzubiella, M. Antonietti, J. Yuan, *Nature Commun.* **2014**, *5*, 4293.

20 S. Zulfiqar, M. I. Sarwar, D. Mecerreyes, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6435.

21 L. C. Tomé, A. S. L. Gouveia, C. S. R. Freire, D. Mecerreyes, I. M. Marrucho, *J. Membrane Sci.* **2015**, *486*, 40.

22 Y. Kohno, S. Saita, Y. Men, J. Yuan, H. Ohno, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2163.

23 Y. Deguchi, Y. Kohno, H. Ohno, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9287.

24 B. Zhang, X. Yan, P. Alcouffe, A. Charlot, E. Fleury, J. Bernard, *ACS Macro. Lett.* **2015**, *4*, 1008.

25 W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima, H. Ohno, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2614.

26 Y. Jin, S. Fang, S. Hirano and K. Tachibana, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 10658.

27 K. Grygiel, J. S. Lee, K. Sakaushi, M. Antonietti, J. Yuan, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1312.

28 A. T. De La Hoz, K. M. Miller, *Polymer* **2015**, *72*, 1.

29 S. R. Williams, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 762.

30 H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 255.

31 Y. Kohno, H. Ohno, *Aust. J. Chem*. **2012**, *65*, 91.

32 Y. Kohno, Y. Deguchi, H. Ohno, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11883.

33 Y. Men, X. H. Li, M. Antonietti, J. Yuan, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 871.

34 J. Juger, F. Meyer, F. Vidal, C. Chevrot, D. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 128.

35 A. S. Shaplov, P. S. Vlasov, M. Armand, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malyshkina, F. Vidal, O. V. Okatova, G. M. Pavlov, C. Wandrey, I. A. Godovikov, Y. S. Vygodskii, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2609.

36 A. S. Shaplov, D. O. Ponkratov, P. S. Vlasov, E. I. Lozinskaya, L. I. Komarova, I. A. Malyshkina, F. Vidal, G. T. M. Nguyen, M. Armand, C. Wandrey, Y. S. Vygodskii, *Polym. Sci. Ser. B* **2013**, *55*, 122

37 G. A. Becht, S. Lee, S. Seifert, M. A. Firestone, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14703.

38 Y. Men, M. Drechsler, J. Yuan, *Macromol. Rapi. Commun.* **2013**, *34*, 1721.

39 K. Yao, Y. Chen, J. Zhang, C. Bunyard, C. Tang, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 645.

40 J. Yang, J. Zheng, J. Zhang, L. Sun, F. Chen, P. Fan, M. Zhong, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 32853.

41 A. S. Amarasekara, B. Callis, B. Wiredu, *Polym. Bull.* **2012**, *68*, 901.

42 W. Song Y. Liu, L. Qian, L. Niu, L. Xiao, Y. Hou, Y. Wang, X. Fan, *Chem. Eng. J.* 2016, *287*, 482.

43 F. Schüler, B. Kerscher, F. Beckert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 455.

44 E. Arnaiz, L. I. Doucede, S. Garcia-Gallego, K. Urbiola, R. Gomez, C. Tros de Ilarduya, F. J. de la Mata, *Mol. Pharmaceutics* **2012**, *9*, 433.

45 K. M. Meek, Y. A. Elabd, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 24187.

46 A. R. Schultz, G. B. Fahs, C. Jangu, M. Chen, R. B. Moore, T. E. Long, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 950.

47 K. Vijayakrishna, S. K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6299.

48 K. Vijayakrishna, D. Mecerreyes, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5167.

49 H. Mori, M. Yahagi, T. Endo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8082.

50 J. Yuan, H. Schlaad, C. Giordano, M. Antonietti, *Eur. Polym. J.* 2**011**, *47*, 772.

51 J. R. Nykaza, Y. Ye, Y. A. Elabd, *Polymer* **2014**, *55*, 3360.

52 Z. Shi, B. S. Newell, T. S. Bailey, D. L. Gin, *Polymer* **2014**, *55*, 6664.

53 H. He, H. Chung, E. Roth, D. luebke, D. Hopkinson, H. Nulwala, K. Matyjaszewski, *Polym. Adv. Technol.* **2015**, *26*, 823.

54 E. F. Wiesenauer, J. P. Edwards, V. F. Scalfani, T. S. Bailey, D. L. Gin, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5075.

55 C. Detrembleur, A. Debuigne, M. Hurtgen, C. Jérôme, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6397.

56 P. Coupillaud, M. Fèvre, A.-L. Wirotius, K. Aissou, G. Fleury, A. Debuigne, C. Detrembleur, D. Mecerreyes, J. Vignolle, D. Taton, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 422.

57 D. Cordella, A. Kermagoret, A. Debuigne, C. Jérôme, D. Mecerreyes, M. Isik, D. Taton, C. Detrembleur, *Macromolecules* **2015**, *48*, 5230.

58 B. Zhang, X. Yan, P. Alcouffe, A. Charlot, E. Fleury, J. Bernard, *ACS Macro Lett.***2015**, *4*, 1008.

59 D. Cordella, A. Debuigne, C. Jérôme, Z. Kochovski, D. Taton, C. Detrembleur, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, DOI :10.1002/marc.201600039

60 Y. Gu, T. P. Lodge, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1732.

61 J.-H. Choi, W. Xie, Y. Gu, C. D. Frisbie, T. P. Lodge, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 7294.

62 E. Margaretta, G. B. Fahs, D. L. Inglefield Jr., C. Jagu, D. Wang, J. R. Heflin, R. B. Moore, T. E. Long, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1280.

63 J. Texter, V. A. Vasantha, R. Crombez, R. Maniglia, L. Slater, T. Mourey, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 69.

64 E. Karjalainen, V. Khlebnikov, A. Korpi, S.-P. Hirvonen, S. Hietala, V. Aseyev, H. Tenhu, *Polymer* **2015**, *58*, 180.

65 S. Cheng, F. L. Beyer, B. D. Mather, R. B. Moore, T. E. Long, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6509.

66 M. D. Green, J.-H. Choi, K. I. Winey, T. E. Long, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4749.

67 M. L. Hoarfrost, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5281.

68 C. M. Evans, G. E. Sanoja, B. C. Popere, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2016**, *49*, 395.

69 J.-H. Choi, Y. Ye, Y. A. Elabd, K. I. Winey, *Macromolecules* **2013**, *46*, 5290.

70 R. L. Weber, Y. Ye, A. L. Schmitt, S. M. Banik, Y. A. Elabd, M. K. Mahanthappa, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5727.

71 J. E. Bara, S. Lessmann, C. J. Gabriel, E. S. Hatakeyama, R. D. Noble, D. L. Gin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 5397.

72 K. Matsumoto, B. Talukdar, T. Endo, *Polym. Bull.* **2011**, *66*, 771.

73 T. K. Carlisle, G. D. Nicodemus, D. L. Gin, R. D. Noble, *J. Membrane Sci.* **2012**, *397-398*, 24.

74 J. von Zamory, M. Bedu, S. Fantini, S. Passerini, E. Paillard, *J. Power Sources* 2013, *240*, 745.

75 H. J. Shim D. W. Kim, C. Lee, Y. Kang, *Macromol. Res.* **2008**, *16*, 424.

76 K. Matsumoto, T. Endo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4580.

77 W. M. McDanel, M. G. Cowan, N. O. Chisholm, D. L. Gin, *J. Membrane Sci.* **2015**, *492*, 303.

78 A. Ozvald, J. S. Parent, R. A. Whitney, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2013**, *51*, 2438.

79 T. K. Carlisle, W. M. McDanel, M. G. Cowan, R. D. Noble, D. L. Gin, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1294.

80 G. Colliat-Dangus, M. M. Obadia, E. Drockenmuller, *In preparation*

81 Y. Deguchi, Y. Kohno, H. Ohno, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9287.

82 M. Isik, T. Lonjaret, H. Sardon, R. Marcilla, T. Herve, G. G. Malliaras, E. Ismailova, D. Mecerreyes, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8942.

83 M. Wathier, M. W. Grinstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9648.

84 M. Wathier, M. W. Grinstaff, *Macromolecules* **2010**, *43*, 9529.

85 T. Zhou, X. Gao, B. Dong, N. Sun, L. Zheng, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 1112.

86 Y. Men, D. Kuzmicz, Y. Yuan, *Curr. Opin. Colloid In.* **2014**, *19*, 76.

87 F. Yan, J. Texter, *Chem. Commun.* **2006**, 2696.

88 M. J. Muldoon, C. M. Gordon, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2004**, *42*, 3865.

89 R. Marcilla, M. Sanchez-Paniagua, B. Lopez-Ruiz, E. Lopez-Cabarcos, E. Ochoteco, H. Grande, D. Mecerreyes, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2006**, *44*, 3958.

90 Y. Men, D. Kuzmicz, Y. Yuan, *Curr. Opin. Colloid In.* **2014**, *19*, 76.

91 Y.-N. Hsieh, W.-Y. Ho, R. S. Horng, P.-C. Huang, C.-Y. Hsu, H.-H. Huang, C.-H. Kuei, *Chromatographia* **2007**, *66*, 607.

92 Q. Zhao, J. L. Anderson, *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 79.

93 J. Lopez-Darias, V. Pino, Y. Meng, J. L. Anderson, A. M. Afonso, *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 7189.

94 J. Li, H. Han, Q. Wang, X. Liu, S. Jiang, *Anal. Chim. Acta* **2010**, *674*, 243.

95 S. T. Hemp, M. H. Allen, M. D. Green, T. E. Long, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 231.

96 Y. Zhang, X. Chen, J. La, J. You, L. Chen, *Chem. Biol. Drug. Des.* **2009**, *74*, 282.

97 M. H. Allen, M. D. Green, H. K. Getaneh, K. M. Miller, T. E. Long, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 2243.

98 Q. Ye, T. Gao, F. Wan, X. Pei, F. Zhou, Q. Xue, *J. Mater. Chem* **2012**, *22*, 13123.

99 Y. Xiong, J. Liu, Y. Wang, H. Wang, R. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9114.

100 O. Azzaroni, A. A. Brown, W. T. S. Huck, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 151.

101 H. He, S. Averick, E. Roth, D. Luebke, H. Nulwala, K. Matyjaszewski, *Polymer* **2014**, *55*, 3330.

102 M. Döbbelin, G. Arias, I. Loinaz, I. Llarena, D. Mecerreyes, S. Moya, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 871.

103 Q. Zhao, M. Yin, A. P. Zhang, S. Prescher, M. Antonietti, J. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5549.

104 Y. Li, G. Li, X. Wang, Z. Zhu, H. Ma, T. Zhang, J. Jin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8222.

105 S. Lee, B. S. Ringstrand, D. A. Stone, M. A. Firestone, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2311.

106 T. P. Fellinger, A. Thomas, J. Yuan, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5838.

107 X. Bo, J. Bai, J. Ju, L. Guo, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 8360.

108 M. Ambrogi, K. Sakaushi, M. Antonietti, J. Yuan, *Polymer* **2015**, *68*, 315.

109 R. Marcilla, M. L. Curri, P. D. Cozzoli, M. T. Martiez, I. Loinaz, H. Grande, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, *Small* **2006**, *2*, 507.

110 K. Grygiel, B. Wicklein, Q. Zhao, M. Eder, T. Pettersson, L. Bergström, M. Antonietti, J. Yuan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12486.

111 K. T. P. Charan, N. Pothanagandhi, K. Vijayakrishna, A. Sivaramakrishna, D. Mecerreyes, B. Sreedhar, *Eur. Polym. J.* **2014**, *60*, 114.

112 T. Kim, H. Lee, J. Kim, K. S. Suh, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1612.

113 S. Soll, M. Antonietti, J. Yuan, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 84.

114 T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Yamamoto, T. Aimiya, S. Notazawa, T. Takigawa, T. Inabe, T. Aida, *Small* **2006**, *2*, 554.

115 J. Pinaud, J. Vignolle, Y. Gnanou, D. Taton, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1900.

116 P. Coupillaud, J. Pinaud, N. Guidolin, J. Vignolle, M. Fèvre, E. Veaudecrenne, D. Mecerreyes, D. Taton, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2013**, *51*, 4530.

117 P. Coupillaud, J. Vignolle, D. Mecerreyes, D. Taton, *Polymer* **2014**, *55*, 3404.

118 Y. Xie, Z. Zhang, T. Jiang, J. He, B. Han, T. Wu, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7255.

119 Y. Xiong, Y. Wang, H. Wang, R. Wang, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2306.

120 D. Kuzmicz, P. Couppilaud, Y. Men, J. Vignolle, G. Vendraminetto, M. Ambrogi, D. Taton, J. Yuan, *Polymer* **2014**, *55*, 3423.

121 X.-D. Mu, J.-Q. Meng, Z.-C. Li, Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9694.

122 J. Yang, L. Qiu, B. Liu, Y. Peng, F. Yan, S. Shang, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2011**, *49*, 4531.

123 Q. Zhao, P. Zhang, M. Antonietti, J. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11852.

124 Y. Gu, I. Favier, C. Pradel, D. L. Gin, J.-F. Lahitte, R. D. Noble, M. Gomez, J.-C. Remigy, *J. Membrane Sci.* **2015**, *492*, 331.

125 Z. Dai, R. D. Noble, D. L. Gin, X. Zhang, L. Deng, *J. Membrane Sci.* **2016**, *497*, 1.

126 M. L. Jue, R. P. Lively, *React. Funct. Polym.* **2015**, *86*, 88.

127 Y. B. Xiong, H. Wang, Y. J. Wang, R. M. Wang, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *23*, 835.

128 S. Zulfiqar, M. I. Sarwar, D. Mecerreyes, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6435.

129 J. Tang, Y. Shen, M. Radosz, W. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 9113.

130 R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. pomposo, C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 482.

131 A. S. Shaplov, D. O. Ponkratov, P.-H. Aubert, E. I. Lozinskaya, C. Plesse, A. Mali, P. S. Vlasov, F. Vidal, Y. S. Vygodskii, *Polymer* **2014**, *55*,3385.

132 T. Kim, M. Suh, S. J. Kwon, T. H. Lee, J. E. Kim, Y. J. Lee, J. H. Kim, M. Hong, K. S. Suh, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1477.

133 C. Pozo-Gonzalo, R. Marcila, M. Salsamendi, D. Mecerreyes, J. A. Pomposo, J. Rodriguez, H. J. Bolink, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2008**, *46*, 3150.

134 R. Marcilla, D. Mecerreyes, G. Winroth, S. Brovelli, M. M. Rodriguez Yebra, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 043308.

135 C. Jangu, J.-H. H. Wang, D. Wang, S. Sharick, J. R. Heflin, K. I. Winey, R. H. Colby, T. E. Long, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1319.

136 E. Margaretta, G. B. Fahs, D. L. Inglefield, C. Jangu, D. Wang, J. R. Heflin, R. B. Moore, T. E. Long, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1280.

137 Q. Zhao, J. W. C. Dunlop, X. Qiu, F. Huang, Z. Zhang, J. Heyda, J. Dzubiella, M. Antonietti, J. Yuan, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4293.

138 Q. Zhao, J. Heyda, J. Dzubiella, K. Täuber, J. W. C. Dunlop, J. Yuan, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2913.

139 A. S. Shaplov, R. Marcilla, D. Mecerreyes, *Electrochim. Acta* **2015**, *175*, 18.

140 E. Azaceta, R. Marcilla, A. Sanchez-Diaz, E. Palomares, D. Mecerreyes, *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 42.

141 X. Chen, J. Zhao, J. Zhang, L. Qiu, D. Xu, H. Zhang, X. Han, B. Sun, G. Fu, Y. Zhang, F. Yan, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18018.

142 G. Wang, L. Wang, S. Zhuo, S. Fang, Y. Lin, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2700.

143 R. Kawano, T. Katakabe, H. Shimosawa, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, H. Matsui, T. Kitamura, N. Tanabe, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1916.

144 J. Cheng, G. He, F. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 7348.

145 B. Lin, L. Qiu, J. Lu, F. Yan, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6718.

146 W. Li, J. Fang, M. Lv, C. Chen, X. Chi, Y. Yang, Y. Zhang, *J. Mater.Chem.* **2011**, *21*, 11340.

147 J. Raan, L. Wu, J. R. Varcoe, A. L. Ong, S. D. Poynton, T. Xu, *J. Memb. Sci.* **2012**, *415-416*, 242.

148 T. Y. Km, H. W. Lee, M. Stoller, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, K. S. Suh, *ACS Nano* **2010**, *5*, 436.

149 J. P. C. Trigueiro, R. L. Lavall, G. G. Silva, *J. Power Sources* **2014**, *256*, 264.

150 G. A. Tiruye, D. Munoz-Torrero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, *J. Power Sources* **2015**, *279*, 472.

151 J. von Zamory, M. Bedu, S. Fantini, S. Passerini, E. Paillard, *J. Power Sources* **2013**, *240*, 754.

152 K. Grygiel, J. S. Lee, K. Sakaushi, M. Antonietti and J. Yuan, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1312.

153 G. B. Appetecchi, G.-T. Kim, M. Montanino, M. Carewska, R. Marcilla, D. Mecerreyes, I. De Meatza, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3668.

154 M. Li, L. Wang, B. Yang, T. Du, Y. Zhang, *Electrochim. Acta* **2014**, *123*, 296.

155 K. Yin, Z. Zhang, L. Yang, S.-I. Hirano, *J. Power Sources* **2014**, *258*, 150.

156 M. Li, L. Yang, S. Fang, S. Dong, S.-I. Hirano, K. Tachibana, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9662.

157 X. Li, Z. Zhang, S. Li, L. Yang, S.-I. Hirano, *J. Power Sources* **2016**, *307*, 678.

158 P. Zhang, M. Li, B. Yang, Y. Fang, X. Jiang, G. M. Veith, X.-G. Sun, S. Dai, *Adv. Mater.* **2015**, *48*, 8088.

Chapitre II

Poly(1,2,3-triazoliums), une nouvelle classe de polymères conducteurs ioniques

Ce deuxième chapitre est adapté de l'article suivant :

- ✓ **M. M. Obadia**, E. Drockenmuller "Poly(1,2,3-triazolium)s: a new class of functional polymer electrolytes" *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2433-2450.

Il reprend les résultats contenus dans les articles suivants :

- ✓ B. P. Mudraboyina, **M. M. Obadia**, I. Allaoua, R. Sood, A. Serghei, E. Drockenmuller "1,2,3-Triazolium-based poly(ionic liquid)s with enhanced ion conducting properties obtained through a Click chemistry polyaddition strategy" *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1720-1726.
- ✓ R. Sood, **M. M. Obadia**, B. P. Mudraboyina, B. Zhang, A. Serghei, J. Bernard, E. Drockenmuller "1,2,3-Triazolium-based poly(acrylate ionic liquid)s" *Polymer* **2014**, *55*, 3314-3319.
- ✓ **M. M. Obadia**, B. P. Mudraboyina, A. Serghei, T. N. T. Phan, D. Gigmes, E. Drockenmuller "Enhancing properties of anionic poly(ionic liquid)s with 1,2,3-triazolium counter cations" *ACS Macro. Lett.* **2014**, *3*, 658-662.
- ✓ Abdelhedi-Miladi, D. Montarnal, **M. M. Obadia**, H. Ben Romdhane, E. Drockenmuller "UV-patterning of ion conducting negative tone photoresists using azide-functionalized poly(ionic liquid)s" *ACS Macro. Lett.* **2014**, *11*, 1187-1190.
- ✓ Abdelhedi-Miladi,[*] **M. M. Obadia**,[*] I. Allaoua, A. Serghei, H. Ben Romdhane, E. Drockenmuller "1,2,3-Triazolium-based poly(ionic liquid)s obtained through Click chemistry polyaddition" *Macro. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 2229-2236.
- ✓ B. P. Mudraboyina, **M. M. Obadia**, I. Allaoua, I. Abdelhedi-Miladi, E. Drockenmuller "Versatile Click functionalization of poly(1,2,3-triazolium ionic liquid)s" Eur. *Polym. J.* **2015**, *62*, 331-337.
- ✓ **M. M. Obadia**, G. Colliat-Dangus, A. Debuigne, A. Serghei, C. Detrembleur, E. Drockenmuller "Poly(vinyl ester 1,2,3-triazolium)s: a new member of the poly(ionic liquid)s family" *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3332-3335.
- ✓ G. Colliat-Dangus,[*] **M. M. Obadia**,[*] Y. S. Vygodskii, A. Serghei, A. S. Shaplov, E. Drockenmuller "Unconventional PILs combining motionless main chain 1,2,3-triazolium cations and high ionic conductivity" *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4299-4308.
- ✓ **M. M. Obadia**, S. Fagour, Y. S. Vygodskii, F. Vidal, A. Serghei, A. S. Shaplov, E. Drockenmuller "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**, DOI: 10.1002/pola.28092.
- ✓ T. K. L. Nguyen,[*] **M. M. Obadia**,[*] A. Serghei, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, E. Drockenmuller "1,2,3-Triazolium-based epoxy-amine networks: ion conducting polymer electrolytes" *Macro. Rapid Commun.* **2016**, DOI: 10.1002/marc.201600018.

[*]: *Contribution équivalente de ces auteurs.*

A. Développement d'une nouvelle base cationique pour PILs : les 1,2,3-triazoliums

1. Introduction

L'essor des PILs ces vingt dernières années a permis d'aboutir à un développement considérable de leur variété structurale (e.g. polymères linéaires, copolymères à blocs, polymères (hyper)branchés, réseaux chimiques et physiques, dendrimères ou colloïdes) et de leur nature chimique (e.g. poly(méth)acrylates, polystyrèniques, poly(*N*-vinyls), polyesters, ionènes…). Il y a un fort intérêt actuel à étudier leurs performances dans de très nombreux domaines d'applications (e.g. membranes perm-sélectives, catalyse, production et stockage de l'énergie, compatibilisants et stabilisants, matériaux stimulables…). On a vu néanmoins dans la partie précédente que cet essor a majoritairement concerné cinq grandes familles de PILs cationiques (i.e. ammonium, imidazolium, pyridinium, phosphonium et pyrrolidinium) et dans une moindre mesure les PILs anioniques.

Dans cette partie il sera décrit de manière exhaustive les travaux qui ont conduit à l'émergence d'une nouvelle classe de PILs. Ceux-ci sont des PILs cationiques comportant un groupement 1,2,3-triazolium que l'on nommera TPILs. Les TPILs ont fait une apparition remarquée dans la littérature il y a seulement trois ans et ont connu un essor considérable en un temps relativement court.[1] Leur développement s'est appuyé sur l'expansion des liquides ioniques à base triazolium (TILs) en 2008 et la progression de l'ingénierie macromoléculaire grâce à la CuAAC en 2004. En effet, ces deux domaines distincts ont constitué et constituent toujours une source d'inspiration considérable pour élargir la richesse de cette nouvelle classe de polymères conducteurs ioniques.

Cette section présentera donc la synthèse et les applications des liquides ioniques à base 1,2,3-triazolium ainsi que les apports de la CuAAC à l'ingénierie macromoléculaire. Nous approfondirons ensuite deux classes de TPILs qui se distinguent par la position des groupes 1,2,3-triazolium, soit en tant que groupements pendants soit au sein de la chaîne macromoléculaire. Puis nous développerons les possibilités offertes par la chimie des 1,2,3-triazoliums pour la fonctionnalisation et la photoréticulation de cette nouvelle classe de PILs.

2. Synthèse et applications de liquides ioniques à base 1,2,3-triazolium

Bien que les sels de 1,2,3-triazolium aient été découverts depuis déjà plusieurs décennies,[2] l'engouement récent pour les ILs et l'expansion de la Chimie « Click » par CuAAC, ont conduit au développement rapide de cette classe de ILs à base 1,2,3-triazolium (TILs) à partir de 2009. On notera par la suite les travaux de Liebscher et al. sur la chimie des sels de 1,2,3-triazolium,[3] et la revue de Aizpurua et al. sur la versatilité et les applications des ILs à base 1,2,3-triazolium,[4] qui ont alimenté l'intérêt croissant pour les TILs et les nombreux travaux ultérieurs qui en ont découlé. La synthèse des TILs nécessite en général la préparation de précurseurs neutres 1,4-dialkyl-1,2,3-triazole, puis une réaction ultérieure de *N*-alkylation de la position *N*-3 pour conduire au groupement 1,2,3-triazolium. Ces deux étapes de synthèse sont couramment suivies d'une réaction de métathèse ionique afin de changer la nature du contre-anion et ainsi de moduler les propriétés du TIL (**Schéma II.1**).

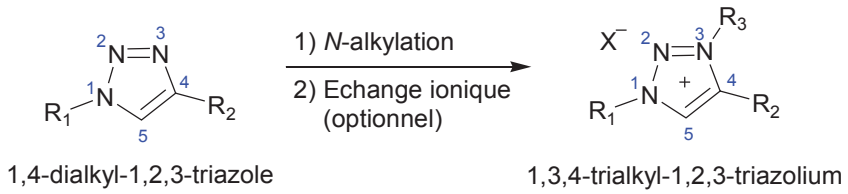


Schéma II.1: Structure générale des 1,2,3-triazoliums et de leurs précurseurs 1,2,3-triazole.

Les 1,4-dialkyl-1,2,3-triazoles peuvent être facilement synthétisés par une réaction de CuAAC entre un azoture organique et un alcyne terminal. Cette réaction, qui est l'exemple le plus connu des réactions de Chimie « Click », a été développée simultanément en 2001 par les équipes de Meldal et de Sharpless.[5,6] Bien que d'autres méthodes de synthèse antérieures existent, le couplage par CuAAC est devenue la voie conventionnelle pour la synthèse d'une multitude de 1,2,3-triazoles complexes et variés.[7-10] Cette réaction rapide (i.e. de quelques minutes par irradiation micro-ondes ou au-delà de 100 °C à quelques heures à température ambiante), efficace (i.e. rendements quantitatifs) et tolérante (i.e. la présence de nombreux groupes fonctionnels ne perturbe pas la réaction de CuAAC) s'opère en conditions douces et nécessite généralement des méthodes de purification aisées.

La diversité des TILs (i.e. structure et fonctionnalité des substituants en *N*-1, *N*-3 et *C*-4) est conditionnée par le choix des intermédiaires utilisés lors de la réaction de CuAAC (i.e. azotures et alcynes fonctionnels) ainsi que lors de l'étape de *N*-alkylation (i.e. large gamme d'agents alkylants). Il est ainsi envisageable de changer le contre-anion du TIL résultant par métathèse anionique ceci permettant alors d'accéder à des TILs présentant une grande diversité de contre-anions. Il est aussi possible de varier très largement les substituants *N*-1, *N*-3 et *C*-4 du cycle 1,2,3-triazolium afin d'obtenir des TILs spécifiques à des applications complexes qu'il serait difficile d'obtenir à partir d'autres types de cations. Comme détaillé dans des reviews récentes,[3,4] une grande variété de TILs a été developpée avec des performances prometteuses dans diverses applications : milieux réactionnels pour des réactions de Baylis-Hillman ou d'organocatalyses stéréosélectives ; précurseurs de carbènes mésoioniques pour la formation de catalyseurs au palladium utilisables dans les couplages de Suzuki-Miyaura, Sonogashira, Heck ou de métathèse d'oléfines ; ou encore capteurs sélectifs d'anions ; synthèse de rotaxanes, de caténanes et de nanomachines. Dans ces applications, les performances des TILs sont liées à la liaison hydrogène et la délocalisation électronique spécifiques au cycle 1,2,3-triazolium qui se distinguent de ses homologues hétérocycliques aromatiques : pyridiniums, pyrrolidiniums, pyrazoliums, imidazoliums ou 1,2,4-triazoliums.[11] Une fenêtre de conception structurale presque illimitée, permise par la combinaison des réactions de CuAAC et de *N*-alkylation, ainsi qu'une voie de synthèse simple, rapide et efficace sont des avantages certains laissant présager une expansion constante des TILs dans un futur proche. Il a été notamment démontré que la structure et l'environnement structural de la fonction 1,2,3-triazolium conditionnait les performances et les propriétés des TILs. D'autre part, compte-tenu de l'engouement actuel pour les PILs, les stratégies existantes pour la synthèse de TILs ont constitué une inspiration considérable pour la synthèse de TPILs.

3. Les apports de la CuAAC à l'ingénierie macromoléculaire

En 2004, les premières applications de la CuAAC au domaine de la chimie des polymères par Sharpless et al.,[12] Fréchet et al.,[13] Binder et al.,[14] ainsi que Hawker et al.,[12,13,15] ont inspiré les chimistes du monde entier à combiner les concepts de Chimie « Click » et de synthèse des polymères.[16-20] Les caractéristiques remarquables de la CuAAC, i.e. facilité de mise en oeuvre, efficacité, reproductibilité, orthogonalité et rapidité, ont alimenté l'essor d'une extrêmement large variété de matériaux polymères contenant des unités 1,2,3-triazole en bout de chaîne ou au sein de l'unité de répétition. Un nombre impressionnant de reviews, dont une petite fraction d'entre elles sont citées dans cette étude bibliographique, décrivent la profusion de stratégies mises en œuvre combinant CuAAC et ingénierie macromoléculaire.[21-30] Les multiples avantages de la CuAAC en font un outil de choix aussi bien pour la fonctionnalisation que pour la construction de multiples architectures polymères (**Figure II.1**).

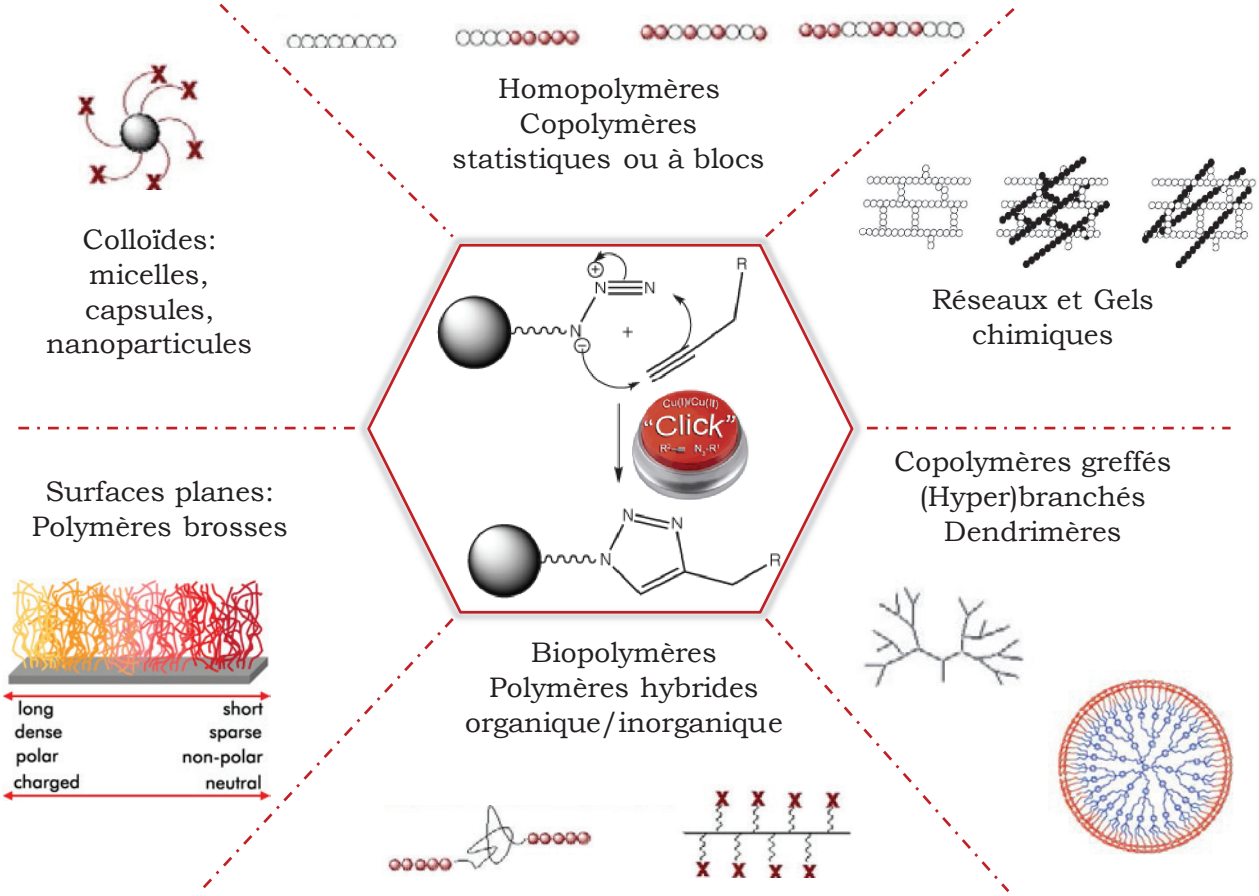


Figure II.1: Application de la CuAAC à la synthèse et la fonctionnalisation d'architectures macromoléculaires.

L'un des premiers exemples démontrant l'efficacité de la CuAAC appliquée à la chimie macromoléculaire est celui de la synthèse de dendrimères.[12] Ces architectures parfaitement définies sont en effet très sensibles à la quantitativité des réactions impliquées dans leur synthèse ce qui en fait des modèles idéaux pour évaluer l'efficacité d'une réaction chimique. La CuAAC, inerte vis-à-vis de la plupart des groupes fonctionnels et permettant des réactions dans des environnements stériquement encombrés, s'est donc avérée être un outil précieux pour synthétiser ou fonctionnaliser des systèmes dendritiques.[31] En tant qu'outil de fonctionnalisation, elle permet la modification chimique aisée d'objets macromoléculaires tels que les dendrimères, nanoparticules, (co)polymères linéaires, (co)polymères greffés, mais également la « décoration » de différents types de substrats organiques ou inorganiques (**Figure II.1**).[32] En tant qu'outil de construction, elle donne accès à une vaste gamme d'objets macromoléculaires aux propriétés inédites, en raison de la présence des unités 1,2,3-triazole au sein de leur structure (e.g. poly(1,2,3-triazoles) linéaires, hyperbranchés, copolymères à blocs, réseaux supramoléculaires ou covalents et gels chimiques).[33] La chimie macromoléculaire dans son ensemble a donc été revisitée en utilisant la CuAAC démontrant ainsi sa capacité à produire une immense librairie de matériaux polymères contenant un ou une multitude de groupements 1,2,3-triazole.

Cependant, fort est de constater que dans la plupart des travaux combinant CuAAC et chimie des polymères, la CuAAC est essentiellement utilisée en tant qu'outil simple et efficace de conjugaison ou de polymérisation mais les propriétés des groupements 1,2,3-triazole résultants n'ont été que très peu abordées. On notera tout de même les travaux de Fokin et al. qui ont reporté la synthèse d'un poly(5-iodo-1,2,3-triazole) (via une réaction de CuAAC à partir d'un monomère α-azido-ω-iodoalcyne) facilement modulable par réactions de couplages post-polymérisation de Suzuki et de Heck catalysés par des complexes de palladium.[34] Schubert et al. ont aussi synthétisé un chromophore à base ruthénium comportant des groupements pyridine et 1,2,3-triazole. Le caractère *N*-donneur du groupement 1,2,3-triazole en fait un ligand particulièrement approprié pour la chimie de coordination de complexes de ruthénium.[35] Enfin, Barner-Kowollik et al. ont reporté la synthèse de métallopolymères stables en utilisant un poly(1,2,3-triazole) à base pyridine permettant d'obtenir des polymères portant des unités chélatantes permettant de complexer des sels de palladium.[36]

Tandis que la bi-directionnalité de la CuAAC (et en général de la plupart des réactions de Chimie « click ») a permis le couplage ou la fonctionnalisation de molécules, polymères et substrats 2D ou 3D, l'extension de ces concepts à la chimie des 1,2,3-triazoliums offre une opportunité sans précédent d'expansion de la philosophie de Chimie « Click ». En effet, ce qui distingue les groupes 1,2,3-triazolium des 1,2,3-triazoles et des autres hétérocycles ILs est leur capacité à contenir trois substituants distincts (en positions *N*-1, *N*-3 et *C*-4). Cette nouvelle classe de ILs possède donc une richesse structurale considérable par rapport par exemple aux imidazoliums, et permet d'envisager des PILs à base 1,2,3-triazoliums avec une complexité structurale avancée et de nouvelles fonctionnalités.

Les nombreux exemples de travaux reportant la synthèse de polymères conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium sont résumés de façon exhaustive dans les parties suivantes de ce chapitre. Cette étude bibliographique permettra de démontrer la vaste richesse structurale des TPILs qui, compte tenu de leur développement récent, s'avère relativement exceptionnelle.

4. Les poly(1,2,3-triazoliums): une nouvelle classe de PILs fonctionnels de structure chimique modulable

L'essor des TILs pour diverses applications date de 2009 avec les travaux pionniers de Shu et al. (TIL en tant que milieu réactionnel),[37] Beer et al. (modèle anionique dans la formation de rotaxanes),[38] Pandey et al. (récepteurs anion sensitif),[39] Liebscher et al. (catalyseurs organiques stéréosélectifs),[40] ou Sankararaman et al. (précurseurs de ligands de type carbène *N*-hétérocyclique pour le couplage de Suzuki catalysé au palladium).[41] Néanmoins, on notera que les premiers sels de 1,2,3-triazolium ont été reportés dès 1935.[2] Parallèlement, l'enrichissement de l'ingénierie macromoléculaire grâce à la CuAAC a débuté en 2004 avec les groupes de Sharpless, Fréchet, Binder et Hawker. C'est la combinaison de ces deux nouvelles avancées en chimies moléculaire et macromoléculaire qui a permis d'envisager la synthèse d'une nouvelle classe de PILs à base 1,2,3-triazolium. En effet, il a été possible de s'appuyer sur une vaste littérature concernant les polymères comportant des groupements 1,2,3-triazole pour générer une nouvelle famille de matériaux conducteurs ioniques par la mise en oeuvre d'une réaction de *N*-alkylation. Ce concept a été pensé et reporté pour la première fois par l'équipe de Drockenmuller en 2013, qui a démontré la synthèse d'un ionène à base 1,2,3-triazolium.[77] Cependant, les ionènes sont généralement obtenus par polyaddition de molécules neutres via une réaction de *N*-alkylation qui constitue la réaction de base d'un mécanisme de polymérisation par étapes. Les ionènes comportent donc des groupements cationiques (e.g. essentiellement ammonium, pyridinium ou imidazolium) au sein de la chaîne polymère. En revanche, pour les ionènes de type TPILs qui comportent eux aussi le groupement 1,2,3-triazolium au sein du squelette, la réaction de *N*-alkylation d'un précurseur neutre poly(1,2,3-triazole) obtenu par polyaddition par CuAAC est donc mise en place post-polymérisation (**Schéma II.2**). Ainsi, bien qu'ayant une structure chimique apparentée à un PIL de type ionène, il est important de souligner que ces TPILs sont obtenus par une stratégie de synthèse distincte. En ce qui concerne les TPILs ayant le groupement 1,2,3-triazolium pendant, de nombreuses stratégies sont possibles et adaptées de la combinaison de différentes techniques de polymérisation de monomères fonctionnels (e.g. FRP, PRC, ROP) suivi d'une réaction de CuAAC pour introduire le groupement 1,2,3-triazole, d'une réaction de *N*-alkylation pour obtenir le groupement 1,2,3-triazolium et enfin une éventuelle métathèse ionique pour ajuster la structure et les propriétés du TPIL résultant.

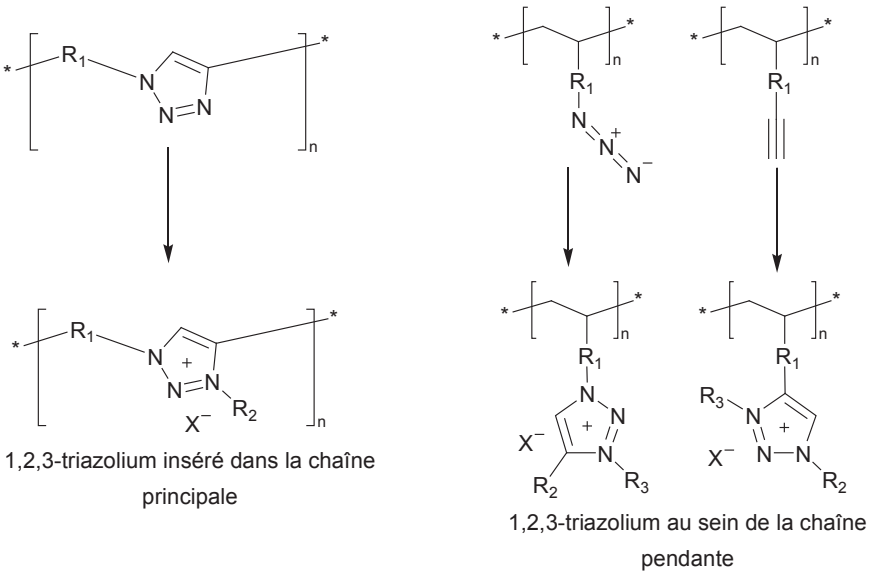


Schéma II.2: Structures générales de TPILs avec groupements 1,2,3-triazolium insérés dans la chaîne principale ou en chaîne pendante.

La suite de ce chapitre va donc décrire de manière exhaustive l'état de l'art actuel concernant l'ensemble des stratégies de synthèse développées jusqu'à présent pour cette nouvelle classe de PILs. En trois ans (de 2013 à 2016), la chimie des PILs a été totalement revisitée pour aboutir à des matériaux TPILs aux propriétés comparables aux PILs jusqu'alors développés durant ces quinze dernières années.[37-40] Cette partie bibliographique sur les TPILs sera divisée en TPILs obtenus par des procédés de polymérisation en chaîne (section C), par des procédés de polymérisation par étapes (section D) ainsi qu'en TPILs fonctionnels tirant profit des attributs de la réaction de *N*-alkylation (Section E). Il est important de noter que les sections C et D démontrent des stratégies de synthèses et des matériaux analogues à ce qu'il est possible de mettre en œuvre et d'obtenir avec certains autres types de PILs (imidazolium et phosphonium notamment). En revanche, la section E présente les capacités de la chimie des TPILs pour accéder à des concepts de synthèse et des stratégies de fonctionnalisation sans précédents dans la littérature actuelle concernant les PILs.

B. Poly(liquides ioniques) comprenant des groupes 1,2,3-triazolium pendants ou associés

1. Introduction

A travers la bibliographie existante sur l'implication de la CuAAC dans les domaines des TILs et de l'ingénierie macromoléculaire, nous avons clairement établi le potentiel de la combinaison entre les réactions de CuAAC et de *N*-alkylation à la chimie des polymères pour développer une nouvelle classe de PILs à base 1,2,3-triazolium qui peut se diviser en deux sous-classes (**Schéma II.2**) comportant des groupements 1,2,3-triazolium pendants (obtenus majoritairement par polymérisations en chaîne) ou au sein du squelette (obtenus essentiellement par polymérisations par étapes).

La première partie de cette section est donc dédiée à la préparation de TPILs portant un groupement 1,2,3-triazolium pendant. Ils sont obtenus par différentes stratégies de synthèse combinant la polymérisation de monomères fonctionnels via différentes voies de polymérisation en chaîne (i.e. FRP, NMRP, RAFT, ou ROP) avec la CuAAC, la *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole et éventuellement des réactions d'échanges ioniques. L'ensemble de ces stratégies a permis d'accéder en une période réduite à une gamme étendue de différentes classes de TPILs à 1,2,3-triazoliums pendants, i.e. poly(styrèniques), polyacrylates, poly(méthacrylates), poly(esters de vinyles), poly(4-vinyl-1,2,3-triazoliums) et poly(peptoïdes). Dans les parties suivantes, l'ensemble de ces travaux est remis dans le contexte général des PILs ainsi que de leurs propriétés et applications potentielles.

2. Polyacrylates à base 1,2,3-triazolium

La synthèse de TPILs à base polyacrylate a initialement été explorée afin de fournir des analogues structuraux de polyacrylates à base imidazolium **1** et **2** précédemment décrits par Gibson et al. (**Schéma II.3**).[41] Ces PILs présentent des T_g relativement basses ($T_{g\mathbf{1}}$ = –43 et $T_{g\mathbf{2}}$ = –50 °C) et ils demeurent les PILs possédant les conductivités ioniques parmi les plus élevées reportées jusqu'à aujourd'hui ($\sigma_{DC\mathbf{1}}$ = 2,8 × 10^{-5} et $\sigma_{DC\mathbf{2}}$ = 1,8 × 10^{-5} S.cm^{-1} à température ambiante et en conditions anhydres).

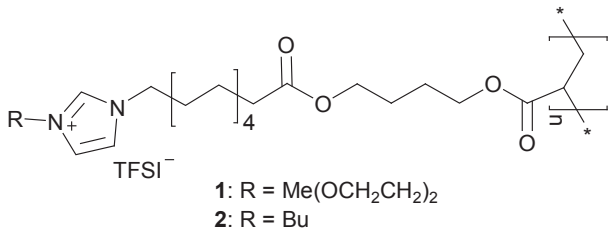


Schéma II.3: Polyacrylates à base imidazolium **1** et **2**.

Afin de réaliser la synthèse de TPILs à base polyacrylate, des stratégies de synthèse alliant des techniques de PRC (i.e. NMRP et RAFT) avec le couplage par CuAAC suivi d'une *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole ont été développées. Ces stratégies utilisent plus particulièrement la polymérisation en chaîne de monomères portant un groupement 1,2,3-triazole pendant ou un précurseur fonctionnel permettant l'introduction post-polymérisation d'un groupement 1,2,3-triazole par CuAAC, e.g. groupement pendant azoture. De nombreuses stratégies alternatives pourraient être mises en œuvre en s'inspirant de l'abondante littérature concernant l'application générale de la Chimie « Click » en synthèse et fonctionnalisation des polymères, et plus particulièrement le développement de polymères possédant des groupements azoture, alcyne ou 1,2,3-triazole pendants.[12-30]

Tout d'abord, l'acrylate **3** possédant un espaceur *n*-undecanoyle (C_{11}) entre l'acrylate et le groupement 1,2,3-triazole a été synthétisé par CuAAC entre le 11-azidoundecanol et le 1-pentyne suivi d'une estérification entre le 1,2,3-triazole résultant, comportant une fonction alcool, et le chlorure d'acryloyle (**Schéma II.4**).[42]

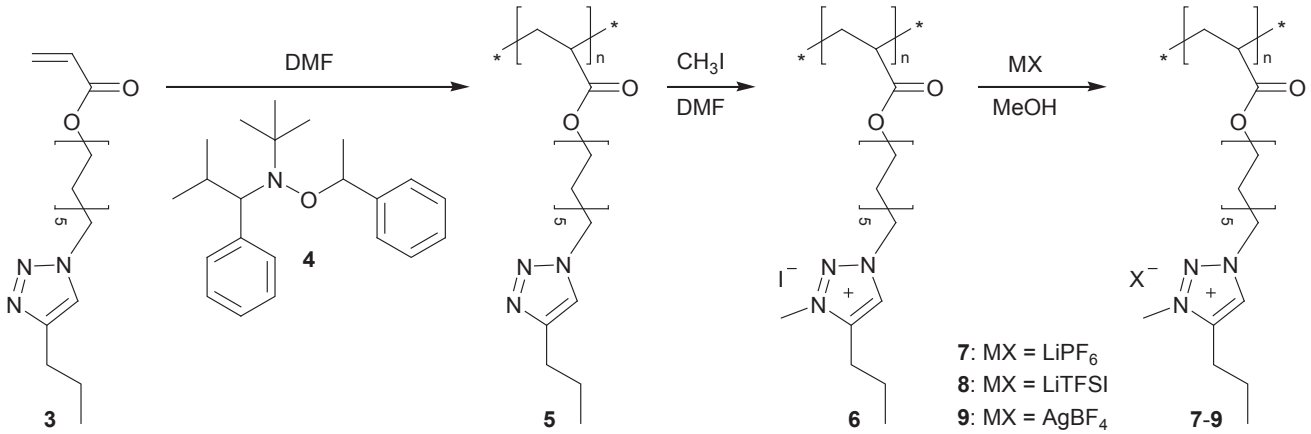


Schéma II.4: Synthèse des TPILs à base acrylate **6-9** possédant un espaceur de type *n*-undécanoyle.

La NMRP, une des méthodes de choix pour la CRP des acrylates,[43] a été utilisée pour la polymérisation de l'acrylate **3** en utilisant l'alkoxyamine à base TIPNO **4** afin d'obtenir le poly(1,2,3-triazole) (PT) **5** (M_n^{SEC} = 7,9 kDa et $Đ$ = 1,39 ; éluant $CHCl_3$, étalons de PS). Ce produit sera utilisé en tant que précurseur commun de l'ensemble des TPILs à base C_{11} **6-9**. La *N*-alkylation du PT **5** par l'iodure de méthyle CH_3I a permis d'obtenir le polyacrylate **6** qui est doté d'un iodure de 3-méthyl-1,2,3-triazolium pendant. Les dérivés TPILs **7-9** présentant les contre-anions PF_6, TFSI ou BF_4 ont ensuite été obtenus par métathèse anionique entre **6** et les sels fluorés correspondants, i.e. $LiPF_6$, LiTFSI et $AgBF_4$, respectivement. L'utilisation d'un précurseur neutre commun avec des caractéristiques structurales bien définies pour le développement d'une série de TPILs avec différents contre-anions est une stratégie générale permettant d'identifier exclusivement l'impact du contre-anion sur les propriétés d'intérêt et d'établir ainsi des relations structures-propriétés précises.

Les TPILs à base acrylate **14-17** portant un espaceur à base triéthylène glycol (TEG) ont ensuite été préparés en utilisant une approche complémentaire basée sur des réactions de SN_2 avec l'azoture de sodium et de CuAAC. Contrairement à l'approche précédente ces réactions ont été effectuées en post-polymérisation (**Schéma II.5**).[44]

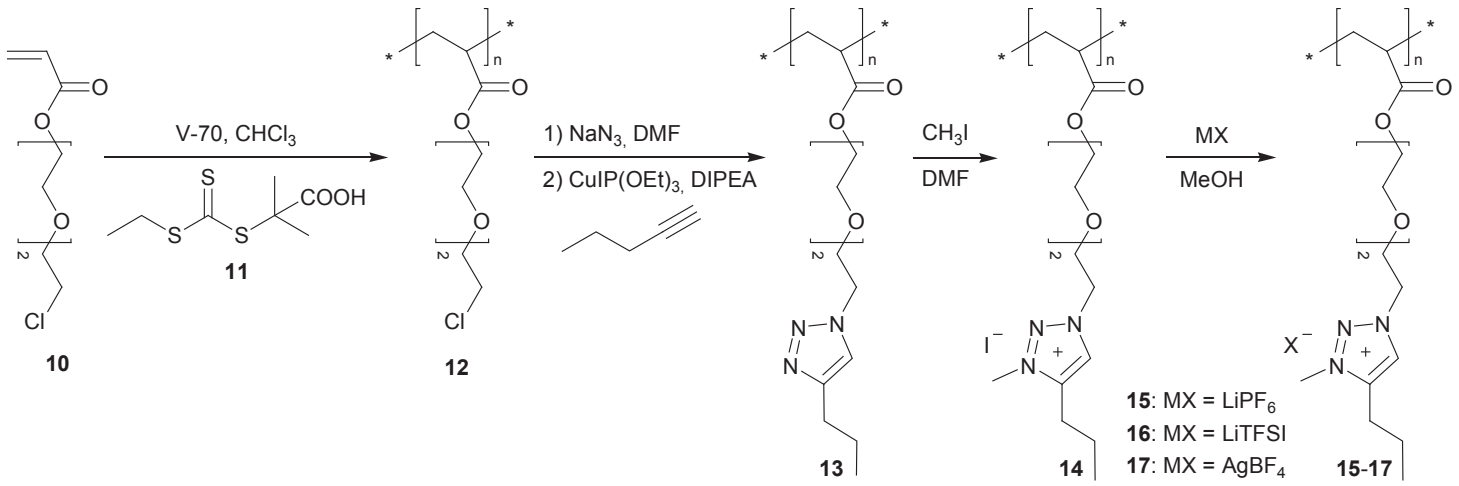


Schéma II.5: Synthèse de TPILs à base acrylate **14-17** possédant un espaceur de type TEG.[44]

La polymérisation par RAFT de l'acrylate à base TEG **10** possédant un groupement chlorure pendant, en utilisant le trithiocarbonate **11** comme agent de transfert de chaîne et le V-70 comme amorceur radicalaire, a permis l'obtention du polyacrylate **12** (M_n^{SEC} = 24 kDa et $Đ$ = 1,33 ; $CHCl_3$, étalons de PS). L'azidation des unités chlorométhyle (CH_2Cl) pendantes du polyacrylate **12** avec le NaN_3 suivie de la CuAAC avec le 1-pentyne a conduit au

polyacrylate fonctionnalisé 1,2,3-triazole **13**. En réagissant avec le CH_3I, ce précurseur neutre commun donne le TPIL iodure **14**. Enfin, la métathèse ionique entre **14** et les sels fluorés $LiPF_6$, LiTFSI, ou $AgBF_4$ a conduit aux TPILs **15-17** ayant respectivement les contre-anions PF_6, TFSI et BF_4.

Comme il est d'usage pour la synthèse de tels PILs bien définis, des approches multi-étapes sont nécessaires et limitent ainsi la quantité de matière accessible (i.e. typiquement à l'échelle du gramme). De plus, l'utilisation des techniques de CRP offre un bon contrôle de M_n et $Đ$ malgré des limitations quant au haut poids moléculaire et au rendement (i.e. polymérisation typiquement amenées jusqu'à 60-70 % de conversion du monomère). Même si les différentes étapes de synthèse mises en œuvre génèrent de bons rendements, les différentes précipitations requises afin d'obtenir un dérivé PIL pur et sans résidus de sels entrainent de nouvelles limitations quant à cette approche. Tous les polyacrylates obtenus ont des valeurs de T_g particulièrement basses comprises entre –50 et –20 °C et des conductivités ioniques allant de $1{,}4 \times 10^{-8}$ à $1{,}1 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1} (**Tableau II.1**). Cependant, il n'a pas été observé de corrélation précise entre T_g et σ_{DC} ce qui justifie la synthèse ultérieure de séries de TPILs ayant des contre-anions distincts et l'examen au cas par cas des relations structures-propriétés pour une série donnée (i.e. classe de polymère, structures chimiques de l'espaceur et du substituant situé en position *N*-3). Il a néanmoins été possible de conclure que les dérivés portant un contre-anion TFSI permettent d'atteindre les meilleurs conductivités ioniques et que pour un contre-anion identique les dérivés à base TEG possèdent des σ_{DC} plus élevées que leurs analogues à base C_{11} ($\sigma_{DC\mathbf{8}} = 4{,}0 \times 10^{-6}$ S.cm^{-1} et $\sigma_{DC\mathbf{16}} = 1{,}1 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1}). Ces résultats ont démontré le potentiel au moins comparable des TPILs à base acrylate en comparaison avec les PILs à base imidazolium (**Schéma II.3**) qui représentent les valeurs de conductivité ionique à température ambiante et conditions anhydres parmi les plus élevées de la littérature.

3. Polyméthacrylates à base 1,2,3-triazolium

Fernández-García et al. ont conçu des séries de TPILs dicationiques à base méthacrylate portant des groupements latéraux à la fois 1,2,3-triazolium et 1,3-thiazolium et deux contre-anions iodure (**Schéma II.6**).[45-47]

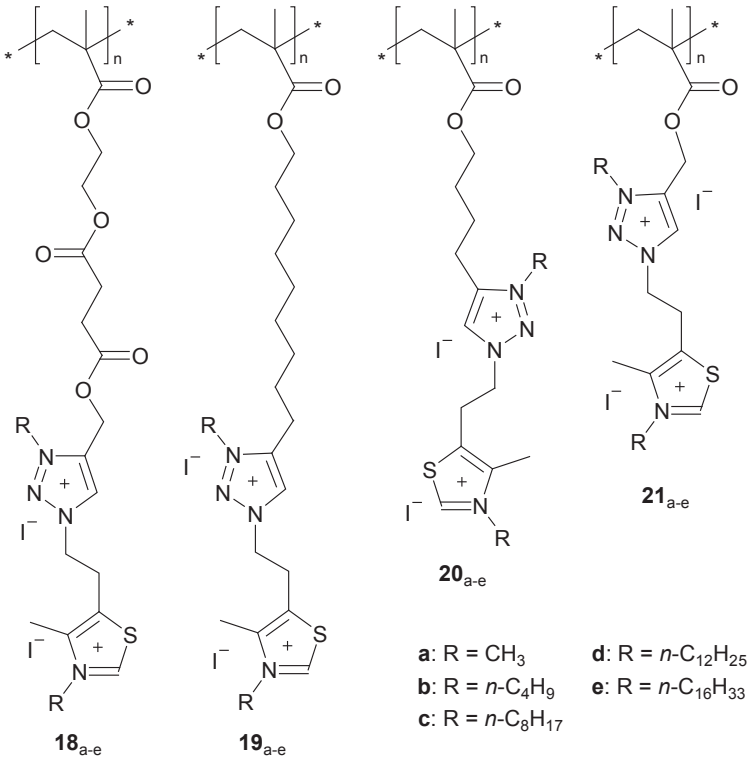


Schéma II.6: Synthèse des TPILs dicationiques à base méthacrylate **18$_{a-e}$-21$_{a-e}$**.[45-47]

Tout d'abord, quatre monomères neutres de type ester méthacrylique ont été préparés par CuAAC entre des méthacrylates fonctionnalisés alcyne comprenant des espaceurs de longueur et de nature chimique variables (succinate, *n*-nonyle, *n*-butyle ou méthylène) et le 5-(2-azidoéthyl)-4-méthylthiazole. La FRP de ces quatre monomères conduit à des poly(méthacrylates) ayant des valeurs de masses molaires moyennes en nombre variant de 50 à 100 kDa ainsi que des dispersités variant de 2,00 à 2,50 (DMF 0,1 wt% LiBr, étalons de PMMA). Consécutivement, la *N*-alkylation des groupements pendants 1,2,3-triazolium et 1,3-thiazolium par des iodures d'alkyles de longueurs variables (i.e. CH_3I, *n*-C_4H_9I, *n*-$C_8H_{17}I$, *n*-$C_{12}H_{25}I$ et *n*-$C_{16}H_{33}I$) a permis d'obtenir une bibliothèque de vingt TPILs dicationiques **18$_{a-e}$-21$_{a,e}$** portant à la fois des groupements pendants 1,2,3-triazolium et 1,3-thiazolium. Notons que la *N*-alkylation des deux hétérocycles a été quantitative pour les TPILs **18$_{a-e}$-20$_{a-e}$,21$_{a,b}$**

mais s'est avérée limitée à des valeurs en-dessous de 57 mol% pour les TPILs **21**$_{c-e}$ qui impliquent des iodures d'alkyles plus longs que C_4. Le caractère non quantitatif de la réaction de *N*-alkylation du groupement 1,2,3-triazole s'explique par le segment méthylène très court entre la chaîne principale et le groupe latéral 1,2,3-triazolium des dérivés **21**$_{a-e}$ qui entraîne une gêne stérique importante ainsi qu'une forte rigidité de la chaîne principale.

Ces TPILs **18**$_{a-e}$-**21**$_{a-e}$ se sont avérés être des agents antimicrobiens et hémolytiques efficaces présentant des toxicités sélectives élevées. La balance amphiphile du polycation qui dépend des paramètres structuraux (i.e. taille et flexibilité de l'espaceur et du substituant en *N*-3 et densité de charge de la chaîne polymère par unité de volume) a été corrélée aux propriétés antimicrobiennes. Pour les quatre types d'espaceurs étudiés ce sont les dérivés avec un méthyle ou un *n*-butyle en position *N*-3 qui se sont avérés les plus performants. De plus, il a été montré qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une densité de charge maximale (via un haut degré de quaternisation) pour obtenir un comportement bactéricide et hémolytique rapide.[45,46] D'autre part, la structure cristalline et l'organisation à courte distance de ces TPILS dicationiques ont été observés par diffusion des rayons X aux grands (WAXS) et petits angles (SAXS), respectivement.[57] Des morphologies lamellaires et/ou cylindriques ont été observées et corrélées à la longueur et la fraction volumique des substituants alkyles en position *N*-3 (**Figure II.2**).

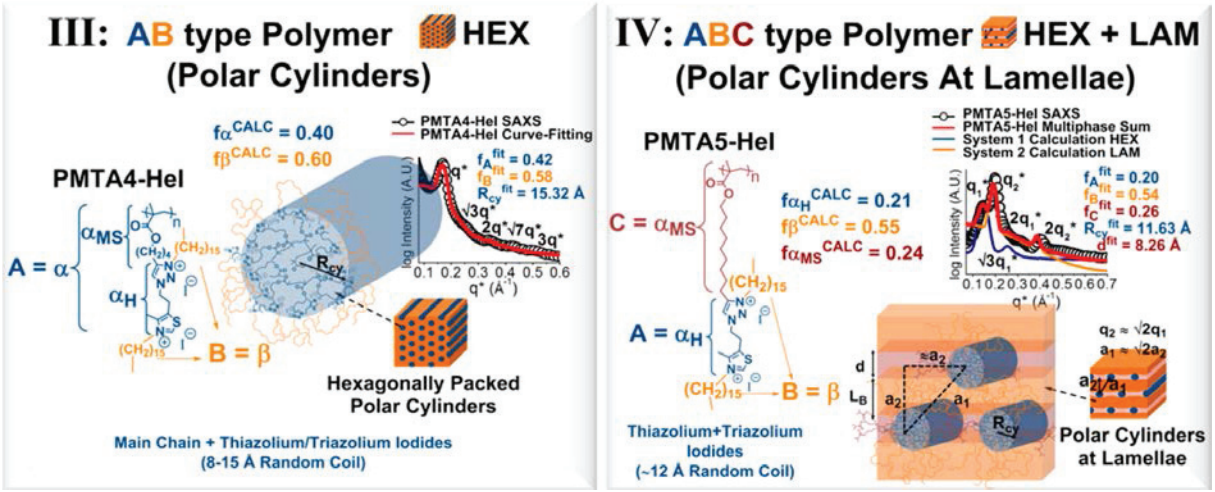


Figure II.2: Exemples de morphologies observées pour des TPILs à base poly(méthacrylate). Spectres de diffusion obtenus par SAXS et modèles correspondants ainsi que valeurs des paramètres principaux.[47]

4. Poly(ester de vinyle) à base 1,2,3-triazolium

Outre le fait d'être capable de produire des TPILs analogues aux différentes classes de PILs déjà existantes pour d'autres types de cations (e.g. (méth)acrylates, styrèniques, vinyliques, etc…), l'étendue du potentiel de la chimie des TPILs (i.e. association de différentes techniques de polymérisation, de la CuAAC, de la *N*-alkylation du 1,2,3-triazole et de la métathèse ionique) réside dans sa capacité à produire des classes de polymères conducteurs ioniques jusqu'alors jamais décrites dans le domaines des PILs. C'est dans cette dynamique que la synthèse du TPIL **27** qui représente le premier exemple de PIL à base poly(ester de vinyle) a été développée (**Schéma II.7**).[48]

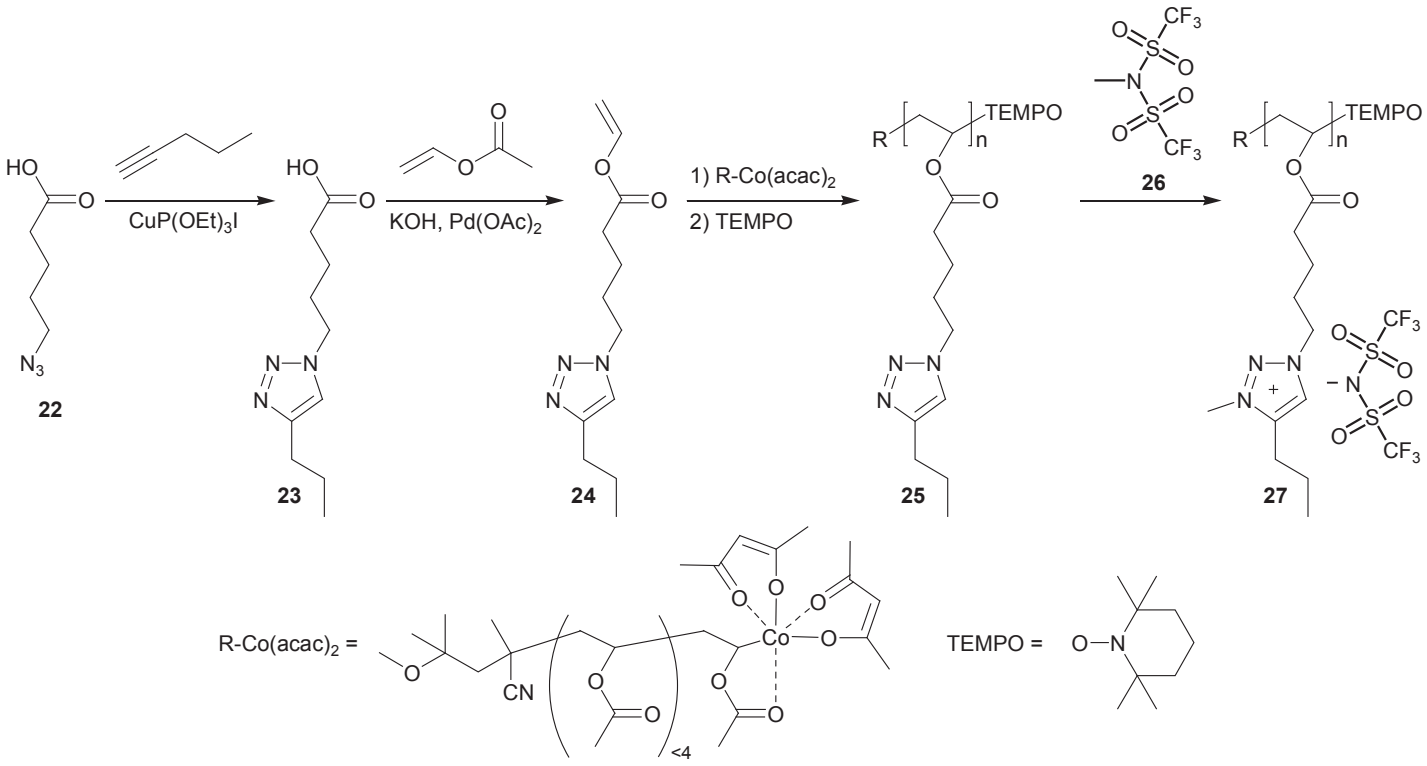


Schéma II.7: Synthèse d'un TPIL à base poly(ester de vinyle) **27**.[48]

Le monomère ester de vinyle fonctionnalisé 1,2,3-triazole **24** a ainsi été obtenu par CuAAC entre l'acide 4-azidovalérique **22** et le 1-pentyne, suivi d'un échange vinylique catalysé par le palladium entre l'acide carboxylique fonctionnalisé 1,2,3-triazole résultant **23** et l'acétate de vinyle.[49] Cette méthode simple et efficace pour la synthèse de monomères de type ester de vinyle revêt une importance cruciale car elle a le potentiel d'élargir de manière significative la diversité structurale et fonctionnelle des poly(ester de vinyle).[50] En effet, en

raison des limitations antérieures dans la synthèse de ce type de monomère, les variations structurales des poly(ester de vinyle)s ont été grandement moins explorées que les autres classes de matériaux polymères d'intérêt industriel. La polymérisation par CMRP, une méthode efficace de polymérisation radicalaire contrôlée (CRP) de monomères vinyliques non activés tels que les esters vinyliques,[51] a été appliquée avec succès à la polymérisation du monomère **24** en utilisant un oligomère d'alkyle de cobalt(III) (R-Co(acac)$_2$) servant à la fois d'amorceur et d'agent de contrôle. Après polymérisation, le complexe de cobalt situé en bout de chaîne en position ω est remplacé par une alkoxyamine à base 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) de manière à améliorer la stabilité chimique du groupement terminal du polymère à température ambiante et lors des techniques d'analyses. Les groupements 1,2,3-triazole du poly(ester de vinyle) **25** (M_n^{SEC} = 7,2 kDa et $Đ$ = 1,22 ; THF, étalons de PS) ont ensuite été *N*-alkylés de manière quantitative par du CH_3TFSI **26** afin d'obtenir le TPIL à base poly(ester de vinyle) correspondant **27** qui possède un contre-anion TFSI. Le dérivé commercial CH_3TFSI **26** est un agent méthylant efficace qui a préalablement permis d'obtenir des ILs de type pyridinium ou imidazolium dépourvus de traces d'ions iodure et portant un contre-anion TFSI sans avoir recours à une réaction d'échange ionique.[52] Ceci facilite grandement l'étape de purification (i.e. élimination des sels de LiTFSI résiduels et de LiI résultant de l'échange ionique) et diminue aussi d'une étape la synthèse de ces TPILs à contre-anion TFSI. L'anion TFSI permet en général d'atteindre des σ_{DC} supérieures à celles observées chez les PILs comportant d'autres types de contre-anions et demeure dans l'état de l'art actuel un très bon candidat pour les applications en électrochimie.[53] La conductivité ionique du TPIL **27** (σ_{DC} = 9,2 × 10^{-7} S.cm^{-1} à 30 °C et en conditions anhydres) est plus faible que celles des TPILs à base polyacrylate **8** et **16** du fait d'une T_g plus élevée ($T_{g\mathbf{27}}$ = –16 °C alors que $T_{g\mathbf{8}}$ = –40 °C et $T_{g\mathbf{16}}$ = –36 °C) et d'un espaceur plus court entre la chaîne principale et le groupement 1,2,3-triazolium (C_4 au lieu de C_{11} ou TEG) ce qui diminue la mobilité des chaînes. Ces valeurs devraient cependant pouvoir être améliorées par des variations ultérieures des paramètres structuraux du substituant en *C*-4 et de l'espaceur en *N*-1 (substituant ou espaceur plus longs éventuellement à base TEG).

5. Poly(4-vinyl-1,2,3-triazoliums)

Hawker, Frechet et al. ont introduit les 1,4-*C*-, 1,5-*C*- et 1,4-*N*-vinyl-1,2,3-triazoles en tant que nouvelle classe prometteuse de monomères fonctionnels (**Schéma II.8**).[54,55]

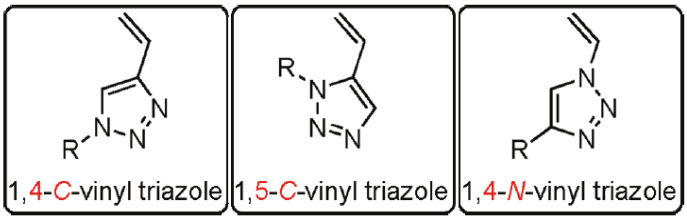


Schéma II.8: Structures chimiques des trois régioisomères possibles pour des monomères à base vinyl-1,2,3-triazole.[55]

En effet, ces monomères regroupent les caractéristiques complémentaires de plusieurs monomères traditionnels, i.e. un noyau aromatique comme les monomères styrèniques, la possibilité de création de liaisons hydrogène comme les vinylpyridines et la possibilité de varier de manière illimitée le groupement pendant comme les (méth)acrylates ou les (méth)acrylamides. Ces monomères présentent aussi une stabilité relative en conditions acides et basiques, un moment dipolaire élevé et une diversité structurale aisée grâce à la substitution du groupement pendant (en position *N*-1 ou *C*-4). Leurs analogues polymères constituent donc un large éventail de précurseur neutres de TPILs permettant de fournir des structures analogues aux *N*-vinyl et *C*-vinyl poly(vinyl imidazoliums) mais avec une plus grande diversité structurale et des fonctionnalités ajustables en raison de la tolérance de la CuAAC et de la présence d'un substituant supplémentaire par rapport aux dérivés imidazoliums.[56] Dans la lignée de cette approche, Nulwala et al. ont synthétisé une série de ILMs **36-43** à base 4-vinyl-1,2,3-triazolium dotés d'un contre-anion TFSI (**Schéma II.9**).[57]

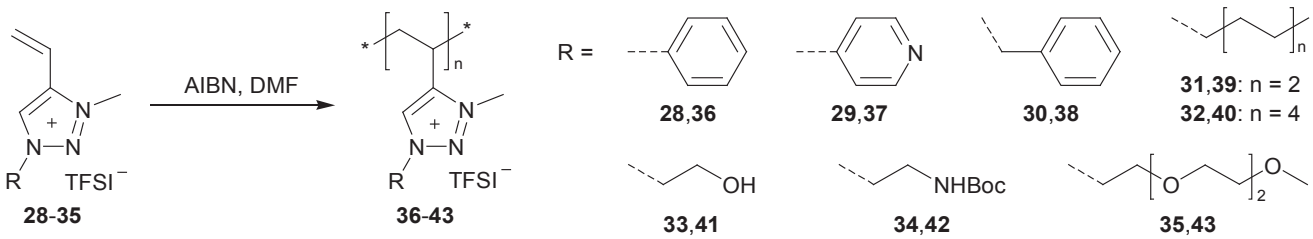


Schéma II.9: Synthèse des TPILs à base 4-vinyl-1,2,3-triazolium **36-43**.[57]

Cette série de huit ILMs a été obtenue par une réaction de CuAAC entre le vinyle acétylène et différents azotures organiques fonctionnels (i.e. aliphatiques, (hétéro)aromatiques, hydroxyéthyle, aminoéthyle protégé Boc ou encore monométhoxy-TEG). Ces monomères neutres 4-vinyl-1,2,3-triazole ont subi une réaction de *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole par le CH_3I suivie d'une métathèse ionique avec le LiTFSI pour conduire aux ILMs **28-35**. Ces ILMs ont alors été polymérisés par FRP en utilisant l'AIBN comme amorceur. Cependant, malgré des conditions de polymérisation identiques, les paramètres macromoléculaires des TPILs **36-43** montrent une grande disparité en fonction de la structure du monomère (M_n^{SEC} = 73-434 kDa et $Đ$ = 1,80-7,10 ; THF, 10 mM LiTFSI, 10mM 1-butylimidazole, étalons de poly(1-(4-vinylbenzyl)-3-butyl imidazolium TFSI)). Comme précédemment discuté, on notera que le fait que ces TPILs soient obtenus par polymérisation des ILMs correspondants complique l'établissement de relations structures-propriétés fiables. En effet, il existe des différences de polymérisabilité des monomères (i.e. cinétiques de polymérisation) issus d'une même série avec pourtant un seul paramètre structural variable (i.e. substituant en position *N*-1). Un copolymère statistique ayant un ratio molaire 3:2 de styrène et du ILM **30** a aussi été synthétisé par FRP en utilisant l'AIBN comme amorceur. Cette classe particulière de TPILs présente des valeurs de T_g relativement élevées (variant de –4 °C à 154 °C), une solubilité plus limitée et une plus faible polymérisabilité des ILMs en comparaison avec d'autres classes de TPILs à base 1,2,3-triazolium e.g. esters de vinyle, (méth)acrylates ou styrèniques. Comme précédemment observé pour des structures analogues à base de poly(*N*-vinyl imidazolium), ces limitations sont liées à l'absence d'espaceur entre la chaîne principale du polymère et le groupe cationique qui rigidifie la chaîne et augmente la T_g. Par conséquent, bien que non mesurées, des valeurs faibles de σ_{DC} peuvent être anticipées. Enfin, d'autres synthèses de régioisomères vinyl-1,2,3-triazolium pourraient être envisagées (vinyl en positions *N*-3, *C*-4 ou *C*-5). Cependant, compte-tenu des propriétés limitées des poly(4-vinyl-1,2,3-triazoliums), l'extension de la synthèse à de tels analogues serait relativement incertaine quant à l'amélioration de propriétés. De plus, ces monomères font partie des monomères non activés compte-tenu de la présence du doublet non-liant de l'azote qui enrichit la double liaison vinyl réduisant ainsi leur polymérisabilité par rapport aux monomères traditionnels précédemment cités. Cette polymérisabilité médiocre est d'autant plus problématique quant à l'éventualité de la synthèse d'autres régioisomères de cette famille particulière de TPILs.

6. Copolymères diblocs ayant un bloc à base 1,2,3-triazolium

Nulwala et al. ont développé une méthode générale de synthèse de copolymères à bloc (BCP) PMMA-*b*-PIL destinés à des applications en tant que membranes pour la séparation gazeuse CO_2/N_2 (**Schéma II.10**). Cette approche de modification chimique post-polymérisation permet d'accéder à partir d'un précurseur commun à une librairie de BCP associant un bloc neutre de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) avec différents blocs conducteurs ioniques à base poly(1,2,3-triazolium).[58]

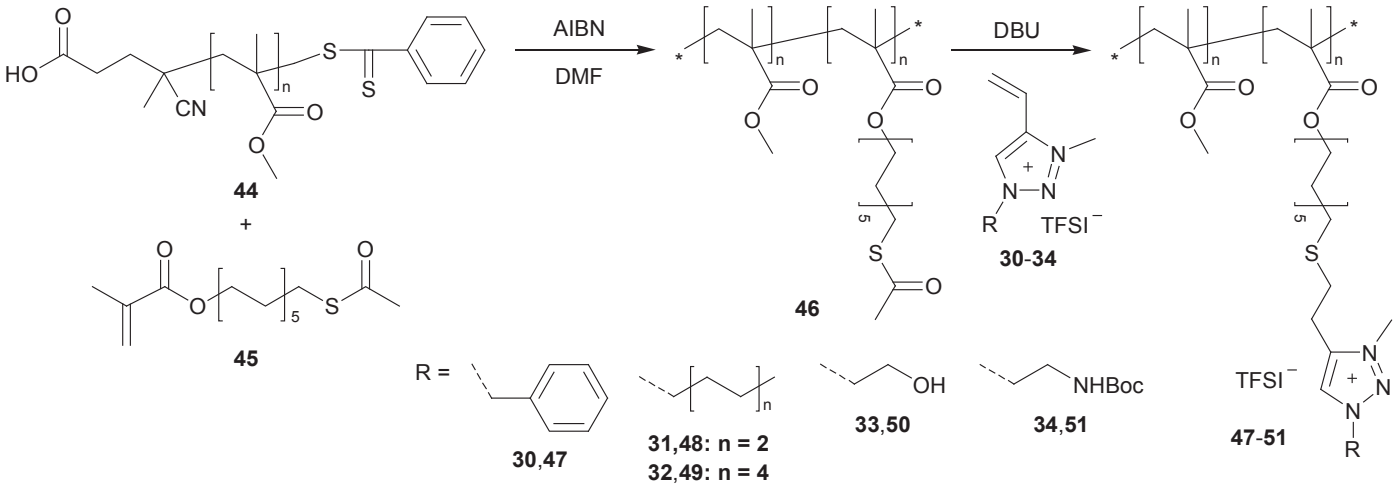


Schéma II.10: Synthèse des copolymères à blocs 4-vinyl-1,2,3-triazolium **47-51**.[58]

Ainsi, un précurseur BCP neutre **46** commun à la synthèse des BCP conducteurs ioniques **47-51** a été tout d'abord synthétisé. Il comporte un bloc de PMMA et un second bloc d'un poly(méthacrylate) doté d'une chaîne latérale constituée d'un groupe protecteur thioacétate permettant de générer une fonction thiol exploitable dans une réaction de type thiol-ène. Il a été synthétisé par extension de chaîne d'un macro-agent de transfert de PMMA **44** à base dithiobenzoate en utilisant un monomère méthacrylate **45** portant un espaceur en C_{11} entre le thioacétate et la fonction polymérisable méthacrylate. Les BCPs PILs correspondants **47-51** ont été obtenus par élimination du groupe protecteur thioacétate et réaction quantitative de thio-Michael *in-situ* entre les groupes thiol ainsi formés et les ILMs 4-vinyl-1,2,3-triazolium **30-34** en utilisant le 1,8-diazabicycloundec-7-ène (DBU) comme catalyseur. On notera que l'organisation de ces BCP a été observée par rayons X (SAXS et WAXS) pour mettre en évidence la séparation de phases ainsi que la structure et l'espacement entre chaîne principale et chaînes latérales et entre anions à travers la chaîne

polymère. D'autres BCP de ce type avec des cations différents (e.g. phosphonium et imidazolium) ont aussi été synthétisés en suivant la même stratégie de synthèse.

7. Polypeptoïde à base 1,2,3-triazolium

En s'appuyant sur une plate-forme modulable de post-polymérisation par le biais d'un poly(*N*-propargyle glycine) (PNPG) et de la réactivité des groupements alcyne pendants, Schlaad et al. ont développé la synthèse du polypeptoïde **54** à base 1,2,3-triazolium (**Schéma II.11**).[59]

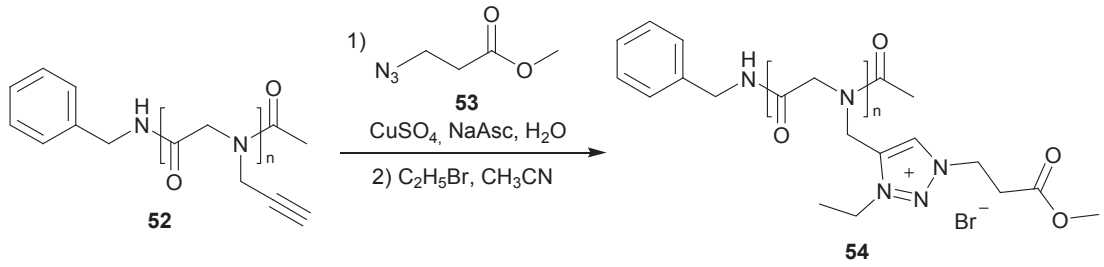


Schéma II.11: Synthèse d'un poly(peptoïde) à base 1,2,3-triazolium **54**.[59]

Le PNPG **52** de départ (M_n^{SEC} = 7,1 kDa et $Đ$ = 1,30 ; *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) 0,5 wt% LiBr, étalons de PMMA) a été synthétisé par ROP de la *N*-propargyl glycine amorcée par la benzylamine dans la NMP. Par la suite, la CuAAC entre les groupements alcyne latéraux de **52** et le méthyl 3-azidopropionate **53**, suivie de la *N*-alkylation du 1,2,3-triazole résultant avec du bromoéthane ont conduit à l'obtention du TPIL **54**. Ce premier exemple de PIL peptoïde affiche une valeur élevée de T_g de 13 °C. D'autre part selon les auteurs la solubilité limitée du précurseur neutre PT, la présence d'un espaceur court de type méthylène et les probables interactions π-π entre les cycles 1,2,3-triazole limitent le rendement de la réaction de *N*-alkylation à 80 mol% même après une semaine à reflux à environ 48 °C dans l'acétonitrile (CH_3CN). Des ajustements plus précis des paramètres structuraux des TPILs peptoïdes (e.g. groupes en position *N*-1 et *N*-3 ainsi que la modification de la taille et la nature chimique de l'espaceur) devraient permettre d'aboutir à des matériaux adaptés à des applications biomédicales telles que la délivrance de principes actifs ou la thérapie génique.

8. Cations 1,2,3-triazolium en tant que contre-ions de PILs anioniques

Le concept de « single ion electrolytes » (SIELs) à base de lithium a fortement attiré l'attention de la communauté travaillant dans le domaine du stockage électrochimique grâce aux performances plus qu'encourageantes qu'ils démontrent en tant qu'électrolytes solides pour les prochaines générations de batteries.[60,61] En s'appuyant sur les récentes avancées dans le domaine des SIELs et dans le but d'élargir la diversité structurale des PILs anioniques, nous avons développé les PILs anioniques **62** et **63** qui comportent un squelette PS possédant une entité anionique de type TFSI en position para et deux types de contre-cations à base TIL ayant en position *C*-4 un groupement *n*-propyle ou un groupement monométhoxy-TEG (**Schéma II.12**).[87]

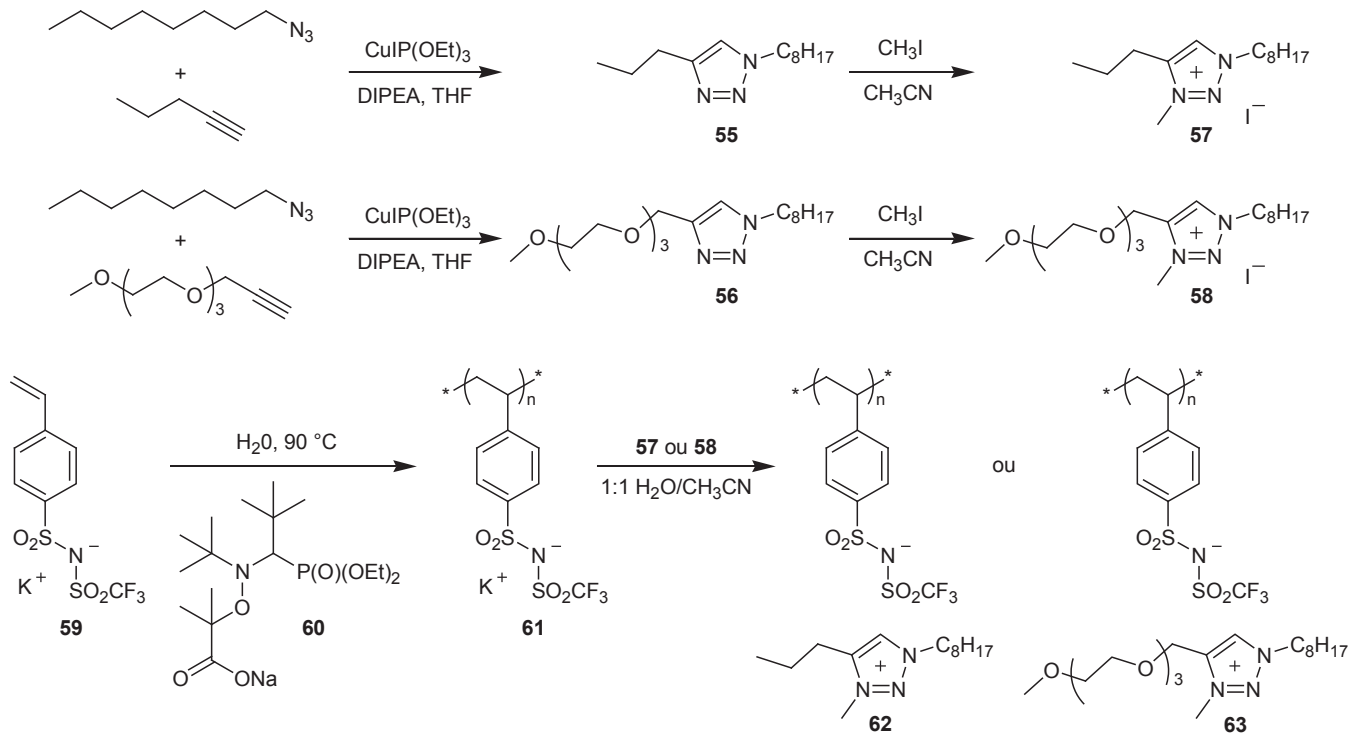


Schéma II.12: Synthèse des TPILs anioniques **62** et **63**.[62]

Cette approche générale consiste en l'échange ionique entre un polymère portant un groupement pendant TFSI de potassium et un iodure de 1,2,3-triazolium conduisant ainsi à un PIL anionique comportant un cation 1,2,3-triazolium en tant que contre-ion. Initialement, un polyanion PSTFSI possédant un contre-cation potassium **61** (M_n^{SEC} = 15 kDa et $Đ$ = 1,13 ; DMF, 10 mM LiBr, étalons de PMMA) a été obtenu par NMRP du sel de potassium du ILM

anionique à base styrène TFSI **59** en utilisant le sel de sodium de l'alkoxyamine MAMA-SG1 **60** en tant qu'amorceur et médiateur de polymérisation.[62] Parallèlement, les deux TILs **57** et **58** ont été synthétisés par CuAAC entre l'azoture de *n*-octyle et soit le 1-pentyne soit le 2,5,8,11-tétraoxatétradec-13-yne suivie d'une réaction de *N*-alkylation des 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués résultants par CH_3I. Ces TILs ont été obtenus avec des rendements élevés (i.e. 96 et 95 % respectivement) et caractérisés par spectroscopie ^{1}H, ^{13}C et ESI-HRMS. Lors de la dernière étape de synthèse, les échanges ioniques entre le polyanion PSTFSI **61** et les iodures de 1,2,3-triazolium **57** et **58** permettent d'obtenir les TPILs anioniques **62** et **63**.

Alors que **61** est un polymère semi-cristallin ayant une solubilité limitée et une température de fusion élevée (T_m ~ 240 °C, ce qui coïncide avec la température de dégradation à 5 wt % de ce polymère), les TPILs **62** et **63** sont des matériaux amorphes largement solubles et avec de faibles valeurs de T_g. Une diminution de 21 °C de la T_g est observée quand le groupe *n*-propyle en *C*-4 du contre-cation 1,2,3-triazolium est remplacé par un groupement à base TEG (T_g = –19 et –40 °C pour **62** et **63**, respectivement). En revanche, l'influence de la nature chimique du contre-cation 1,2,3-triazolium a peu d'effet sur la stabilité thermique des TPILs anioniques (T_{d10} = 315 et 316 °C pour **62** et **63**, respectivement) qui présentent ainsi des propriétés thermiques supérieures aux PILs anioniques à base polyméthacrylate possédant des contre-cations imidazolium ou pyrrolidinium.[63-65] Enfin, on notera que le précurseur **61** présente une T_{d10} bien supérieure à celles de **62** et **63** (T_{d10} = 393 °C), même si comme on l'a dit précédemment une perte de 5 wt% s'opère à environ 240 °C probablement due à la libération des molécules d'eau qui étaient piégées dans la phase cristalline. En ce qui concerne la conductivité ionique à 30 °C en conditions anhydres, le TPIL anionique **63** présente une σ_{DC} supérieure d'environ un ordre de grandeur à celle de son homologue **62** ($\sigma_{DC\mathbf{62}}$ = 8,4 × 10^{-7} S.cm^{-1} et $\sigma_{DC\mathbf{63}}$ = 7,8 × 10^{-8} S.cm^{-1}) ce qui est en accord avec l'écart important entre leurs valeurs de T_g. On notera que la σ_{DC} de **63** est comparable aux valeurs les plus élevées reportées jusqu'à aujourd'hui en conditions anhydres dans le domaine des PILS anioniques (e.g. σ_{DC} = 2-7·× 10^{-7} S.cm^{-1} pour les PILs anioniques à contre-cation pyrrolidinium).[64,65] Les PILs anioniques **62** et **63** sont donc des matériaux permettant d'obtenir aisément des membranes électrolytes solides anhydres via des étapes de fabrication simples impliquant des solvants usuels et volatils.

9. Conclusions

Nous avons vu dans cette partie qu'une large bibliothèque de TPILs comportant des groupements 1,2,3-triazolium pendants a d'ores et déjà été obtenue en mêlant CuAAC, *N*-alkylation et différentes techniques de polymérisations en chaîne (FRP, NMRP, RAFT, CMRP, et ROP). Ces travaux ouvrent de nombreuses voies qui peuvent être explorées davantage en s'appuyant sur bien d'autres stratégies de synthèse et classes de polymères (e.g. ROMP pour les polynorbornènes, polymérisations anioniques ou cationiques pour les polyéthers ou les polysiloxanes). On connaît pour la plupart de ces TPILs les relations structure-propriétés avec pour certains la corrélation entre T_g, T_{d10}, σ_{DC} et solubilité. En revanche, toutes les équipes n'ont pas étudié la conductivité ionique de ces TPILs. Néanmoins, il convient de mentionner la σ_{DC} des TPILs à base polyacrylate qui est relativement élevée ($1{,}1 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1} avec le contre-anion TFSI) et qui s'approche des PILs les plus conducteurs reportés jusqu'à présent (**Schéma II.13**).[66-69]

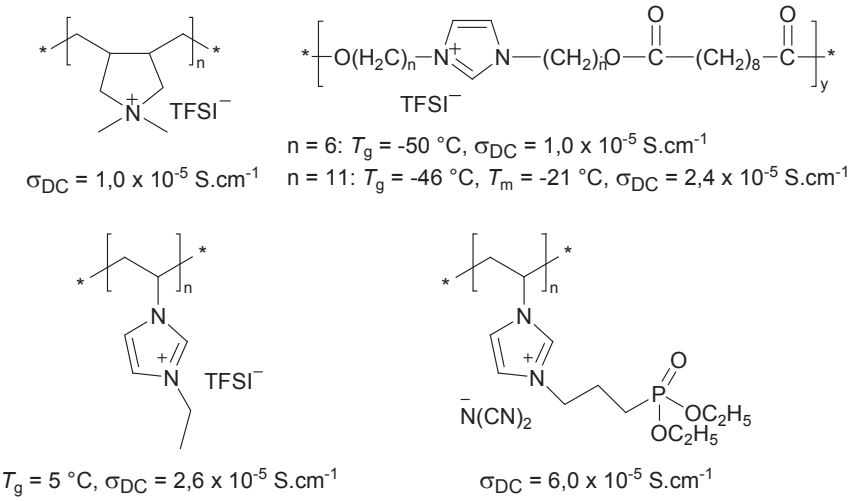


Schéma II.13: PILs possédant les valeurs de conductivité ionique les plus élevées.[66-69]

Les propriétés morphologiques des TPILs méthacrylates dicationiques ainsi que des copolymères à blocs PMMA-*b*-TPIL ont été étudiées par WAXS et SAXS. Néanmoins, l'unique application envisagée des TPILs à groupements 1,2,3-triazolium pendants se cantonne pour l'instant au domaine biomédical grâce à des propriétés bactériostatiques prometteuses. Il reste donc beaucoup de marge concernant le potentiel applicatif de ce type de TPILs ce qui justifiera des efforts de synthèses plus conséquents pour obtenir une diversification structurale plus large ainsi que leur utilisation dans des applications ciblées. Un récapitulatif des structures et propriétés des TPILs présentés dans cette section est regroupé dans le **Tableau II.1** et le **Schéma II.14**.

Tableau II.1: Propriétés physiques d'une sélection de poly(1,2,3-triazoliums).

	Méthode de polym.	Contre-anion	Groupe *N*-1	Groupe *N*-3	M_n[a] [kDa]	$Đ$[a]	T_{d10}[b] [°C]	T_g[c] [°C]	σ_{DC}[d] [S.cm^{-1}]	Solubilités[e]							Ref
										H	A	M	2	3	N	D	
6	NMRP	I	C_{11}	CH_3	7,9	1,39	203	–36	$1,2 \times 10^{-7}$	–	+	+	–	–	+	+	42
7	NMRP	PF_6	C_{11}	CH_3	7,9	1,39	223	–20	$1,4 \times 10^{-8}$	–	+	–	–	–	+	+	42
8	NMRP	TFSI	C_{11}	CH_3	7,9	1,39	325	–40	$4,0 \times 10^{-6}$	–	+	+	–	–	+	+	42
9	NMRP	BF_4	C_{11}	CH_3	7,9	1,39	209	–48	$1,9 \times 10^{-6}$	–	+	+	+	–	+	+	42
14	RAFT	I	TEG	CH_3	24	1,33	209	–30	$7,8 \times 10^{-7}$	+	–	+	–	–	+	+	44
15	RAFT	PF_6	TEG	CH_3	24	1,33	242	–28	$5,2 \times 10^{-8}$	–	+	–	–	–	+	+	44
16	RAFT	TFSI	TEG	CH_3	24	1,33	321	–36	$1,1 \times 10^{-5}$	–	+	+	–	–	+	+	44
17	RAFT	BF_4	TEG	CH_3	24	1,33	272	–50	$5,9 \times 10^{-8}$	+	+	–	–	–	+	+	44
27	CMRP	TFSI	C_4	CH_3	7,2	1,22	304	–16	$9,2 \times 10^{-7}$	–	+	–	–	–	+	+	48
36	FRP	TFSI	C_6H_5	CH_3	N/A	N/A	298	154	N/A	–	+	–	+	–	+	+	57
37	FRP	TFSI	C_5H_4N	CH_3	N/A	N/A	344	101	N/A	–	+	+	–	–	+	?	57
38	FRP	TFSI	C_7H_7	CH_3	269	7,10	262	108	N/A	–	+	–	+	–	–	+	57
39	FRP	TFSI	nC_6H_{13}	CH_3	73	2,69	310	22	N/A	–	+	–	+	–	+	+	57
40	FRP	TFSI	$nC_{10}H_{21}$	CH_3	423	4,19	316	22	N/A	–	+	–	+	–	+	+	57
41	FRP	TFSI	C_2H_4OH	CH_3	N/A	N/A	304	40	N/A	–	+	+	–	–	+	+	57
42	FRP	TFSI	CH_3OTEG	CH_3	196	1,83	275	–4	N/A	–	+	+	–	–	+	+	57
43	FRP	TFSI	C_2H_4NHBoc	CH_3	N/A	N/A	184	72	N/A	–	+	+	–	–	+	+	57
54	ROP	Br	$C_2H_4CO_2CH_3$	C_2H_5	7,10	1,30	N/A	13	N/A	–	–	–	–	–	–	–	59
62	NMRP	PSTFSI	C_8	CH_3	15	1,13	315	–19	$7,8 \times 10^{-8}$	–	+	+	+	+	+	+	62
63	NMRP	PSTFSI	C_8	CH_3	15	1,13	316	–40	$8,4 \times 10^{-7}$	–	+	+	+	+	+	+	62

[a] Obtenu par SEC. [b] Obtenu par ATG. [c] Obtenu par DSC. [d] Obtenu par BDS à 30 °C en conditions anhydres. [e] Solubilités des TPILs dans l'eau (H), les alcanes (A), le méthanol (M), CH_2Cl_2 (2), $CHCl_3$ (3), CH_3CN (N), DMF/DMSO (D).

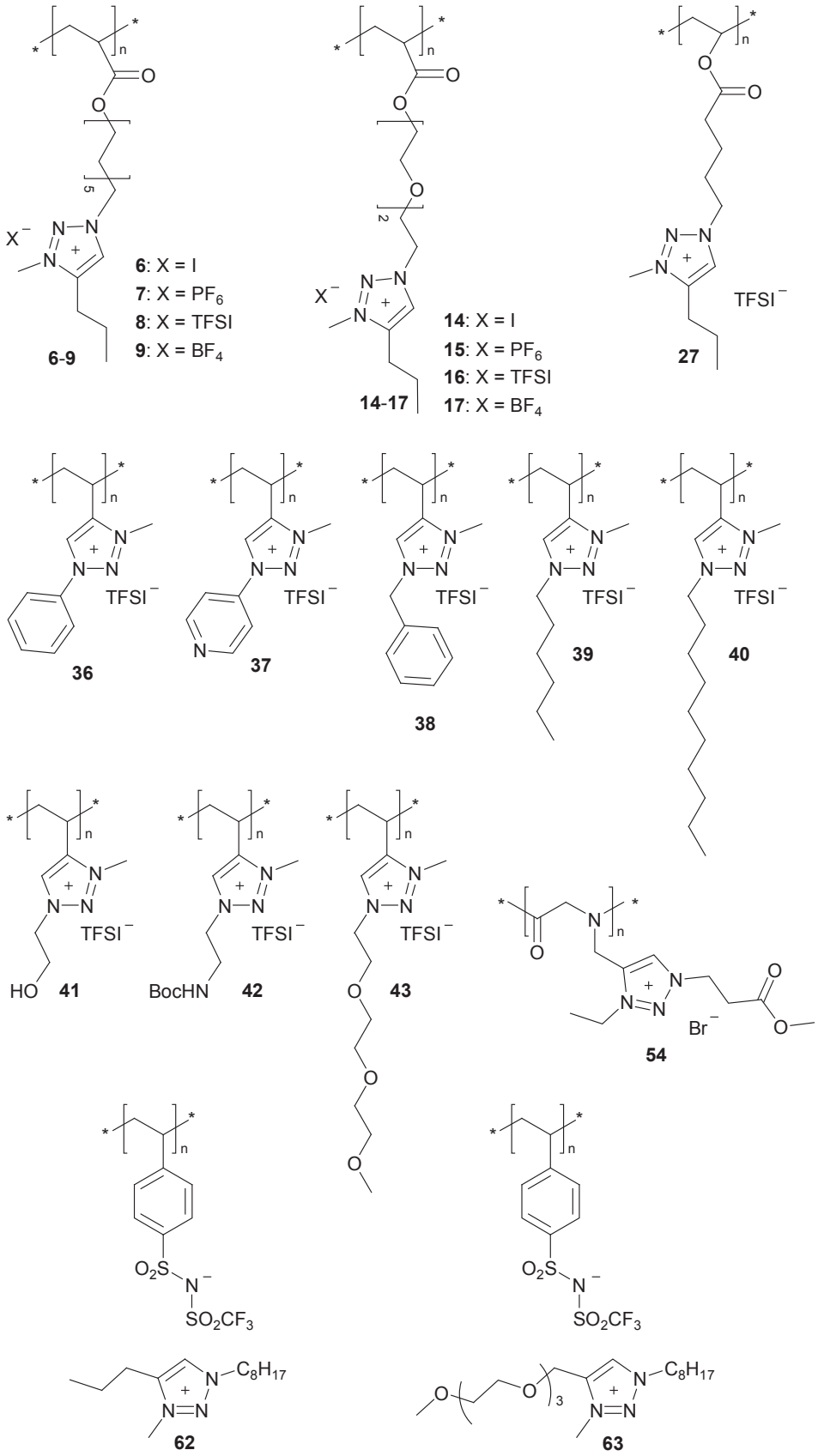


Schéma II.14: Récapitulatif des structures reportées dans le **Tableau II.1**.

C. Poly(liquides ioniques) comprenant des groupes 1,2,3-triazolium insérés dans le squelette polymère

1. Introduction

Nous avons traité dans la partie précédente de la première catégorie de TPILs possédant un groupement 1,2,3-triazolium pendant. Dans cette partie nous abordons la deuxième classe de TPILs qui comporte le groupement 1,2,3-triazolium au sein du squelette polymère.

Dans la littérature on peut distinguer de nombreux matériaux possédant des groupements 1,2,3-triazole au sein de la chaîne principale obtenus par des méthodes de polymérisation par étapes.[70-73] Ils constituent des précurseurs de choix pour l'obtention de TPILs comportant des groupements 1,2,3-triazolium dans le squelette polymère, par simple modification chimique post-polymérisation des groupements 1,2,3-triazole via une réaction de *N*-alkylation. Même si les précurseurs poly(1,2,3-triazoles) et leurs analogues poly(1,2,3-triazoliums) sont par conséquent moins bien définis (masse molaire moyenne en nombre limitée et dispersité plus élevée) que les TPILs synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée (puisqu'ils sont obtenus par polymérisation par étapes), leur synthèse s'avère plus aisée et ils peuvent surtout être obtenus en plus grande quantité (10 à 100 g). Compte-tenu de la variété et de la facilité de synthèse des monomères nécessaires à une polyaddition par CuAAC, ils constituent donc des précurseurs de choix, diversifiés et modulables, pour la synthèse de TPILs comprenant des groupements 1,2,3-triazolium au sein de la chaîne, pouvant donc être qualifiés de ionènes.

La partie suivante va donc détailler les différentes voies de synthèse, les structures et les relations structure-propriétés de cette classe importante de TPILs, puisqu'un grand nombre de dérivés avec des paramètres structuraux variés a été développé.

2. Synthèse et polyaddition par CuAAC de monomères α-azido-ω-alcynes

Les PTs synthétisés *via* des méthodes de polyaddition AA+BB ou AB+AB par CuAAC à partir respectivement d'un monomère diazoture (AA) et d'un monomère dialcyne (BB) ou de monomères α-azido-ω-alcyne (AB), sont une classe attrayante de matériaux riches en groupements 1,2,3-triazole.[70-73] Bien que les matériaux résultants présentent des caractéristiques moins bien définies que ceux obtenus par des techniques de CRP, ils peuvent

néanmoins être obtenus en grande quantité avec peu d'étapes de synthèse et des conversions en monomères quantitatives. Ils sont par conséquent des précurseurs de choix pour aboutir facilement à des TPILs de structures variées. En 2008, Drockenmuller et al. ont été les premiers à concevoir des monomères de type α-azido-ω-alcyne, i.e. monomères asymétriques portant à la fois un groupe terminal azoture et un groupe terminal alcyne, à partir d'une méthode de synthèse en deux étapes, simple, modulable et à rendements élevés.[74] La stœchiométrie entre les fonctionnalités alcyne et azoture étant inhérente à la structure du monomère AB elle permet ainsi une facilité de mise en œuvre par rapport à la polyaddition de monomères AA+BB par CuAAC. L'absence de réactions secondaires et l'optimisation des conditions de polyaddition (temps, température, dilution…) permettent ainsi d'obtenir des polymères de degrés de polymérisation élevés (DP_n ~ 100) ainsi que des conversions quantitatives en monomères.[75] De nombreux monomères α-azido-ω-alcyne ont été synthétisés soit en deux étapes par azidation puis alkylation, soit en une étape par estérification de précurseurs alcool et acide carboxyliques comportant respectivement les fonctions azoture et alcyne. Leurs synthèses aisées et à haut rendement ont permis d'envisager une large variété structurale comme en témoigne le **schéma II.15** qui reporte les structures des monomères AB **64-69** comportant des espaceurs de type diéthylène glycol (DEG), C_6, C_{11} ou TEG ainsi que des fonctions éther ou ester. Ils ont par conséquent constitué une bibliothèque riche pour le développement de la synthèse de TPILs via une stratégie de polyaddition AB+AB par CuAAC.

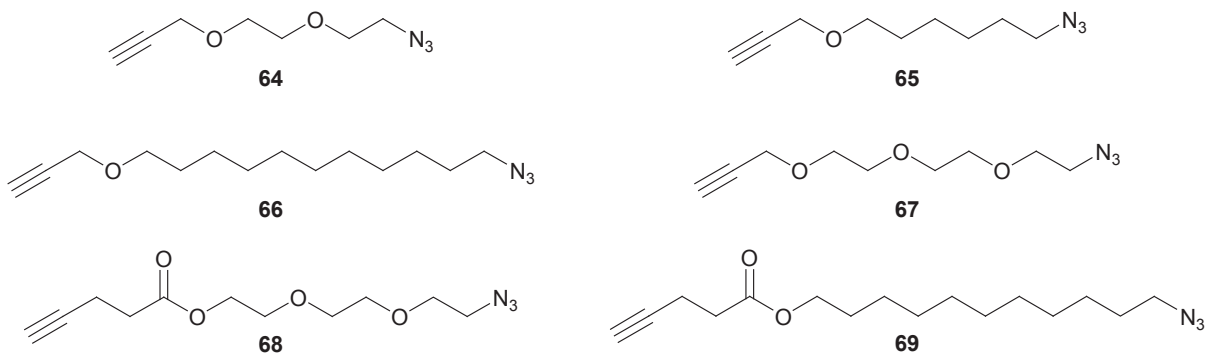


Schéma II.15: Monomères α-azido-ω-alcyne **64-69** pour la synthèse de TPILs via une polyaddition par CuAAC.

Etant donné qu'il existe un débat justifié à propos de l'utilisation et de l'instabilité des azotures organiques,[76] il est important de préciser que les monomères α-azido-ω-alcyne **64-69** peuvent être stockés pendant plusieurs années à –20 °C en restant thermodynamiquement

stables puisque le rapport (n_C + n_O) / n_N est supérieur à 3 (avec n_C, n_O et n_N le nombre d'atome de C, O et N constituant la molécule d'azoture). On notera cependant que ce n'est pas le cas pour les intermédiaires α-azido-ω-alcool nécessaires à la synthèse de **64** et **65** ($2 < (n_C + n_O)/n_N < 3$) qui sont donc utilisés directement après leur préparation afin d'éviter un stockage prolongé et impliquent des conditions de purifications douces (i.e. purification par simple extraction liquide-liquide et évaporation de solvants volatiles non halogénés à température ambiante fortement recommandées). Dans tous les cas, une extrême précaution doit être prise quant à la manipulation d'azotures organiques, et des règles basiques telles qu'éviter l'utilisation de sels métalliques ou les chauffages excessifs doivent être appliquées.

3. Poly(1,2,3-triazoliums) issus d'une polyaddition par CuAAC

3.1 Introduction

En 2013, Drockenmuller et al. ont rapporté le premier exemple de TPIL grâce à une stratégie basée sur des travaux antérieurs sur la synthèse de poly(1,2,3-triazoles) par polyaddition AB+AB par CuAAC. Ainsi, la polyaddition par CuAAC du monomère α-azido-ω-alcyne **66** précédemment développé par Binauld et al.[74] s'est vue suivie d'une étape supplémentaire de *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole en utilisant le CH_3I afin d'obtenir un TPIL iodure (Structure **81** sur le **Schéma II.18**).[77] Cependant, les propriétés insuffisantes de ce nouveau TPIL ont conduit au démarrage d'une vaste étude, qui a ensuite influencé la conception structurale des TPILs, ayant pour objectif de déterminer les paramètres structuraux prépondérants (i.e. nature chimique du substituant en position *N*-3, du contre-anion et de l'espaceur de la chaîne principale) à considérer afin d'optimiser les propriétés des TPILs résultants. Le **schéma II.16** représente la stratégie générale qui est employée pour la synthèse de ce type de TPILs. Elle s'appuie tout d'abord sur une large gamme de monomères AB (ceux décrits à titre d'exemple dans le **schéma II.15** mais potentiellement bien d'autres types de monomères α-azido-ω-alcyne). Ces monomères, polymérisés par polyaddition par CuAAC, conduisent à une librairie aussi large de PTs linéaires. Une réaction de *N*-alkylation permet ensuite de choisir la structure du groupement pendant en position *N*-3, ce qui constitue justement la richesse architecturale des TPILs par rapport aux autres types de ionènes. Enfin, si l'anion imposé par la structure de l'agent alkylant n'est pas adapté aux propriétés ou applications envisagées, il est possible de procéder

à une réaction d'échange ionique afin de moduler sa nature chimique et donc les propriétés des TPILs résultants.

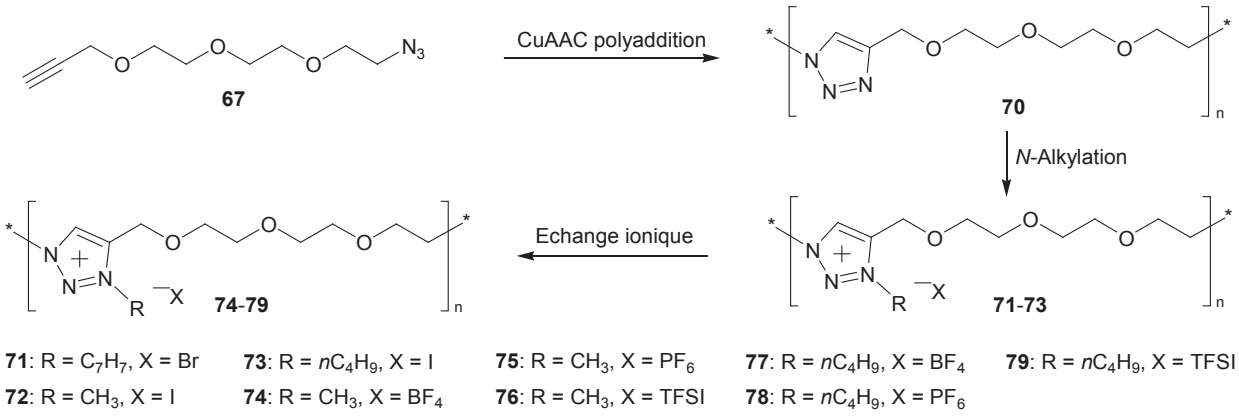


Schéma II.16: Stratégie générale pour la préparation des TPILs via une stratégie de polyaddition AB+AB par CuAAC.

Bien qu'encore non exploitée dans le domaine des TPILs, une stratégie de polyaddition AA+BB par CuAAC pourrait également être mise en œuvre. Des articles exploitant ces stratégies (lorsque la synthèse d'un monomère de type α-ω s'avère problématique) sont en cours de rédaction par Drockenmuller et al. Les différentes structures de TPILs comprenant des unités 1,2,3-triazolium dans le squelette polymère élaborées jusqu'à présent et les conclusions structurales qui en découlent sont présentées dans les sections suivantes.

3.2 Influence de la nature chimique de l'anion et du groupement pendant en position *N*-3

Une première série de TPILS à base TEG **71-79** a donc été synthétisée en utilisant une approche classique en trois étapes débutant avec un précurseur PT (M_n^{SEC} = 16,6 kDa et $Đ$ = 1,42 ; $CHCl_3$, étalons de PS) obtenu par polyaddition par CuAAC du monomère α-azido-ω-alcyne à base TEG **67** (**schéma II.17**).[78] L'importante particularité de la stratégie employée réside dans le fait que les TPILS **71-79** sont tous issus d'un même précurseur neutre PT permettant ainsi la comparaison de matériaux présentant des spécificités structurales distinctes (i.e. différents contre-anions et substituants en position *N*-3) mais un espaceur de chaîne principale et des caractéristiques macromoléculaires (i.e. M_n and $Đ$) identiques. Ceci permet ainsi de décorréler l'impact d'un seul paramètre structural intentionnellement modulé.



71: R = C_7H_7, X = Br **73**: R = nC_4H_9, X = I **75**: R = CH_3, X = PF_6 **77**: R = nC_4H_9, X = BF_4 **79**: R = nC_4H_9, X = TFSI
72: R = CH_3, X = I **74**: R = CH_3, X = BF_4 **76**: R = CH_3, X = TFSI **78**: R = nC_4H_9, X = PF_6

Schéma II.17: Synthèse du poly(1,2,3-triazole) **70** et des poly(1,2,3-triazoliums) **71-79**.

Les groupements 1,2,3-triazole de la chaîne principale du précurseur neutre PT **70** sont ensuite alkylés avec différents halogénures d'alkyles (i.e. bromure de benzyle, CH_3I ou *n*-C_4H_9I) afin d'obtenir les halogénures de poly(1,2,3-triazoliums) **71**, **72** et **73**, respectivement. On notera que le composé **71** porteur d'un benzyle en position *N*-3 et d'un contre-anion bromure a rapidement été éliminé du champ d'investigation à cause d'une stabilité thermique médiocre (T_g = 160 °C) due à l'effet négatif que joue le groupement benzyle sur la délocalisation électronique du cycle 1,2,3-triazolium. Par la suite, une métathèse ionique entre les TPILs iodures **72** ou **73** et les sels fluorés $LiPF_6$, LiTFSI, ou $AgBF_4$ a mené aux TPILs analogues ayant BF_4 (**74** et **77**), PF_6 (**75** et **78**) ou TFSI (**76** et **79**) en contre-anion ainsi qu'un groupement méthyle ou *n*-butyle en position *N*-3 (**Schéma II.17**).

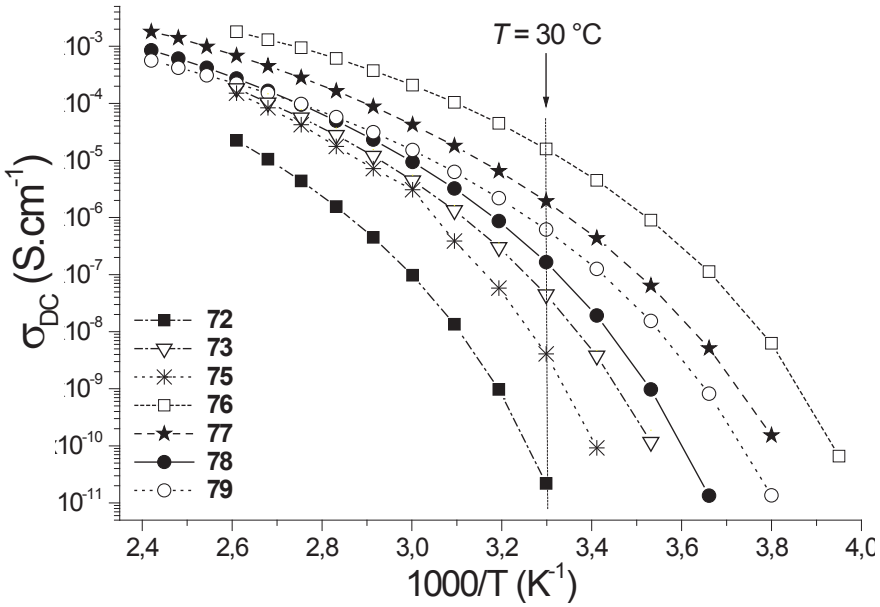


Figure II.3: Conductivité en courant continu en fonction de l'inverse de la température pour les poly(3-alkyl-1,2,3-triazoliums) **72**,**73**,**75-79**. Les lignes sont issues de l'ajustement des données expérimentales par une loi VFT.

Parmi les différents substituants alkyles et contre-anions étudiés, c'est le TPIL **76** comportant un méthyle en position *N*-3 et un contre-anion TFSI qui montre une fois de plus les propriétés les plus intéressantes par rapport à la stabilité thermique (T_{d10} = 340 °C) et la conductivité ionique (σ_{DC} = 1,6 × 10^{-5} S.cm^{-1}). Cependant, il s'est avéré extrêmement difficile d'établir une relation sructure-propriétés inéquivoque entre le substituant en position *N*-3 et la taille et l'hydrophobicité de l'anion avec la T_g et la σ_{DC} (**Figure II.3**). Par exemple, c'est le TPIL **79** portant un butyle en position *N*-3 et un contre-anion TFSI qui montre la T_g la plus faible (i.e. T_g = –48 °C) juste inférieure à la T_g de **76** (i.e. T_g = –35 °C) et qui a pourtant une σ_{DC} bien inférieure à ce-dernier ($\sigma_{DC\mathbf{79}}$ = 6,2 × 10^{-7} S.cm^{-1}).

3.3 Influence de la nature chimique de l'anion

L'approche de synthèse en trois étapes (i.e. 1- polyaddition par CuAAC, 2- *N*-alkylation des 1,2,3-triazoles et 3- métathèse anionique) a été appliquée à la synthèse des TPILs **82-87**, une série à base C_{11} portant un groupe méthyle en position *N*-3 et différents contre-anions (**Schéma II.18**).[79] Le but de l'étude était d'identifier précisément l'effet de la structure chimique de l'anion sur les propriétés physiques des TPILs en s'affranchissant de l'impact des autres paramètres structuraux. Ainsi, un espaceur à base C_{11}, un groupement méthyle en position *N*-3, ainsi que la masse molaire moyenne en nombre et une dispersité

constantes étaient les paramètres communs de cette série de TPILs. La seule modification structurale était la nature chimique du contre-anion parmi une librairie structurale de six anions pertinents par rapport à l'état de l'art actuel sur les PILs.[37-40]

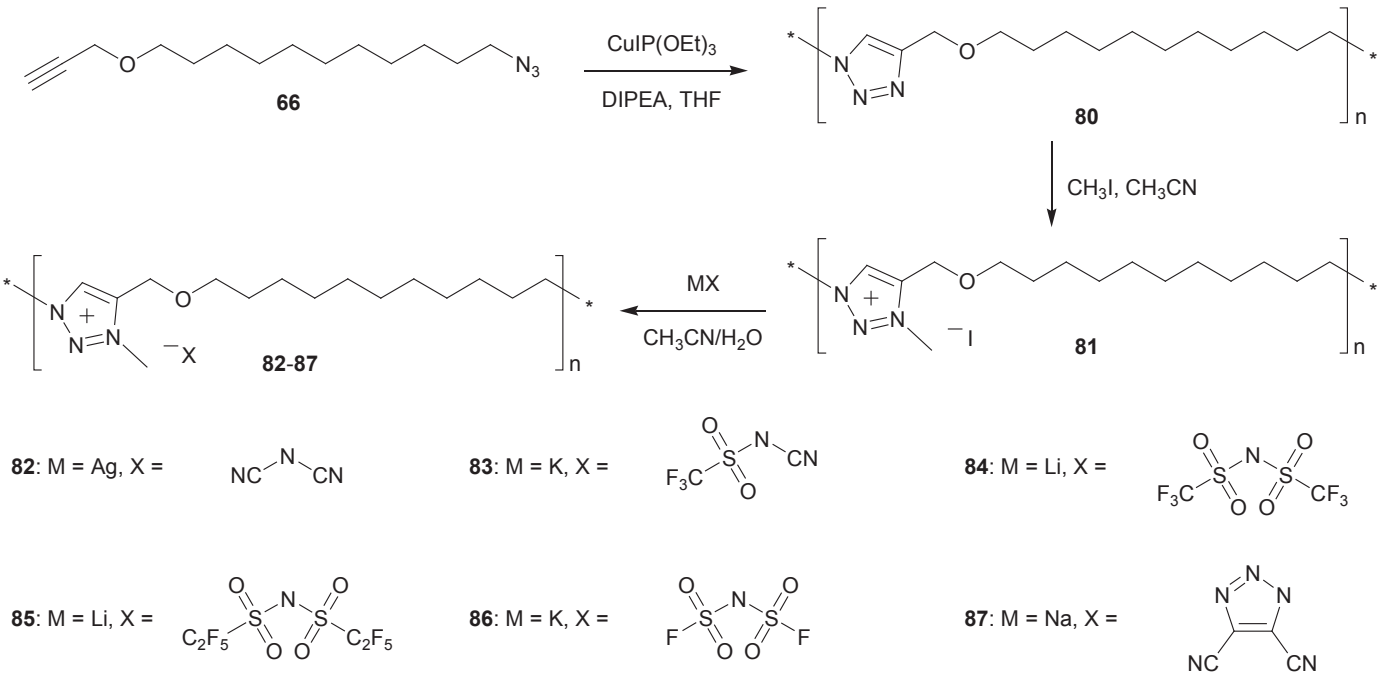


Schéma II.18: Synthèse des TPILs à base C_{11} **82-87** comportant différents contre-anions.

Le précurseur PT neutre commun **80** (M_n^{SEC} = 25,7 kDa et $Đ$ = 1,71 ; $CHCl_3$, étalons de PS) a été obtenu par polyaddition par CuAAC de l'α-azido-ω-alcyne à base C_{11} **66**. La *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole de ce précurseur par le CH_3I suivie de la métathèse ionique avec différents sels organiques (i.e. AgDCA, LiTFSI, KFSI, KTFSAM, LiBETI ou NaDCT) ont permis d'obtenir les TPILs **82-87** ayant un groupement méthyle en position *N*-3 et différents contre-anions présentant des tailles, délocalisation électronique, asymétrie et hydrophobicité variables, i.e. DCA, TFSI, FSI, BETI, TFSAM, ou DCT respectivement.

Il a été montré que les structures particulières de ces anions ont un impact notable sur les valeurs de T_g qui varient de –68 °C à –28 °C. Si l'on considère les anions ayant une structure fluorée symétrique (i.e. FSI, TFSI et BETI), la dépendance de la T_g avec la taille de l'anion passe par un minimum ($T_{g\mathbf{84}}$ = –68 °C) pour l'anion de taille intermédiaire TFSI. La T_g est aussi influencée par l'asymétrie de structure du contre-anion, plaçant ainsi la valeur de la T_g du TPIL **83**, ayant le contre-anion asymétrique TFSAM, entre celles des PILs **82** et **84** correspondants ayant les contre-anions symétriques DCA ($T_{g\mathbf{82}}$ = –43 °C) et TFSI ($T_{g\mathbf{84}}$ = –68

°C). En revanche, contrairement au cas des ILs, il n'y a pas de corrélation directe entre T_g et σ_{DC} à 30 °C pour les PILs étudiés. Le remplacement des groupements imide du contre-anion FSI par des groupements carbonitrile pour l'anion DCA permet d'augmenter σ_{DC} à 30 °C de 3,5 × 10^{-6} à 5,8 × 10^{-6} S.cm^{-1}. S'il est possible de dégager des tendances à partir de comparaisons au cas par cas, il est néanmoins difficile d'établir une règle générale de corrélations structure-propriétés pour ces TPILs. Il est aussi important de noter que la différence de conductivité ionique pour l'ensemble de la série de TPILs **82-86** ne varie que sur un ordre de grandeur (i.e. 1,8 × 10^{-6} à 8,5 × 10^{-6} S.cm^{-1} pour les TPILs à anion TFSAM et TFSI respectivement) (**Figure II.4**).

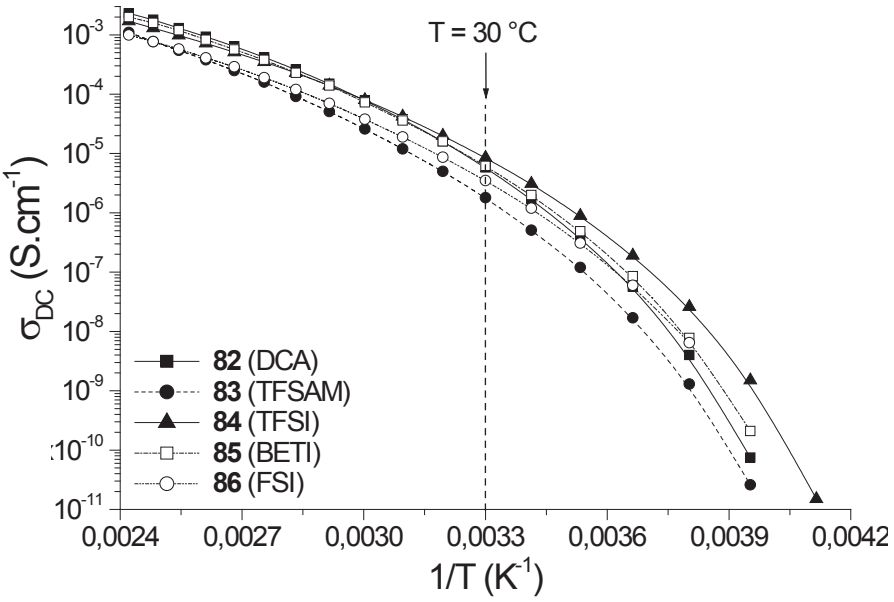


Figure II.4: Conductivité en courant continu en fonction de l'inverse de la température pour les TPILs **82-86**. Les lignes sont issues de l'ajustement des données expérimentales par une loi VFT.

C'est donc finalement l'anion TFSI qui assure le meilleur compromis entre taille, délocalisation de charge et mobilité, fournissant ainsi la T_g la plus faible et la σ_{DC} la plus élevée au TPIL **84**. L'effet de la structure de l'anion sur σ_{DC} est donc assez limité au regard des autres paramètres structuraux mis en évidence au sein d'autres études concernant ces matériaux telles que la position du groupe 1,2,3-triazolium (pendant ou au sein de la chaîne principale) et la structure chimique de l'espaceur (DEG, TEG, C_{11}, ester ou éther) et du substituant en *N*-3.

3.4 Influence de la nature chimique du monomère α-azido-ω-alcyne

Une série de TPILs comportant un groupement méthyle en positions *N*-3 et un contre-anion TFSI a été développée afin d'étudier l'impact de la structure chimique de l'espaceur de la chaîne principale sur les propriétés physiques des TPILs.[80,81] Différents types d'espaceurs ont donc été utilisés afin de comparer l'influence d'un squelette aliphatique à base C_6 ou C_{11} éther et C_{11} ester, ou polaire à base DEG, TEG, et TEG ester (**Schéma II.19**).

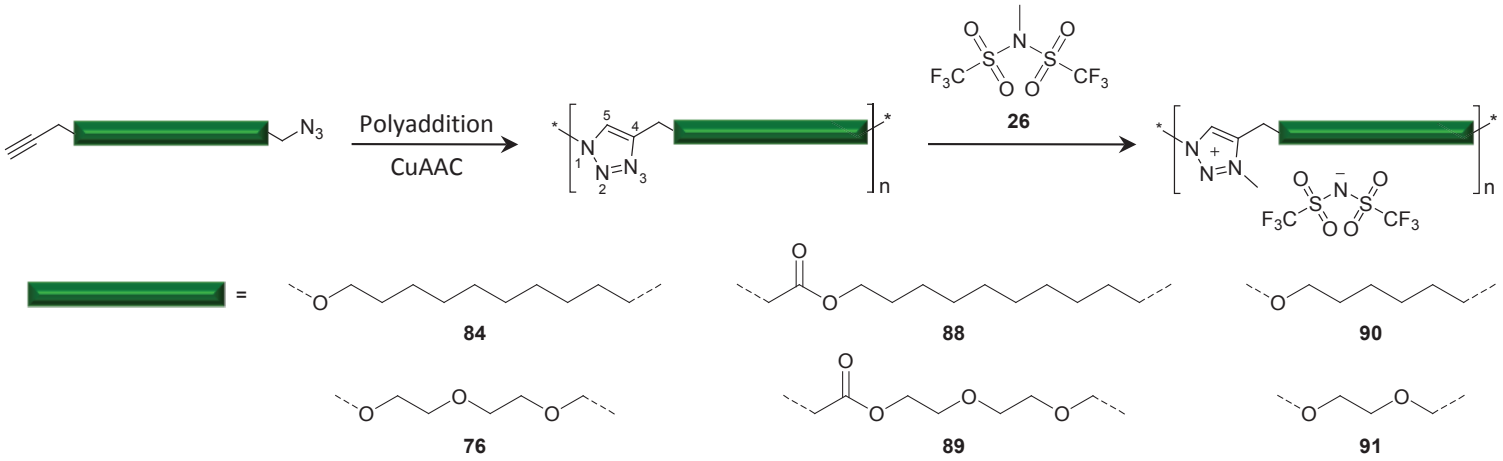


Schéma II.19: Stratégie générale pour la synthèse de poly(3-méthyl-1,2,3-triazoliums) **76**,**84**,**88-91** comprenant différents espaceurs.[78,80,81]

Bien que la stratégie de synthèse en trois étapes décrite précédemment aurait pu être utilisée, la synthèse des TPILs **76**,**84**,**88-91** a été simplifiée grâce à une approche en deux étapes en utilisant le *N*-méthyl TFSI **26**, un agent alkylant commercial permettant de méthyler les groupements 1,2,3-triazole tout en apportant directement un contre-anion de type TFSI. Le bénéfice de cette approche est l'accès aisé à des TPILs dépourvus d'iode en une seule étape de synthèse à partir d'un précurseur PT neutre et des étapes de purifications simplifiées. Les TPILs **88** et **89**, présentant un espaceur de chaîne principale à base TEG ou C_{11} et une jonction ester, ont été développés en partant de la polyaddition par CuAAC des monomères α-azido-ω-alcynes **68** et **69** suivie par une réaction de *N*-alkylation avec le CH_3TFSI **26**. La nature clivable de la jonction ester peut être très utile pour induire une dépolymérisation, mais cette variation de la nature chimique du substituant en *C*-4 entraîne une modification significative de la délocalisation électronique des unités 1,2,3-triazolium qui impacte sévèrement la plupart des propriétés physiques. Ainsi, en comparaison de leurs homologues éther, **84** et **76**, non hydrolysables, les TPILs à base C_{11} ester et TEG ester **88** et **89**, montrent

des T_{d10} plus faibles (T_{d10}**88** = 203 et T_{d10}**89** = 222 °C *vs* T_{d10}**84** = 371 et T_{d10}**76** = 340 °C), une T_g plus élevée (T_g**88** = 2 et T_g**89** = –13 °C *vs* T_g**84** = –68 et T_g**76** = –35 °C) ainsi qu'une chute de σ_{DC} jusqu'à deux ordres de grandeur (σ_{DC}**84** = 1,6 × 10^{-5} et σ_{DC}**76** = 8,5 × 10^{-6} S.cm^{-1} *vs* σ_{DC}**88** = 1,0 × 10^{-7} et σ_{DC}**89** = 2,1 × 10^{-7} S.cm^{-1}). On notera aussi que, dans le cas d'une jonction classique éther, c'est le TPIL présentant un espaceur de chaîne principale à base TEG, qui montre une conductivité ionique supérieure à celle de son homologue à base C_{11} (σ_{DC}**84** = 1,6 × 10^{-5} S.cm^{-1} et σ_{DC}**76** = 8,5 × 10^{-6} S.cm^{-1}) malgré une T_g supérieure (T_g**84** = –35 °C et T_g**76** = –68 °C).

La même approche en deux étapes (i.e. 1- polyaddition, CuAAC et 2- *N*-alkylation avec le CH_3TFSI **26**) a été appliquée aux monomères α-azido-ω-alcynes **64** et **65** pour obtenir des TPILs ayant des espaceurs de chaîne principale diéthylène glycol (DEG) ou C_6 plus courts que leur analogue TEG ou C_{11} **76** et **84** respectivement.[81] La diminution de la longueur de l'espaceur a pour but d'augmenter la fraction massique de la paire d'ions et d'évaluer l'impact sur la conductivité ionique. Ainsi, une approche de synthèse en deux étapes a permis d'obtenir le TPIL **91** qui contient le segment DEG. Ce dérivé montre des solubilités et des valeurs de T_g et σ_{DC} (1,1 × 10^{-5} S.cm^{-1} à 30 °C et en conditions anhydres) équivalentes à celles de son analogue à base TEG **84** mais une T_{d10} significativement plus faible (T_{d10}**91** = 270 °C et T_{d10}**76** = 340 °C). Néanmoins, sa fenêtre de stabilité électrochimique (ESW, domaine d'électro-inactivité enre les murs d'oxydation et de réduction) déterminée par voltamétrie cyclique (ESW = 5,9 V *vs* Ag^+/Ag) place ce TPIL à base DEG parmis les meilleurs PILs développés jusqu'à présent.[37-40] En revanche, la polyaddition par CuAAC de l'α-azido-ω-alcyne **65** en C_6 conduit à un gel physique ne permettant pas d'isoler le PT intermédiaire et donc de conduire à la synthèse du TPIL correspondant **90**. Sachant que la solubilité des TPILs est en générale meilleure que celle de leur précurseur PT, des essais de quaternisation ont été tentés mais il n'a tout de même pas été possible d'obtenir un produit soluble et isolable et donc d'aboutir au produit final. La synthèse du TPIL à base C_6 **90** n'a donc pu être menée à bien.

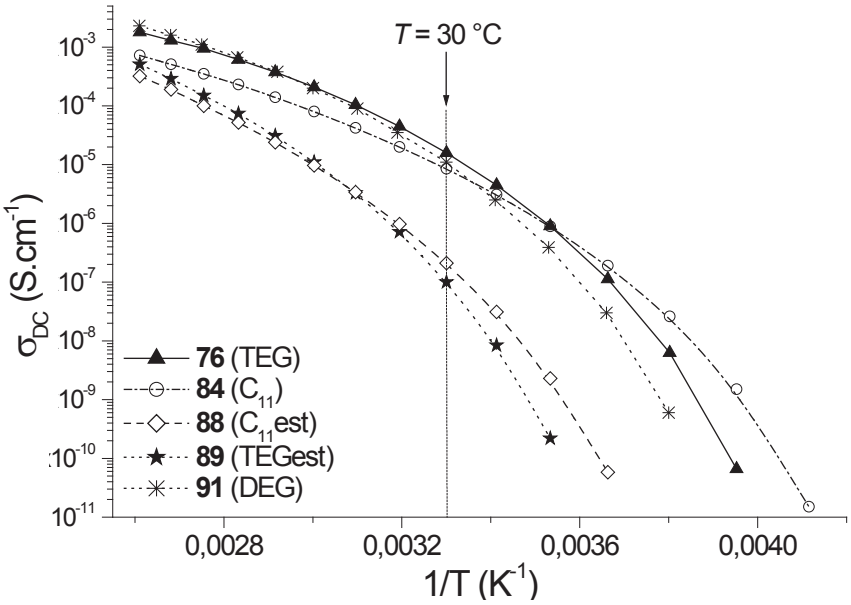


Figure II.5: Conductivité en courant continu en fonction de l'inverse de la température pour les TPILs **76**,**84**,**88-91**. Les lignes solides sont issues de l'ajustement des données expérimentales par une loi VFT.

Hashidzume et al. ont récemment développé la synthèse du TPIL **93** qui présente un espaceur minimaliste à base méthylène séparant deux unités 1,2,3-triazolium consécutives (**Schéma II.20**).[82] La première étape consiste en la polyaddition par CuAAC du 3-azido-prop-1-yne généré in situ par la réaction du bromure de propargyle avec l'azoture de sodium. En effet, la génération du 3-azido-prop-1-yne préalablement à l'étape de polyaddition mènerait à un azoture organique extrêmement réactif et potentiellement explosif (i.e. n_C/n_N = 1). Le PT oligomère résultant **92** (DP_n^{NMR} = 14) a ensuite été alkylé avec le CH_3I dans le sulfolane pour mener au TPIL correspondant avec un degré de quaternisation de l'ordre de 94 mol%. Cette *N*-alkylation partielle des groupes 1,2,3-triazole s'explique par la faible solubilité des matériaux de départ et d'arrivée ainsi que par la gêne stérique induite par le segment méthylène court séparant deux unités 1,2,3-triazolium consécutives. Cependant, bien que la solubilité soit améliorée après *N*-alkylation des groupes 1,2,3-triazole, ce n'est pas le cas du précurseur oligomère PT qui mène à un PTIL oligomère **93** soluble dans le DMSO uniquement et partiellement soluble dans l'eau et le MeOH.

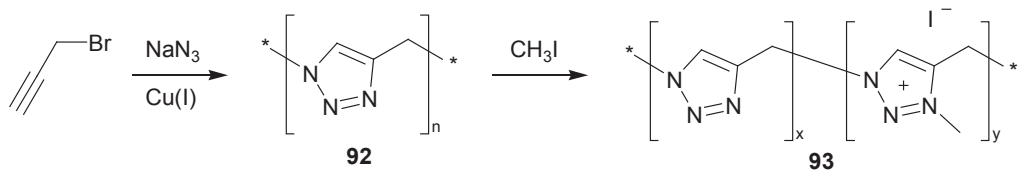


Schéma II.20: Synthèse de l'oligomère TPIL **93**.[82]

3.5 Poly(1,2,3-triazoliums) hyperbranchés

Sun et al. ont récemment synthétisé une série de TPILs hyperbranchés, en vue de combiner la supériorité des structures à base 1,2,3-triazolium avec les avantages d'architectures polymères hyperbranchées. Ceci permet une densité ionique accrue et une diminution de la T_g en comparaison avec des polymères linéaires. L'objectif de cette nouvelle série de TPILs est de faire jouer un double rôle aux groupement éthers présents dans la chaîne principale : celui de substituts du poly(oxyde d'éthylène) et, couplés aux atomes d'azote des groupements 1,2,3-triazolium, celui d'agent de solvatation des cations lithium dans le cas d'une application batterie Li-ion.[83] Deux voies de synthèse ont été mises en œuvre pour la réalisation de cette série de TPILs à contre-anion TFSI (**Schéma II.21**).

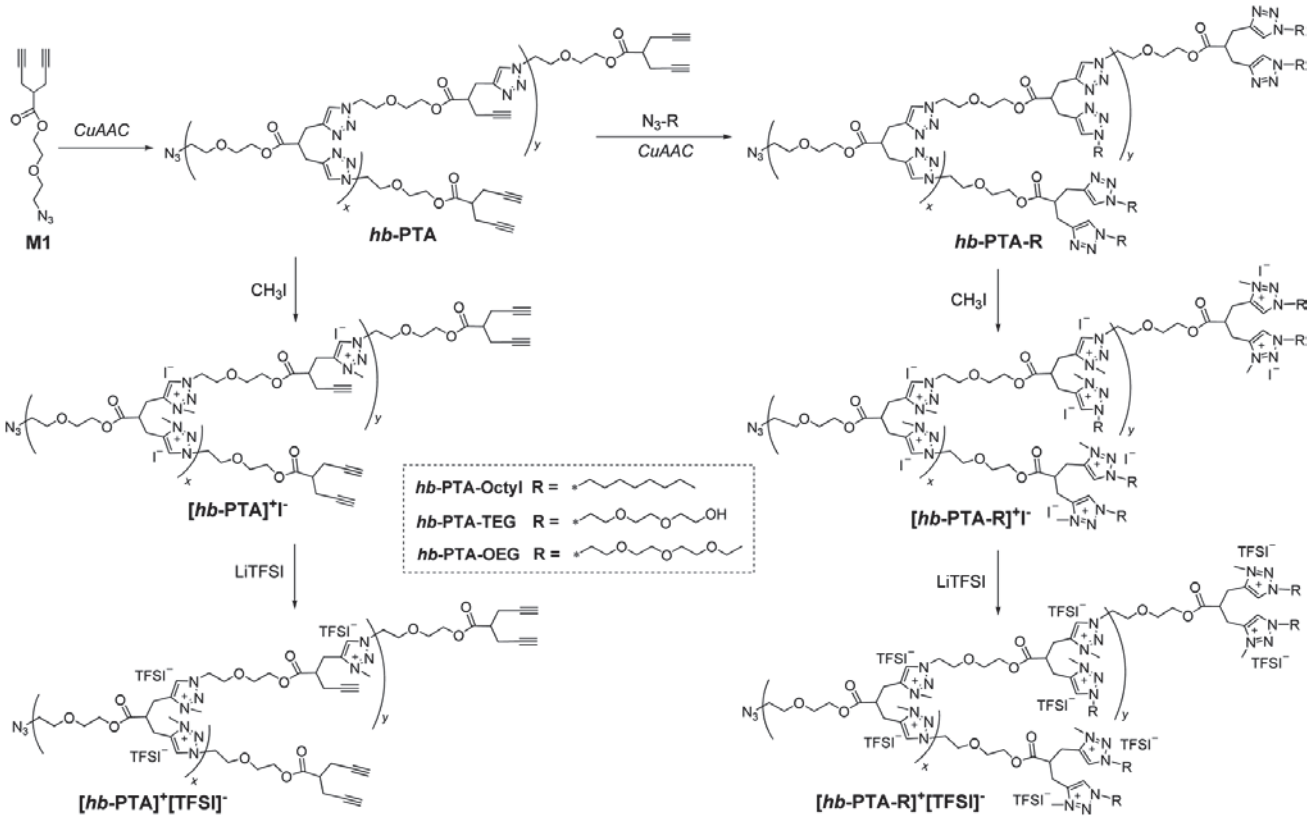


Schéma II.21: Synthèse de TPILs hyperbranchés.[83]

Tout d'abord, la polyaddition par CuAAC d'un monomère de type AB_2 **M1** a conduit à l'obtention d'un précurseur commun PT hyperbranché **hb-PTA** portant un nombre important de groupements alcyne terminaux. Une première voie de synthèse a consisté en l'alkylation de ce précurseur PT hyperbranché **hb-PTA** par le CH_3I conduisant à un TPIL hyperbranché **[hb-PTA]$^+$I$^-$** à contre-anions iodure, groupes méthyle en position *N*-3 et groupements alcyne périphériques. Un échange anionique avec le LiTFSI a ensuite permis d'obtenir le **[hb-PTA]$^+$[TFSI]$^-$** comportant ainsi les mêmes groupements alcyne périphériques mais des contre-anions TFSI. La deuxième voie de synthèse implique une réaction post-polyaddition de couplage par CuAAC entre le **hb-PTA** et le 1-azidooctane, le 1-azido-2-(2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy)-éthane ou le 2-(2-(2-azidoéthoxy)éthoxy)éthanol (**Schéma II.21**). Cela génère ainsi trois nouveaux PTs hyperbranchés **hb-PTA-R** comportant des groupements 1,2,3-triazole terminaux avec des substituants R variés (*n*-octyle, TEG et OEG respectivement) en position *N*-1. Ensuite, une réaction de *N*-alkylation par le CH_3I permet d'obtenir les TPILs hyperbranchés **[hb-PTA-R]$^+$I$^-$** à contre-anions iodure, groupe méthyle en position *N*-3 et groupes 1,2,3-triazolium terminaux avec ces même substituants périphériques. Enfin, la métathèse ionique de ces **[hb-PTA-R]$^+$I$^-$** avec le LiTFSI a conduit à leurs analogues **[hb-PTA-R]$^+$[TFSI]$^-$** à contre-anion TFSI. Ainsi, quatre TPILs hyperbranchés sont obtenus, le premier comportant des groupements alcyne périphériques et les trois autres des groupements 1,2,3-triazolium terminaux.

Ces TPILs amorphes présentent une excellente stabilité thermique avec des T_{d5} variant de 328 à 361 °C. Malgré des valeurs de T_g élevées variant de –6 à 15 °C, les conductivités ioniques restent honorables à 30 °C en conditions anhydres, car elles sont comprises entre 1,1 × 10^{-6} et 7,7 × 10^{-6} S.cm^{-1}. On notera enfin une fenêtre de stabilité électrochimique large avec des ESW allant de 5,8 à 6,0 V vs. Ag^+/Ag. Parmi cette série de TPILs, le TPIL hyperbranché terminé par l'oligo(éthylène glycol) **[hb-PTA-OEG]$^+$[TFSI]$^-$** présente la T_g la plus faible à –15 °C, la conductivité ionique la plus élevée (σ_{DC} = 7,7 × 10^{-6} S.cm^{-1} à 30 °C et dans des conditions anhydres) (**Figure II.6**) et la fenêtre de stabilité électrochimique la plus large, ce qui le place relativement proche des meilleurs PILs développés jusqu'à présent. Ceci peut s'expliquer par la densité élevée en fonctions éther qui affaiblissent les interactions électrostatiques cation-anion, réduisant ainsi la viscosité de l'électrolyte et augmentant par conséquent sa conductivité ionique. Les propriétés chimiques et physiques singulières de ces TPILs hyperbranchés les placent au rang de matériaux prometteurs dans le domaine des nouveaux électrolytes solides.

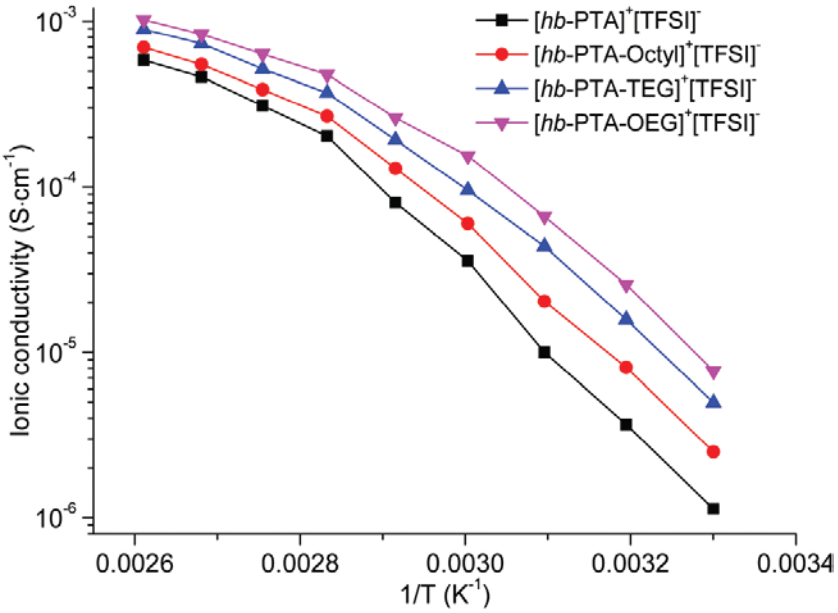


Figure II.6: Conductivité ionique en courant continu en fonction de l'inverse de la température pour les TPILs **[hb-PTA]$^+$[TFSI]$^-$**, **[hb-PTA-Octyl]$^+$[TFSI]$^-$**, **[hb-PTA-TEG]$^+$[TFSI]$^-$** et **[hb-PTA-OEG]$^+$[TFSI]$^-$** (mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique).

Cependant, bien qu'hyperbranchées, ces structures ont des T_g supérieures et des conductivités ioniques plus faibles en comparaison avec le TPIL le plus performant reporté par Drockenmuller et al. **76** à base TEG et contre-anion TFSI (T_g = –35 °C et σ_{DC} = 1,6 × 10^{-5} S.cm^{-1} à 30 °C et dans des conditions anhydres). Ainsi on ne distingue pas au sein de ce travail l'impact de la structure hyperbranchée. D'autre part, on notera que la stabilité électrochimique de ces TPILS hyperbranchés est comparable à celle mesurée pour le TPIL **91** à base DEG et contre-anion TFSI (ESW = 5,9 V vs Ag^+/Ag), ce qui est cohérent car ces deux TPILs bien que de structure et architectures distinctes présentent des cations et des contre-anions de structures chimiques identiques (1,2,3-triazolium et TFSI). En s'appuyant sur nos études antérieures, on peut s'attendre à une réelle influence sur l'amélioration des propriétés physiques de TPILs hyperbranchés en utilisant des monomères AB_2 de type TEG à jonction éther au lieu de DEG à jonction ester comme réalisé par cette équipe. Une collaboration dans ce but est en cours de réalisation.

3.6 Conclusions

Ces stratégies de synthèse de TPILs ionènes en deux ou trois étapes ont permis d'obtenir facilement jusqu'à 20 g de produit en utilisant des conditions de synthèse et de purification relativement simples. Les TPILs les plus performants obtenus via polyaddition par CuAAC (i.e. TPILs **76**, **84**, **86** et **91**) présentent des T_g variant de –68 à –28 °C et des σ_{DC} allant de 6×10^{-6} à 2×10^{-5} S.cm^{-1} à 30 °C et dans des conditions anhydres ce qui apparaît comme étant équivalent aux meilleurs TPILs développés jusqu'à présent.[37-40] Leur structure comporte un substituant méthyle en position *N*-3, un contre-anion sulfonimide fluoré et des espaceurs en chaîne principale avec des longueur et des polarités variables (i.e. DEG, TEG et C_{11}). Un récapitulatif des structures et propriétés des TPILs présentés dans cette section est regroupé dans le **Tableau II.2** et le **Schéma II.22**.

Tableau II.2: Propriétés physiques de TPILs obtenus via une stratégie de polyaddition par CuAAC.

	Anion	groupe *N*-1	groupe *N*-3	M_n[a] (kDa)	$Đ$[a]	T_{d10}[b] (°C)	T_g[c] (°C)	σ_{DC} 30 °C[d] (S cm^{-1})	Solubilités[e]							Ref
									H	A	M	2	3	N	D	
71	Br	TEG	C_7H_7	16,6	1,42	160	–26	N/A	+	–	+	+	–	+	+	[78]
72	I	TEG	CH_3	16,6	1,42	218	5	$2,2 \times 10^{-11}$	+	–	–	+	–	+	+	[78]
74	BF_4	TEG	CH_3	16,6	1,42	145	–37	N/A	+	–	–	–	–	+	+	[78]
75	PF_6	TEG	CH_3	16,6	1,42	315	–18	$4,1 \times 10^{-9}$	–	+	–	–	–	+	+	[78]
76	TFSI	TEG	CH_3	16,6	1,42	340	–35	$1,6 \times 10^{-5}$	–	+	–	–	–	+	+	[78]
73	I	TEG	nC_4H_9	16,6	1,42	215	–13	$4,5 \times 10^{-8}$	–	–	+	–	+	+	+	[78]
77	BF_4	TEG	nC_4H_9	16,6	1,42	310	–26	$1,9 \times 10^{-6}$	–	+	–	–	–	–	+	[78]
78	PF_6	TEG	nC_4H_9	16,6	1,42	240	–16	$1,7 \times 10^{-7}$	–	+	–	+	–	+	+	[78]
79	TFSI	TEG	nC_4H_9	16,6	1,42	210	–48	$6,2 \times 10^{-7}$	–	–	+	+	–	+	+	[78]
81	I	C_{11}	CH_3	25,7	1,71	255	5	$8,0 \times 10^{-8}$	–	–	+	–	–	+	+	[78]
82	DCA	C_{11}	CH_3	25,7	1,71	366	–43	$5,8 \times 10^{-6}$	–	–	+	–	–	+	+	[79]
83	TFSAM	C_{11}	CH_3	25,7	1,71	280	–47	$1,8 \times 10^{-6}$	–	+	+	–	–	+	+	[79]
84	TFSI	C_{11}	CH_3	25,7	1,71	371	–68	$8,5 \times 10^{-6}$	–	+	+	+	–	+	+	[79]
85	BETI	C_{11}	CH_3	25,7	1,71	341	–28	$6,2 \times 10^{-6}$	–	+	+	–	–	+	+	[79]
86	FSI	C_{11}	CH_3	25,7	1,71	315	–33	$3,5 \times 10^{-6}$	–	+	–	–	–	+	+	[79]
87	DCT	C_{11}	CH_3	25,7	1,71	180	–62	N/A	–	–	–	–	–	–	+	[79]
88	TFSI	C_{11}Est	CH_3	18,0	2,20	203	2	$2,1 \times 10^{-7}$	–	–	+	+	–	+	+	[80]
89	TFSI	TEGEst	CH_3	12,2	2,50	222	–13	$1,0 \times 10^{-7}$	–	–	+	+	–	+	+	[80]
91	TFSI	DEG	CH_3	178	4,40	270	–30	$1,1 \times 10^{-5}$	–	+	–	–	–	+	+	[81]
93	I	C_1	CH_3	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	–	–	–	–	–	–	+	[81]
[hb-PTA]$^+$[TFSI]$^-$	TFSI	/	CH_3	252	1,46	361	–6	$1,1 \times 10^{-6}$	N/A							[83]

[hb-PTA-Octyl]$^+$ [TFSI]$^-$	TFSI	C_8	CH_3	303	1,40	357	–7	$2,5 \times 10^{-6}$	N/A	83
[hb-PTA-TEG]$^+$ [TFSI]$^-$	TFSI	TEG	CH_3	303	1,40	339	–9	$5,0 \times 10^{-6}$	N/A	83
[hb-PTA-OEG]$^+$ [TFSI]$^-$	TFSI	OEG	CH_3	303	1,40	328	–15	$7,7 \times 10^{-6}$	N/A	83

[a] Obtenu par SEC. [b] Obtenu par.ATG [c] Obtenu par DSC. [d] Obtenu par BDS. [e] Solubilités des TPILs dans l'eau (H), les alcanes (A), le méthanol (M), CH_2Cl_2 (2), $CHCl_3$ (3), CH_3CN (N), DMF/DMSO (D).

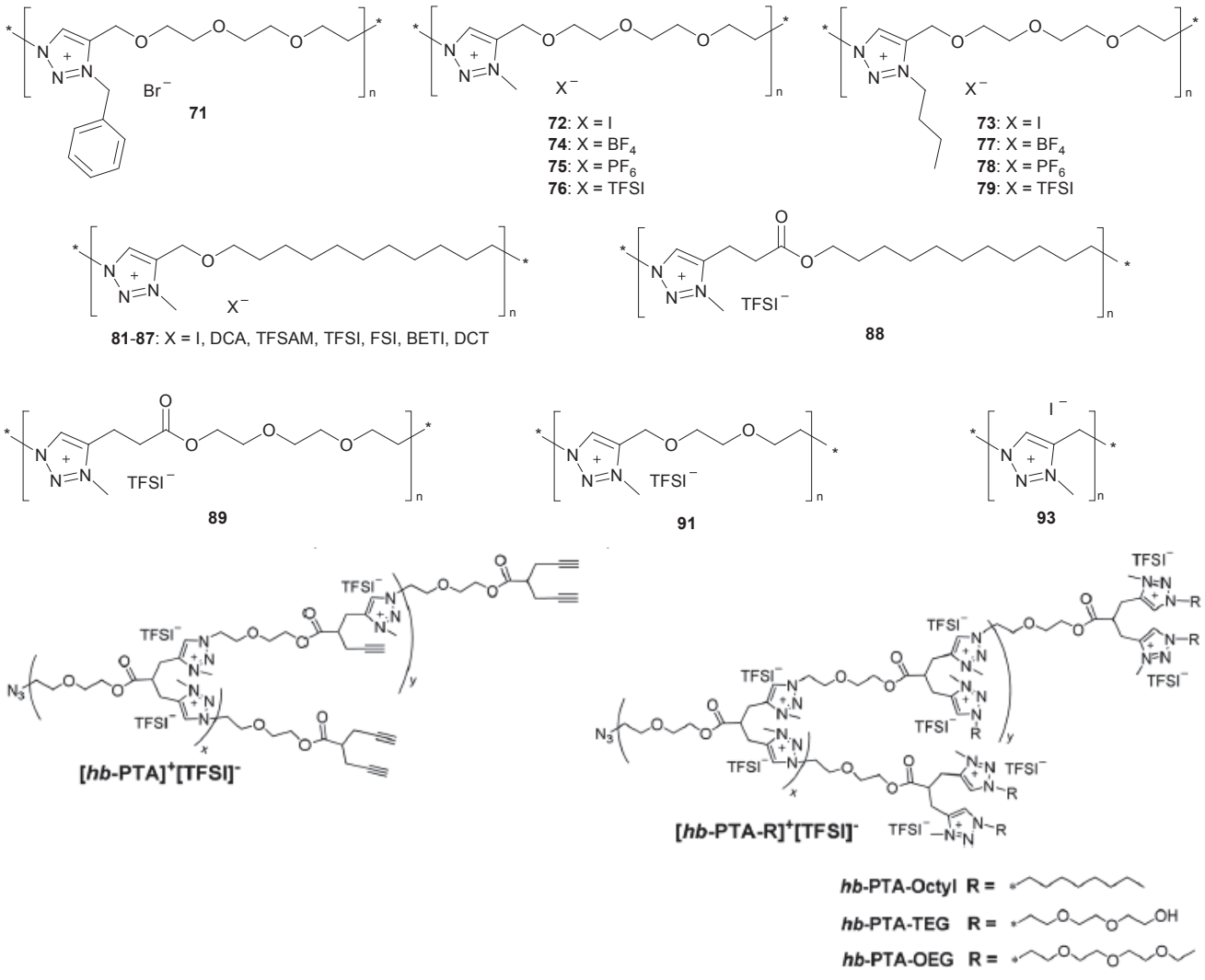


Schéma II.22: Récapitulatif des structures reportées dans le **Tableau II.2**.

D. Fonctionnalisation et réticulation des poly(1,2,3-triazoliums)

1. Introduction

Les sections précédentes ont montré les larges possibilités de design structurel de TPILs permises par la combinaison de la CuAAC, de la *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole et de la métathèse ionique avec différentes méthodes de polymérisation. La démarche scientifique de ces approches était principalement guidée par l'amélioration des propriétés caractéristiques des TPILs (i.e. T_d, T_g, σ_{DC} et ESW) au travers d'une étude approfondie des relations structures-propriétés. Néanmoins, la fiabilité de la réaction de *N*-alkylation devrait aussi permettre d'ajuster précisément les propriétés des TPILs par l'introduction de fonctionnalités pertinentes. Cela de manière d'autant plus efficace grâce à la particularité structurale du groupement 1,2,3-triazolium qui possède un substituant supplémentaire par rapport aux imidazoliums par exemple. Dans cette dernière section, l'attention sera portée sur le potentiel de la réaction de *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole. En plus d'être à l'origine du caractère conducteur ionique, cette réaction démontre une fiabilité, une efficacité, une orthogonalité et une quantitativité comparables à certaines réactions de ligation qualifiées de Chimie « Click ». Ceci permet ainsi d'envisager son utilisation pour la fonctionnalisation de TPILs. Jusqu'à présent, les techniques de fonctionnalisation, largement utilisées en ingénierie macromoléculaire pour modifier les propriétés et applications de polymères d'intérêt, restent inexistantes pour les PILs. Ce type de modification peut facilement être envisagé avec la chimie des 1,2,3-triazoliums qui permet d'introduire un troisième substituant au sein de TPILs ou de TILs. Cette section présente l'utilisation de la réaction de *N*-alkylation pour introduire des fonctionnalités clickables ou photoréticulables sur des TPILs et démontre l'intérêt de cette nouvelle approche générale pour la fonctionnalisation des TPILs.

2. TPILs fonctionnels obtenus par *N*-alkylation des poly(1,2,3-triazoles)

2.1 Introduction de groupements « clickables » par *N*-alkylation des poly(1,2,3-triazoles)

Depuis les premières études concernant la combinaison de la CuAAC avec l'ingénierie macromoléculaire,[12-30] la communauté des polymeristes s'est largement intéressée au développement de procédés orthogonaux à travers des matériaux multifonctionnels issus de réactions chimiques de post-polymérisation fiables, efficaces et orthogonales.[84-88] Dans le cadre de ce périmètre de recherche nous avons proposé une stratégie générale de fonctionnalisation post-polymérisation permettant d'obtenir des TPILs ayant une chaîne latérale porteuse de fonctionnalités stimulables pouvant être ultérieurement déclenchées.

A titre d'exemple, une méthode d'introduction d'un groupement « clickable » par une réaction de *N*-alkylation d'un précurseur PT a été développée.[89] Le PT à base TEG **70** obtenu initialement par polyaddition CuAAC du monomère α-azido-ω-alcyne **67** a été mis en présence de 5-iodo-1-pentyne commercial pour obtenir les TPILs fonctionnalisés alcyne $\mathbf{94_{a-c}}$ via *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole de la chaîne principale (**Schéma II.23**).[89] Le ratio de groupes pendants alcyne distribués aléatoirement le long de la chaîne peut être facilement ajusté de 100 mol% d'unités 1,2,3-triazolium ($\mathbf{94_a}$) à 90 mol% ($\mathbf{94_b}$) puis 70 mol% ($\mathbf{94_c}$) ou en-dessous en faisant varier le temps de réaction et la quantité initiale de 5-iodo-1-pentyne. Ces fonctionnalités alcyne pendantes constituent un levier chimique modulable permettant d'approfondir la fonctionnalisation simple des TPILs obtenus en s'appuyant sur la philosophie de Chimie Click par CuAAC. Les azotures **95-97** ont ainsi été sélectionnés afin de démontrer l'efficacité de la stratégie de fonctionnalisation post-polymérisation par CuAAC des TPILs. Les couplages par CuAAC ont été mis en œuvre dans des conditions douces dans le DMF en présence du catalyseur $CuIP(OEt)_3$ et de la base DIPEA pendant 48 h à 60 °C. Les PILS fonctionnalisés résultants **98-100** ont été purifiés par précipitation et leur structure a été identifiée par spectroscopies RMN ^{1}H (**98-100**) et UV-Vis (**100**).

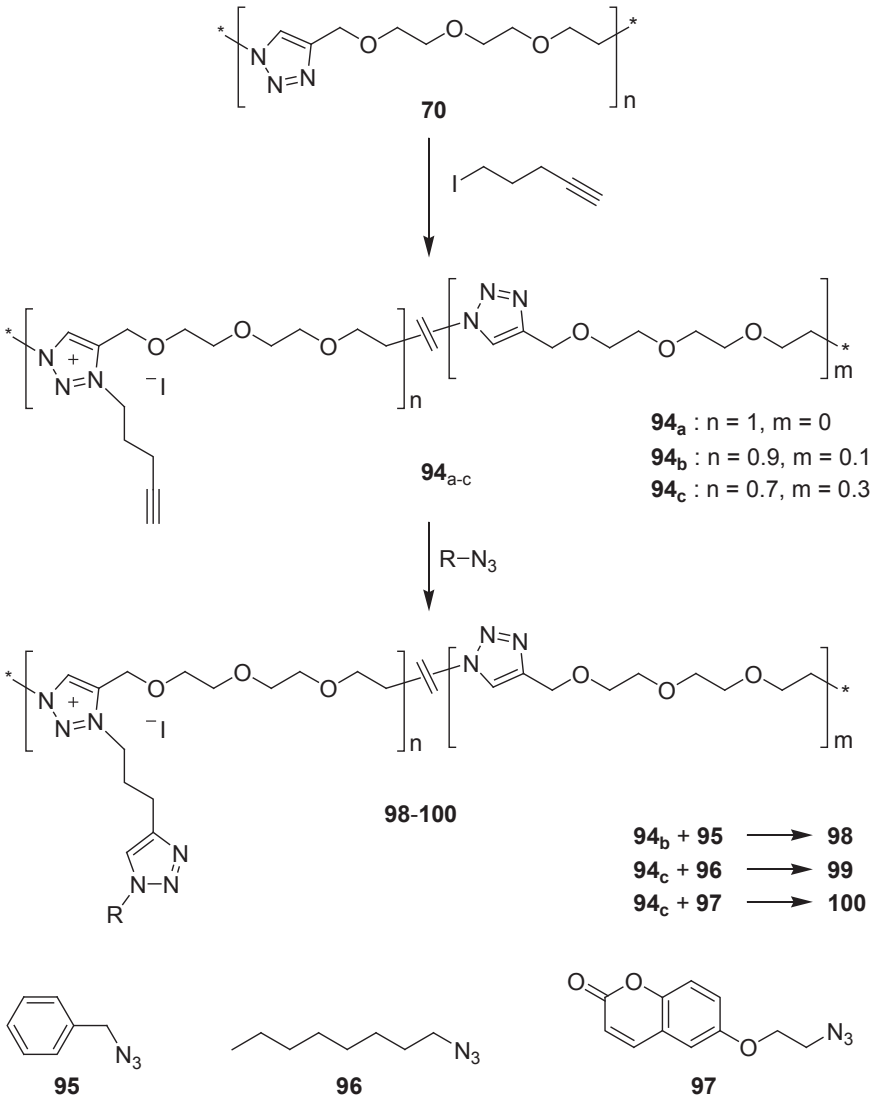
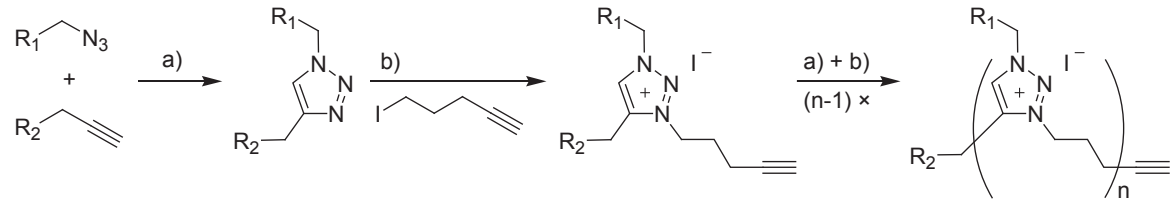


Schéma II.23: Méthode générale pour la fonctionnalisation des TPILs par réaction de CuAAC sur un substituant alcyne introduit par une réaction de *N*-alkylation.[89]

Cette séquence réactionnelle originale en deux étapes de *N*-alkylation et de CuAAC pourrait être extrapolée à des synthèses itératives.[90-93] La répétition de cette séquence : *N*-alkylation par le 5-iodo-1-pentyne puis formation d'un groupement 1,2,3-triazole avec un azoture organique *via* CuAAC, permettrait d'ajouter séquentiellement plusieurs groupements fonctionnels sur un polymère initialement mono-fonctionnel (**Schéma II.23)**. De plus, l'utilisation d'une résine portant un groupe « cliquable » pourrait permettre la croissance itérative contrôlée d'oligomères conducteurs ioniques bien définis suite à une succession de séquences CuAAC / *N*-alkylation suivies d'une étape de clivage de la résine.



a) $CuIP(OEt)_3$, DIPEA, DMF, 24h, 60 °C; b) DMF, 24h, 80 °C

Schéma II.24: Principe de la synthèse itérative par répétitions de la séquence CuAAC / *N*-alkylation.

La flexibilité et l'aisance synthétique de ce processus séquentiel ouvrent de larges horizons d'ingénierie macromoléculaire car la nature chimique du polymère modèle, la longueur de la chaîne de l'espaceur entre le groupement alkylant et le groupement « clickable » et les groupements fonctionnels mis en jeu (azoture ou autres groupements clickables) peuvent être adaptés en fonction des spécificités du matériau à développer. On pourrait utiliser une telle approche pour conduire à la modification chimique de surfaces planes et tridimensionnelles. C'est d'ailleurs, comme on le verra dans la section suivante, ce qui a été réalisé par Guittard et al. pour la fonctionnalisation séquentielle de substrats plans d'or électropolymérisés. D'autre part, bien que l'on ait choisi de démontrer cette approche à l'aide d'une réaction modèle de CuAAC, il serait possible d'envisager une stratégie alternative basée sur les chimies kétoxime, thiol-ène ou thiol-yne. Il faudrait alors utiliser des agents quaternisants fonctionnalisés cétone (ou aldéhyde), alcène ou alcyne, respectivement. On notera tout de même que dans cette approche alternative on sera limité au premier cycle réactionnel (pas de régénération du site réactif comme c'est le cas avec les groupements 1,2,3-triazole issus de la réaction de CuAAC). Cela confirme le potentiel unique offert par cette application originale de la chimie des 1,2,3-triazoliums.

2.2 Extension à la fonctionnalisation séquentielle de surfaces planes

Guittard et al. ont adapté l'approche développée dans le paragraphe précédent pour la mise en œuvre de traitements de fonctionnalisation post-polymérisation couche-par-couche de substrats plans d'or. L'utilisation des groupements 1,2,3-triazole comme plateforme de post-fonctionnalisation a permis l'introduction de nouvelles structures « cliquables » sur la surface par une réaction ultérieure de *N*-alkylation.[94] Cette nouvelle approche pourrait permettre l'ajout de structures fonctionnelles dans la préparation de surfaces ayant des propriétés spécifiques (e.g. bactériostatisme, anti-adhérence, super-oléophobicité).

La première étape de cette étude a été la réalisation d'un substrat fonctionnalisé azoture adapté à la réalisation d'une réaction de CuAAC. Pour cela, un monomère de type 3,4-éthylènedioxythiophène fonctionnalisé azoture (EDOT-N_3) possédant un espaceur butyle a été électropolymérisé sur un substrat d'or via une méthode d'électrodéposition par voltampérométrie cyclique afin d'obtenir des films homogènes et adhérents (**Schéma II.25**). Le **PEDOT-N_3** résultant subit alors une première réaction de chimie click afin d'obtenir la surface conductrice **PEDOT-click** qui comprend des groupements quaternisables 1,2,3-triazole.

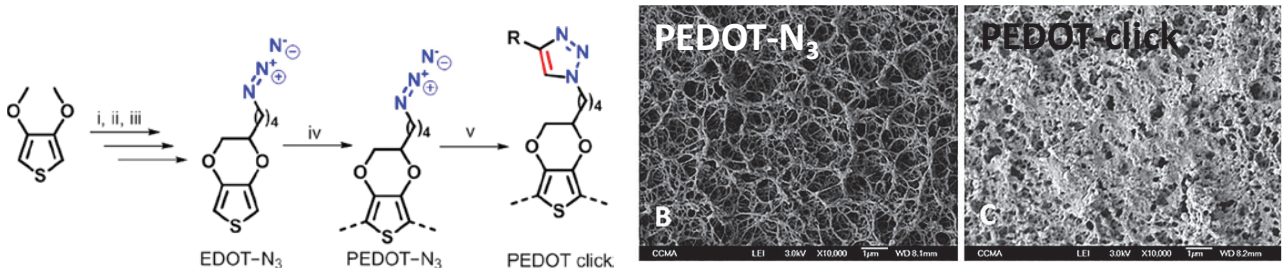


Schéma II.25: Procédure générale pour la préparation de la surface **PEDOT-click** : (i) 3,4-diméthoxythiophène (0,5 éq.), 1,2,6-hexanetriol (1 éq.), acide para-toluènesulfonique (0,05 éq.), toluène, reflux 36 h; (ii) chlorure de méthanesulfonyl (1,5 éq.), triéthylamine (3 éq.), dichlorométhane, RT, 4 h; (iii) azoture de sodium (5 éq.), acétone, reflux 12h; (iv) électropolymérisation; (v) oct-1-yne, sulfate de cuivre, ascorbate de sodium, THF/H_2O (50:50), RT 3 h. Images SEM (barre d'échelle 1 µm).

Les groupements 1,2,3-triazole du substrat ainsi préparé sont traités avec du bromure de propargyle afin d'introduire une nouvelle fonction cliquable via le groupe propargyle en *N*-3 du groupe 1,2,3-triazolium formé par la réaction de *N*-alkylation (**PEDOT-Triazolium 1 Schéma II.26**). Le groupe alcyne est alors engagé dans une nouvelle réaction de CuAAC avec l'azoture de *n*-dodécane pour donner la surface **PEDOT-Click 1**. Cette seconde génération de groupements 1,2,3-triazole est aussi capable de produire un nouveau groupe 1,2,3-triazolium par une réaction ultérieure avec le bromure de propargyle (**PEDOT-Triazolium 2**). Cette séquence réactionnelle a été réalisée trois fois après la première réaction de CuAAC (jusqu'à **PEDOT-Click 3**). Cette stratégie permet donc l'introduction consécutive de deux types de fonctionnalités sur le substrat de manière alternée. Cette fonctionnalisation couche-par-couche de la surface par l'alternance des groupements 4-hexyl-1,2,3-triazole et 3-propargyl-1,2,3-triazolium a été suivie par des mesures d'angles de contact.

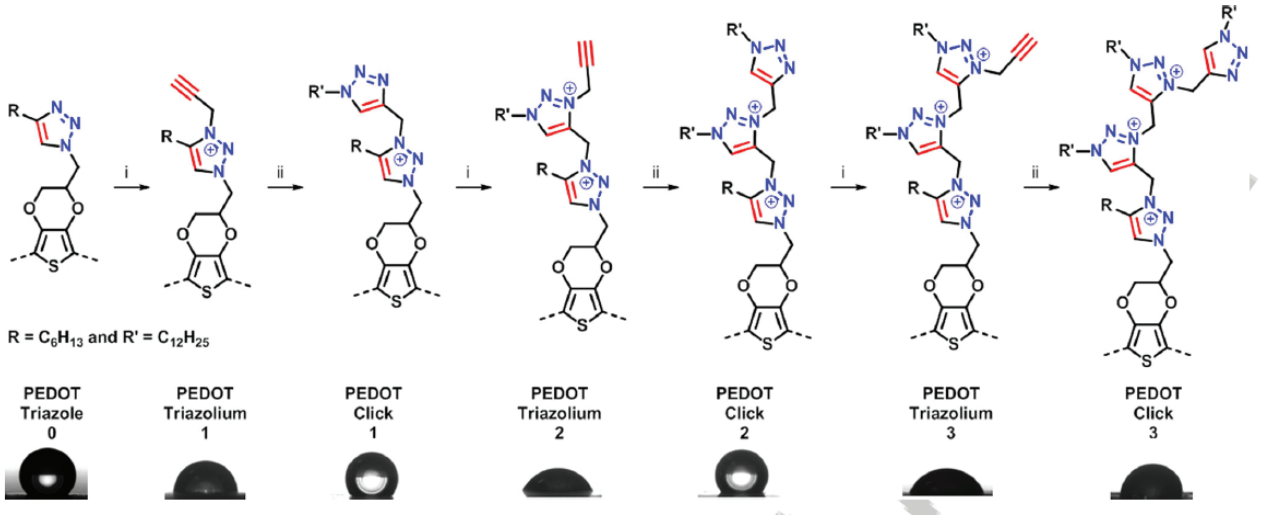


Schéma II.26: Concept général de la post-fonctionnalisation séquentielle couche par couche : (i) bromure de propargyle, toluène, RT, 12 h ; (ii) 1-azidododécane, sulfate de cuivre, ascorbate de sodium, THF / eau (50:50), RT, 3h

La surface de départ **PEDOT-Triazole 0** ainsi que les surfaces **PEDOT-Click 1-3** présentent des angles de contact avec l'eau diminuant progressivement de 137 à 82° ce qui atteste de leur caractère hydrophobe. Les surfaces **PEDOT-Triazolium 1-3** ont des angles de contact avec l'eau diminuant de 87 à 72° et traduisent un caractère hydrophile explicable par la présence de sels de 1,2,3-triazolium. On remarque donc que l'alternance de la fonctionnalité et de l'angle de mouillabilité de la surface qui en découle tend à converger vers un angle de mouillage intermédiaire. Ceci a été expliqué grâce à des images de microscopie électronique à balayage (SEM) qui montre l'augmentation de la rugosité des couches au cours des dépôts successifs produisant ainsi des zones hétérogènes mixtes hydrophiles/hydrophobes.

2.3 Résine poly(1,2,3-triazolium) photoréticulable à tonalité négative

Nous avons vu dans la partie 2.1 de cette section qu'il était possible d'obtenir des TPILs à chaînes pendantes porteuses de fonctionnalités modifiables via une stratégie de couplage par CuAAC par simple réaction de *N*-alkylation entre un PT et un agent quaternisant fonctionnel 5-iodo-1-pentyne. Cette approche, bien qu'apportant un champ d'application vaste, nécessite deux étapes et l'utilisation d'un catalyseur de cuivre pour introduire le groupement fonctionnel pendant. Une approche similaire en une seule étape basée sur la fiabilité et l'orthogonalité de la réaction de *N*-alkylation a pu être développée en réalisant des agents alkylants sur-mesure portant des fonctionnalités pertinentes. Cette stratégie a été illustrée dans cet article en s'appuyant sur la synthèse d'un bromure fonctionnalisé azoture afin de développer une résine photoréticulable conductrice ionique à tonalité négative (**Schéma II.27**).[95]

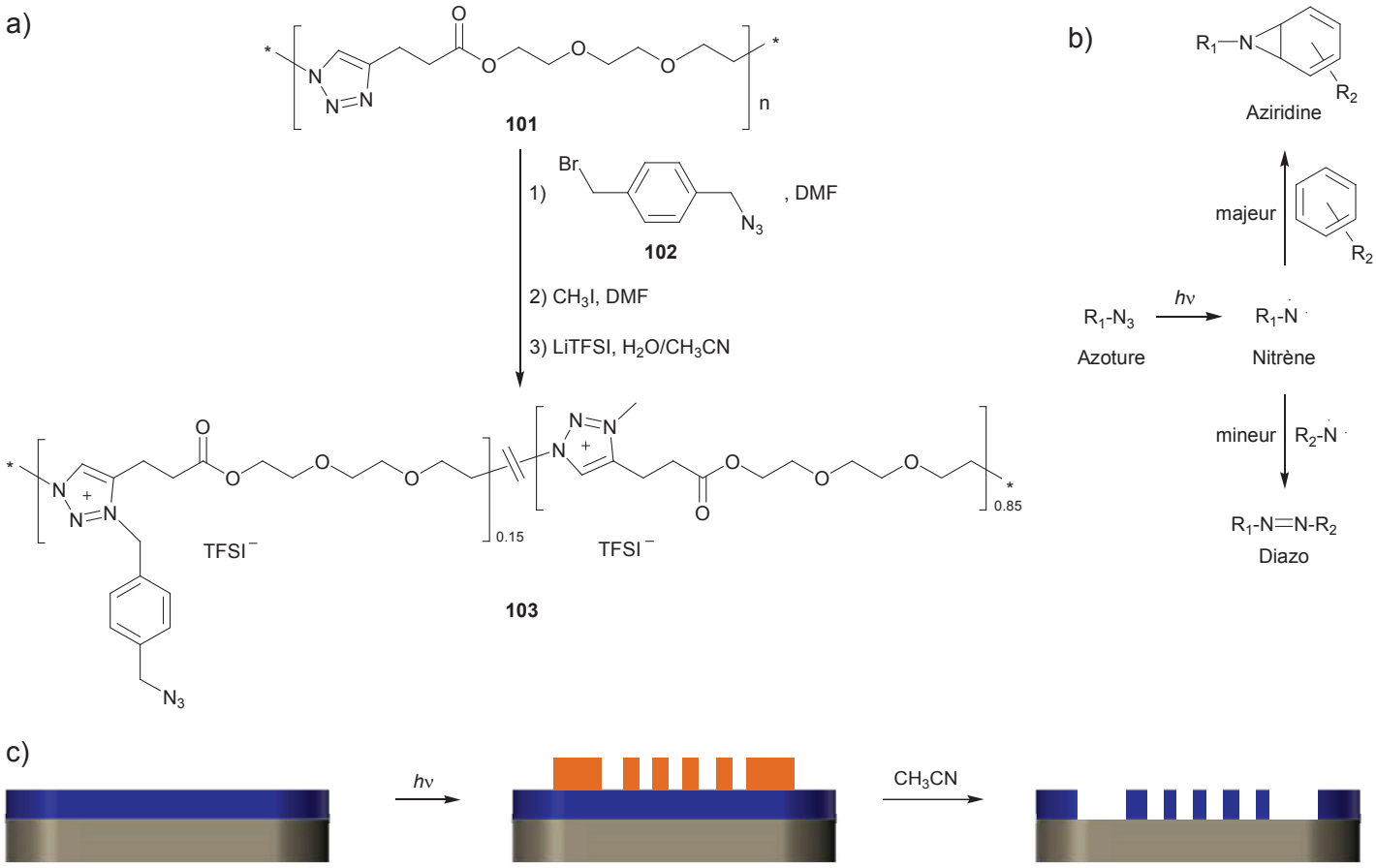


Schéma II.27: (a) Synthèse du TPIL fonctionnalisé azoture photo-réticulable **103** (b) Réticulation des azotures organiques (c) Principe de la photo-lithographie par irradiation UV du TPIL **103**.[95]

Tout d'abord, un agent alkylant fonctionnalisé azoture α-bromo-ω-azido **102** a été synthétisé par la réaction d'une quantité stoechiométrique de NaN_3 et de dibromoxylène, suivie par purification sur colonne de silice. Ensuite, le PT **101** (M_n = 12,2 kDa et $Đ$ = 2,5 ; $CHCl_3$, étalons de PS), précurseur neutre du TPIL fonctionnalisé azoture **103**, a été synthétisé par polyaddition AB+AB par CuAAC de l'α-azoture-ω-alcyne **68** (**Schéma II.27a**). Puis une réaction de *N*-alkylation partielle des unités 1,2,3-triazoles avec 0,2 équivalents de α-azido-α'-bromo-*p*-xylène **102** a conduit à un copolymère statistique ayant 15 mol% d'unités bromure de 1,2,3-triazolium portant des groupements azoture pendants. Par la suite, une autre réaction de *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole résiduels a été effectuée à l'aide du CH_3I. Enfin, la métathèse ionique entre le TPIL correspondant et le LiTFSI a permis de parvenir au TPIL fonctionnalisé azoture **103** qui possède exclusivement des contre-anions de type TFSI. Compte-tenu de sa large solubilité, sa faible valeur de T_g (i.e. –27 °C), sa faible absorption à 365 nm et de sa réactivité photo-induite, le TPIL fonctionnalisé azoture **103** peut être utilisé en tant que résine photoréticulable à tonalité négative. En effet, l'irradiation UV des azotures organiques génère des radicaux nitrènes de faible durée de vie propices à une réticulation covalente efficace en films minces (**Schéma II.27b**).[96,97] Les principales voies de réticulation impliquent majoritairement la formation d'aziridines par addition de nitrènes sur les liaisons sp^2 des groupement xylyle et minoritairement la dimérisation de nitrènes. Cette dimérisation forme des groupes azoïque qui peuvent eux-mêmes être décomposés thermiquement pour donner des radicaux carbonés conduisant aussi à des réactions de réticulation covalente.

Des solutions du TPIL **103** dans le CH_3CN (1-2 wt%) ont été déposées par spin-coating sur des substrats de silicium de manière à obtenir des films de 50 à 100 nm d'épaisseur. Des grilles TEM constituées de motifs linéaires, carrés ou hexagonaux ont ensuite été employées en tant que masques optiques (**Schéma II.27c**) afin de répliquer après révélation un négatif tridimensionnel de leurs formes géométriques. Une irradiation UV (λ = 365 nm) permet de provoquer la réticulation covalente des zones du film non protégées par les mailles de la grille TEM. Les motifs réticulés à tonalité négative ont ensuite été révélés par dissolution des zones non irradiées dans le CH_3CN, un bon solvant du polymère initial. Grâce à des techniques de microscopies optique et à force atomique ainsi que de profilométrie (**Figure II.7**), il a été possible de démontrer la fidélité géométrique des différents motifs reproduits qui présentent des tailles variant entre 48 et 285 µm avec un espace inter-motifs de 25 à 65 µm ainsi que des profondeurs de 60 à 100 nm.

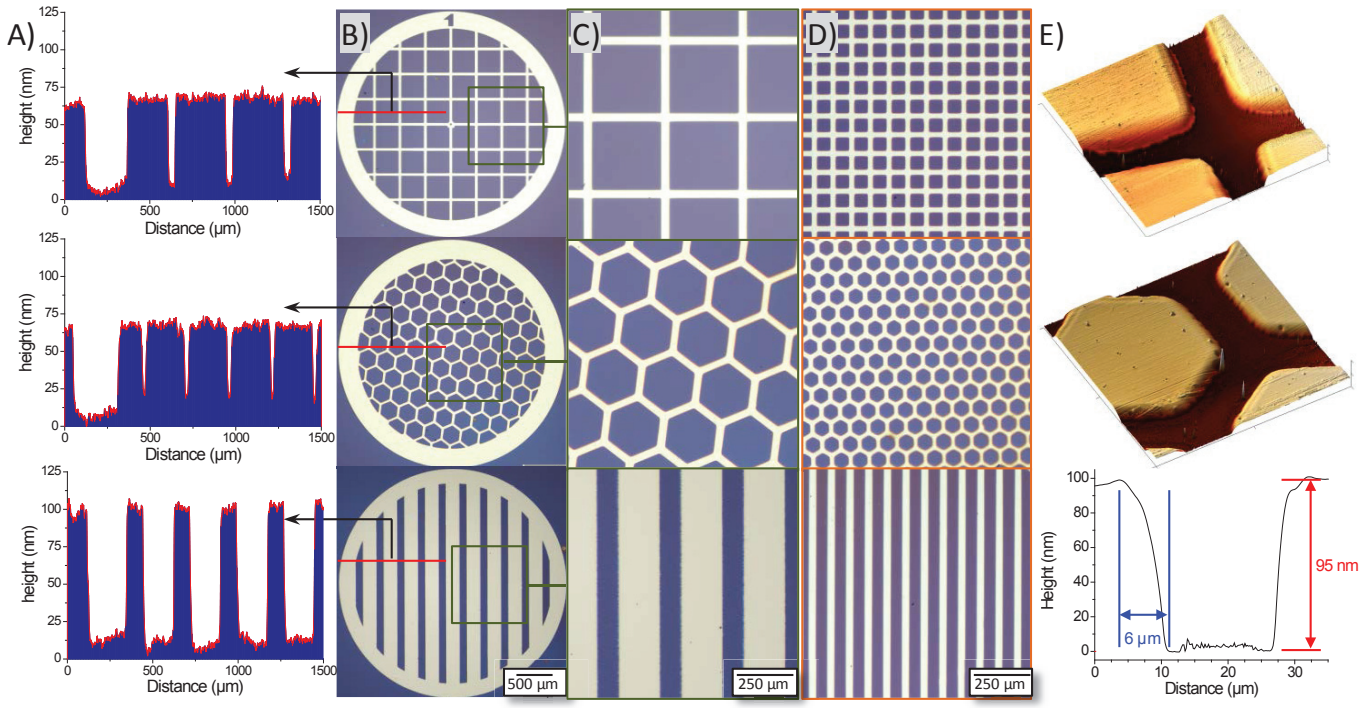


Figure II.7: Caractérisation de la structuration par photo-réticulation du film de TPIL **103** sur substrats de silicium. Colonnes: (A) Profilométrie, (B,C,D) Microscopie optique en réflexion (E) Surfaces 3-D reconstruites par mesures AFM en hauteur (taille 90 × 90 µm) des motifs G300 (haut) et G300Hex (centre), et profil de hauteur mesuré à travers le motif G300Hex (bas). Les grilles TEM employées sont: haut G75 (A-C) et G300 (D), centre G100Hex (A-C) et G300Hex (D,E), bas G100P (A-C), G300PB (D) et G300Hex (E).[95]

Ce premier exemple de réticulation de PILs en masse via une réaction de réticulation photo-induite des azotures à travers un masque optique permet donc une structuration précise d'électrolytes solides sans chauffage excessif durant la réticulation ce qui permet l'incorporation de molécules organiques sensibles tels que les colorants pour les OLEDs, les cellules solaires, les capteurs ou les technologies thermoélectriques. De nombreux développements inspirés de la fabrication des semi-conducteurs par lithographie douce ainsi qu'une amplification chimique pourraient être envisagés afin de diminuer les temps de réticulation et d'augmenter la résolution des motifs ou de les miniaturiser.

2.4 Réseaux époxy-amine ioniques à base 1,2,3-triazolium

De nombreuses stratégies ont été précédemment développées dans le but d'obtenir des électrolytes quasi-solides (ou gels ioniques) stables mécaniquement à partir de l'incorporation de ILs dans des thermoplastiques ou des réseaux polymères.[98-101] De telles approches sont particulièrement attrayantes pour le domaine des membranes de séparation,[102] du stockage électrochimique,[103] ou encore des dispositifs électrochromiques ou électrochimiluminescents.[104,105] D'autre part, les réseaux époxy-amine sont des systèmes thermodurcissables largement développés car ils combinent une tolérance à l'oxygène, une absence de résidus de faible masse molaire, peu d'extractibles, une température de réticulation ajustable, des propriétés mécaniques accrues et une capacité d'incorporation de ILs élevée.[106] Des réseaux ioniques (i.e. réseaux où le groupement IL est lié de manière covalente à la structure du réseau tridimensionnel) ont été aussi développés afin d'éviter les problèmes d'exsudation des ILs pendant leur utilisation tout en permettant la solvatation d'une quantité importante de sels ioniques. Endo et al. ont été les premiers à synthétiser des réseaux époxy-amine conducteurs ioniques en utilisant des époxydes monofonctionnels portant un groupement sulfonate de lithium ainsi que des groupements ammonium ou imidazolium à contre-anion TFSI.[107-109] Cependant, dans ces approches, l'époxyde ionique monofonctionnel agit en tant qu'agent de terminaison de chaîne ce qui impacte fortement la cinétique et la densité de réticulation ainsi que les propriétés mécaniques des matériaux résultants. Gin, Noble et al. ont rapporté la synthèse de réseaux conducteurs ioniques basé sur la réaction d'un imidazolium fonctionnalisé diépoxy avec un durcisseur de type triamine.[110,111] Ils ont étudié en détails les cinétiques de réticulation et les performances en séparation gazeuse et stockage de CO_2 de ces réseaux extrêmement réticulés ainsi que les gels ioniques correspondants contenant des quantités de IL imidazolium allant de 10 à 60 % massiques.

Dans le même esprit, Drockenmuller et al. ont synthétisé un réseau époxy-amine conducteur ionique à base 1,2,3-triazolium **106** à partir de la combinaison d'un IL à base 1,2,3-triazolium fonctionnalisé diépoxy **104** et d'un durcisseur de type poly(propylène glycol) α,ω-diamine **105** (**Schéma II.28**).[112] Le TIL **104** a été synthétisé en plusieurs étapes à haut rendement comprenant, la synthèse de monoépoxydes fonctionnalisés azoture et alcyne par estérification puis une réaction de CuAAC entre ces deux dérivés et enfin la quaternisation du 1,2,3-triazole résultant avec le CH_3TFSI **26**.[112]

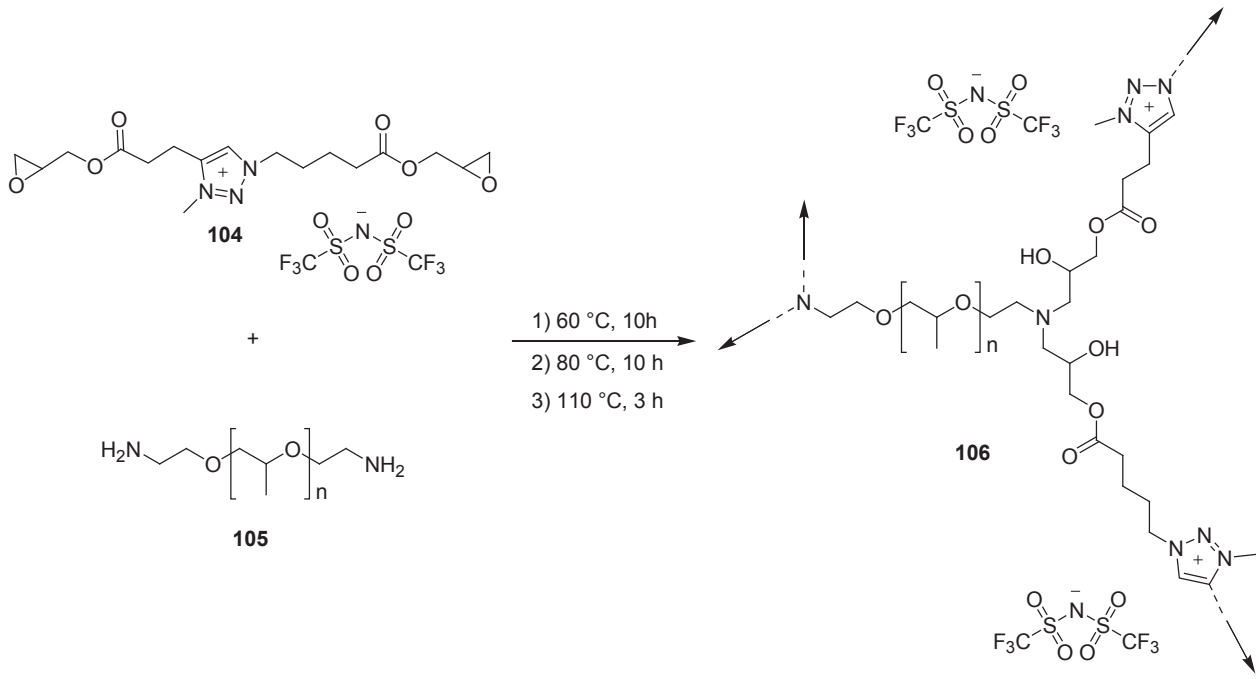


Schéma II.28: Préparation du réseau époxy-amine **106** à base 1,2,3-triazolium.[112]

La cinétique de réticulation, les propriétés thermomécaniques ainsi que les valeurs de gonflement et d'insolubles du réseau ionique sont proches de celles d'un réseau époxy-amine conventionnel à base de poly(propylène glycol) α,ω-diamine **105** et de diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA) qui a servi d'élément de comparaison. La faible température de transition vitreuse de ces réseaux ($T_{g\mathbf{106}}$ = –44 °C) en fait des matériaux caoutchoutiques à température ambiante. La conductivité ionique à 30 °C en conditions anhydres de **106** atteint une valeur remarquablement élevée de 2,0 × 10^{-7} S.cm^{-1} qui peut être quintuplée par ajout de 10 wt% de LiTFSI (σ_{DC} = 1,0 × 10^{-6} S.cm^{-1} à 30°C et conditions anhydres). On notera qu'un ajout de 20 wt% de LiTFSI entraîne une diminution de σ_{DC} à température ambiante qui est alors comparable à celle du réseau pur dépourvu de LiTFSI (σ_{DC} = 2,0 × 10^{-7} S.cm^{-1} à 30°C et conditions anhydres). Ceci est un comportement classique s'expliquant par une quantité trop importante de sel de lithium additionnel qui n'est alors plus dispersé correctement dans la matrice et forme des agrégats faisant chuter la conductivité ionique car entravant la mobilité des porteurs de charge au sein du matériau (**Figure II.8**).

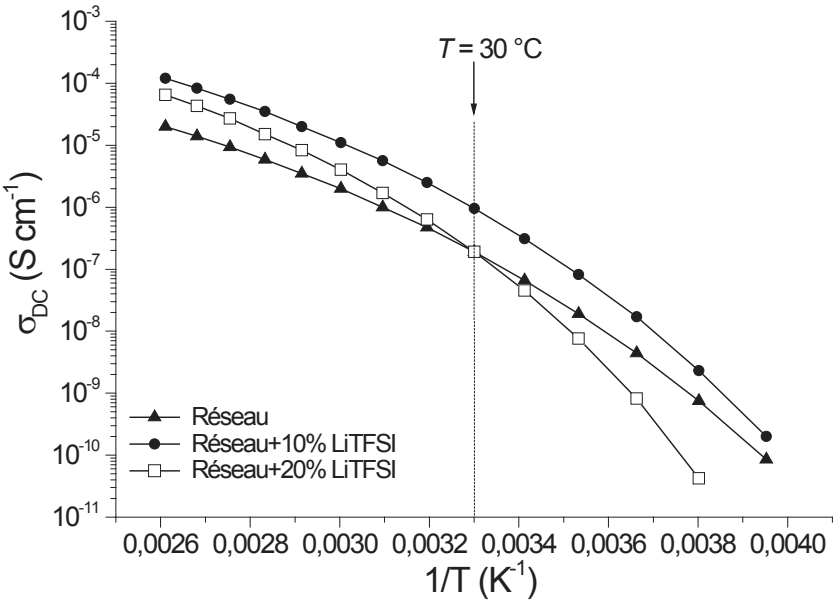


Figure II.8: Conductivité en courant continu en fonction de l'inverse de la température pour le réseau époxy-amine à base 1,2,3-triazolium **106** et les réseaux analogues contenant 10 et 20 wt% de LiTFSI. Les lignes correspondent aux modèles VFT.

Ces réseaux époxy-amine conducteurs ioniques sont potentiellement intéressants en tant qu'électrolytes solides dans les domaines du stockage électrochimique et des membranes séparatives. De plus, par combinaison avec un large éventail de durcisseurs diamines, de nombreux autres réseaux époxy-amines pourraient être envisagés. Enfin, la polymérisation cationique de tels monomères pourrait conduire à l'obtention de réseaux époxy ioniques hautement réticulés.[113,114]

3. Conclusions

Nous avons donc vu qu'en plus d'apporter la propriété de conduction ionique, la réaction de *N*-alkylation possède des attributs d'efficacité, de quantitativité et d'orthogonalité qui permettent l'introduction de groupements fonctionnels. Ainsi, il a été possible de mettre en place une fonctionnalisation des TPILs, notamment en introduisant des groupements azoture pendants permettant de transformer un TPIL en résine photoréticulable. Ceci représente un atout majeur par rapport aux PILs classiques puisqu'à notre connaissance aucun exemple de PILs fonctionnels n'a été reporté jusqu'à présent.

D'autre part, une séquence réactionnelle originale en deux étapes de *N*-alkylation et de CuAAC possède le potentiel d'être extrapolée à des synthèses de types itératives pour la fonctionnalisation séquentielle de polymères conducteur ioniques ou la synthèse itérative d'oligomères conducteurs ioniques parfaitement définis.

Enfin, la section 2.4 a démontré que des monomères de type 1,2,3-triazolium bis-époxy s'avèrent inertes vis-à-vis de la formation d'un réseau époxy amine conducteur ionique à base 1,2,3-triazolium, ce qui permet d'accéder à des réseaux caoutchoutiques conducteurs ioniques potentiellement intéressants dans le domaine du stockage électrochimique.

Les exemples décrits dans cette partie constituent une forte originalité dans le domaine des PILs puisque ces matériaux conducteurs ioniques fonctionnels, ainsi que les stratégies pour les obtenir, se démarquent clairement des capacités d'ingénierie macromoléculaire des PILs développés jusqu'à présent.

E. Conclusions et perspectives sur la synthèse des poly(1,2,3-triazoliums)

Bien qu'étant une classe de PILs développée très récemment, les propriétés des TPILs ont rapidement égalé les performances de l'état de l'art des PILs développés jusqu'à présent et tout particulièrement en ce qui concerne la conductivité ionique et la stabilité électrochimique (e.g. $\sigma_{DC\mathbf{76}}$ = 1,6 × 10^{-5} S.cm^{-1} à 30 °C et dans des conditions anhydres et $ESW_{\mathbf{91}}$ = 5,9 V *vs* Ag^{+}/Ag). De plus, comme montré dans les différents exemples de cette étude bibliographique, les TPILs ont même supplanté les limites alors établies par les autres familles de PILs notamment en ce qui concerne la fonctionnalité, la quantitativité et l'aisance synthétique. La diversité structurale, offerte par des méthodes de polymérisation de pointe combinées à un couplage par CuAAC, à la *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole et à la métathèse ionique, a permis d'étendre considérablement les gammes de PILs (e.g. TPILs à base ester de vinyle ou TPILs photoréticulables et clickables). L'ensemble de ces travaux pionniers, récents et préliminaires, ouvre donc la voie vers une large multiplication des stratégies de synthèse envisageables et ainsi l'obtention de nouveaux matériaux conducteurs ioniques.

Bien qu'une large gamme de classes de TPILs ait déjà été développée (i.e. poly(méth)acrylates, poly(esters de vinyle), poly(*C*-vinyle-1,2,3-triazoliums), ionènes à chaîne principale 1,2,3-triazolium) en utilisant différentes techniques de polymérisation (i.e. FRP, NMRP, RAFT, CMRP, polyaddition par CuAAC), il existe encore un vaste éventail de monomères (e.g. styrèniques, norbornènes, (méth)acrylamides…), de classes de polymères (e.g. polyamides, polyoléfines, polyéthers, polynorbornènes, polycarbonates, polysiloxanes…) et de techniques de polymérisation (e.g. ATRP, ROMP, polymérisations ioniques et catalytiques, autres méthodes de polyaddition…) pouvant encore être appliquées à l'élaboration de nouvelles structures et architectures TPILs. La synthèse de matériaux avec des microstructures variées (e.g. copolymères à blocs, statistique, à gradient, en étoile, (hyper)branchés, gels ou réseaux chimiques) et le calcul des facteurs de réactivité entre les monomères de type TILs et les monomères usuels devraient participer à une plus ample diversification des TPILs.

Une autre question à laquelle il faudrait répondre rapidement est la stabilité alcaline des TPILs pour leur future utilisation en tant que membrane d'échange d'anions pour leur application en tant que membranes pour piles à combustibles.

Cependant, l'ensemble des stratégies de synthèse décrites dans cette étude bibliographique est basé sur des méthodes multi-étapes. Il serait donc intéressant d'envisager des voies de synthèse accélérées, à haut rendement et pouvant être extrapolées à des échelles relativement importantes (i.e. 10-100 g). Pour cela, il serait pertinent de s'appuyer sur les attraits de la réaction de *N*-alkylation qui a été démontrée comme étant une réaction relativement efficace (quaternisation quantitative possible) et orthogonale (possibilité de conserver des fonctionnalités azoture ou alcyne intactes pendant la réaction de *N*-alkylation). De plus, le cuivre est aussi une réelle problématique à prendre en compte car il peut s'avérer gênant dans le cas de certaines applications (e.g. stockage électrochimique, piézoélectronique, photovoltaïque ou électronique plastique). Il serait ainsi nécessaire de développer des méthodes de synthèse de TPILs sans catalyseur. Enfin, il serait intéressant de s'appuyer sur des procédés de synthèse s'affranchissant d'une étape de métathèse ionique puisqu'en plus d'impliquer une étape de synthèse supplémentaire, il est ensuite nécessaire de procéder à l'élimination des sels résiduels présents dans les produits résultants.

Les objectifs de cette thèse vont donc s'attacher à traiter l'ensemble de ces problématiques. Ainsi, le développement de nouveaux matériaux conducteurs ioniques devra se mettre en place à partir de nouvelles méthodes de synthèse accélérées. Pour ce faire on s'appuiera sur la combinaison de réactions *in-situ* conduisant à des réactions simultanées de croissance des chaînes polymères et de création des groupements ioniques, ceci limitant ainsi le nombre d'étapes de synthèse et de purification. Un autre point crucial sera que de telles approches s'affranchissent de l'utilisation de solvants et de catalyseurs métalliques. Notons aussi que les synthèses devront pouvoir être facilement mises en œuvre sur des quantités importantes. Enfin, il sera possible d'extrapoler cette méthode de synthèse innovante à l'élaboration de nouveaux types de matériaux possédant des propriétés spécifiques via des concepts synthétiques efficaces et sans précédents.

F. Références bibliographiques

1 M. M. Obadia, E. Drockenmuller, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2433-2450.

2 F. Krollpfeiffer, A. Rosenberg, C. Muhlhausen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1935**, *515*, 113.

3 Z. Yacob, J. Liebscher, *Top. Heterocycl. Chem.* **2014**, *40*, 167.

4 J. M. Aizpurua, R. M. Fratila, Z. Monasterio, N. Pérez-Esnaola, E. Andreieff, A. Irastorza, M. Sagartzazu-Aizpurua, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 474.

5 V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.

6 C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.

7 S. Sanghi, E. Willett, C. Versek, M. Tuominen, E. B. Coughlin, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 848.

8 H. B. Nulwala, C. N. Tang, B. W. Kail, K. Damodaran, P. Kaur, S. Wickramanayake, W. Shi, D. R. Luebke, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3345.

9 J. D. Watkins, E. A. Roth, M. Lartey, E. Albenze, M. Zhong, D. R. Luebke, H. B. Nulwala, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1563.

10 M. M'sahel, M. M. Obadia, A. Serghei, M. Said Zina, R. Medimagh, E. Drockenmuller *New J. Chem.* **2016**, *40*, 740.

11 B. Schulze, U. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522.

12 P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928.

13 B. Helms, J. L. Mynar, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15020.

14 W. H. Binder, C. Kluger, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9321.

15 M. Malkoch, K. Schleicher, E. Drockenmuller, C. J. Hawker, T. P. Russel, P. Wu, W. Fokin, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3663.

16 J. F. Lutz, H. G. Börner, K. Weichenhan, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 514.

17 G. Mantovani, V. Ladmiral, L. Tao, D. M. Haddleton, *Chem. Commun.* **2005**, 2089.

18 B. Parrish, R. B. Breitenkamp, T. Emrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7404.

19 R. K. O'Reilly, M. J. Joralemon, K. L. Wooley, C. J. Hawker, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5976.

20 B. S. Sumerlin, N. V. Tsarevsky, G. Louche, R. Y. Lee, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7450.

21 C. J. Hawker, K. L. Wooley, Science **2005**, *309*, 1200.

22 J. F. Lutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018.

23 P. L. Golas, K. Matyjaszewski, *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26*, 1116.

24 R. A. Evans, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 384.

25 W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 952.

26 M. Meldal, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1016.

27 A. S. Goldmann, M. Glassner, A. J. Inglis, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2013**, *34*, 810.

28 R. K. Iha, K. L. Wooley, A. M. Nyström, D. J. Burke, M. J. Kade, C. J. Hawker, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620.

29 U. Mansfeld, C. Pietsch, R. Hoogenboom, C. Remzi Becer, U. S. Schubert, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1560.

30 B. S. Sumerlin, A. P. Vogt, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1.

31 G. Franc, A. Kakkar, *Chem. Commun.* **2008**, 5267.

32 L. Nebhani, C. Barner-Kowollik, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3442.

33 J. A. Johnson, M. G. Finn, J. T. Koberstein and N. J. Turro, Macromol. Rapid Commun. 2008, 29, 1052.

34 E. Schwartz, K. Breitenkamp, V. V. Fokin, *Macromolecules* **2011**, 44, 4735.

35 B. Happ, J. Schäfer, R. Menzel, M. D. Hager, A. Winter, J. Popp, R. Beckert, B. Dietzek, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2011**, 44, 6277.

36 C. Lang, K. Pahnke, C. Kiefer, A. S. Goldmann, P. W. Roesky, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5456.

37 D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1629.

38 J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1009.

39 J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer.* **2011**, *52*, 1469.

40 A. S. Shaplov, D. O. Ponkratov, Y. S. Vygodskii, *Polym. Sci. Ser. B* **2016**, *58*, 73.

41 M. Lee, U. Hyeok Choi, R. H. Colby, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5814.

42 R. Sood, M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, B. Zhang, A. Serghei, J. Bernard, E. Drockenmuller, *Polymer* **2014**, *55*, 3314.

43 J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63.

44 R. Sood, B. Zhang, A. Serghei, J. Bernard, E. Drockenmuller, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3521.

45 R. Tejero, D. López, F. López-Fabal, J. L. Gómez-Garcés, M. Fernández-García, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 3449.

46 R. Tejero, D. López, F. López-Fabal, J. L. Gómez-Garcés, M. Fernández-García, *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 1844.

47 R. Tejero, A. Arbe, M. Fernández-García, D. López, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7180.

48 M. M. Obadia, G. Colliat-Dangus, A. Debuigne, A. Serghei, C. Detrembleur, E. Drockenmuller, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3332.

49 I. Allaoua, B. Eleuterio Goi, M. M. Obadia, A. Debuigne, C. Detrembleur, E. Drockenmuller, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2973.

50 G. G. Hedir, C. A. Bell, R. K. O'Reilly, A. P. Dove, *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 2049.

51 A. Debuigne, R. Poli, C. Jérôme, R. Jérôme, C. Detrembleur, *Prog. Polym.Sci.* **2009**, *34*, 211.

52 J. Zhang, G. R. Martin, D. D. DesMarteau, *Chem. Commun.* **2003**, *18*, 2334.

53 A. S. Shaplov, R. Marcilla, D. Mecerreyes, *Electrochim. Acta* **2015**, *175*, 18.

54 R. J. Thibault, K. Takizawa, P. Lowenheilm, B. Helms, J. L. Mynar, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12084.

55 H. Nulwala, D. J. Burke, A. Khan, B. Helms, A. Serrano, C. J. Hawker, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5474.

56 S. Beghdadi, I. Abdelhedi Miladi, D. Addis, H. Ben Romdhane, J. Bernard, E. Drockenmuller, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1680.

57 B. J. Adzima, S. C. Taylor, H. He, D. R. Luebke, K. Matyjaszewski, H. B. Nulwala, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 417.

58 B. J. Adzima, S. R. Venna, S. S. Klara H. He, M. Zhong, D. R. Luebke, M. S. Mauter, K. Matyjaszewski, H. B. Nulwala, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7967.

59 C. Secker, J. W. Robinson, H. Schlaad, *Eur. Polym. J.* **2015**, *62*, 394.

60 R. Meziane, J. P. Bonnet, M. Courty, K. Djellab, M. Armand, *Electrochim. Acta* **2011**, *57*, 14.

61 R. Bouchet, S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J. P. Bonnet, T. N. T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Devaux, R. Denoyel, M. Armand, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 452.

62 M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, A. Serghei, T. N. T. Phan, D. Gigmes, E. Drockenmuller, *ACS Macro. Lett.* **2014**, *3*, 658.

63 J. Juger, F. Meyer, F. Vidal, C. Chevrot, D. Teyssie, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 128.

64 A. S. Shaplov, P. S. Vlasov, M. Armand, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malyshkina, F. Vidal, O. V. Okatova, G. M. Pavlov, C. Wandrey, I. A. Godovikov, Y. S. Vygodskii, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2609.

65 A. S. Shaplov, D. O. Ponkratov, P. S. Vlasov, E. I. Lozinskaya, L. I. Komarova, I. A. Malyshkina, F. Vidal,G. T. M. Nguyen, M. Armand,C. Wandrey, Y. S. Vygodskii, *Polym. Sci. Ser. B* **2013**, *55*, 122.

66 A.-L. Pont, R. Marcilla I. De Meatza, H. Grande, D. Mecerreyes, *J. Power Sources* **2009**, *188*, 558.

67 M. Lee, U. Hyeok Choi, D. Salas de la Cruz, A. Mittal, K. I. Winey, R. H. Colby, H. W. Gibson, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 708.

68 R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 482.

69 O. A. Mal'nik, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, N. A. Popova, M. V. Makarov, I. L. Odinets, K. A. Lysenko, G. I. Timofeeva, I. A. Malyshkina, Y. S. Vygodskii, *Polym. Sci Ser. B* **2010**, *52*, 1018.

70 H. F. Chow, K. N. Lau, Z. Ke, Y. Liang, C. M. Lo, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3437.

71 A. Qin, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2522.

72 H. Li, J. Sun, A. Qin, B. Z. Tang, *Chinese J. Polym. Sci.* **2012**, *30*, 1.

73 P. Dimitrov-Raytchev, C. Besset, E. Fleury, J. P. Pascault, J. Bernard, E. Drockenmuller, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 511.

74 S. Binauld, D. Damiron, T. Hamaide, J. P. Pascault, E. Fleury, E. Drockenmuller, *Chem. Commun.* **2008**, *35*, 4138.

75 S. Binauld, E. Fleury, E. Drockenmuller, J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2470.

76 S. Bräse, K. Banert, *Organic Azides: Syntheses and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester. **2010**.

77 P. Dimitrov-Raytchev, S. Beghdadi, A. Serghei, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 34.

78 B. P. Mudraboyina, M. M. Obadia, I. Allaoua, R. Sood, A. Serghei, E. Drockenmuller, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1720.

79 M. M. Obadia, S. Fagour, Y. S. Vygodskii, F. Vidal, A. Serghei, A. S. Shaplov, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2016**, DOI: 10.1002/pola.28092.

80 I. Abdelhedi-Miladi, M. M. Obadia, I. Allaoua, A. Serghei, H. Ben Romdhane, E. Drockenmuller, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 2229.

81 G. Colliat-Dangus, M. M. Obadia, Y. S. Vygodskii, A. Serghei, A. S. Shaplov, E. Drockenmuller, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4299.

82 S. Nakano, A. Hashidzume, T. Sato, Beilstein, *J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1037.

83 J. Wu, J. Chen, J. Wang, X. Liao, M. Xie, R. Sun, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 633.

84 M. Malkoch, R. J. Thibault, E. Drockenmuller, M. Messerschmidt, B. Voit, T. P. Russel, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14942.

85 S. K. Yang, M. Weck, *Macromolecules* **2008**, *41*, 346.

86 M. A. Gauthier, M. I. Gibson, H. A. Klok, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 48.

87 K. A. Günay, P. Theato, H. A. Klok, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2013**, *51*, 1.

88 A. S. Goldmann, M. Glassner, A. J. Inglis, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 810.

89 B. P. Mudraboyina, M. M. Obadia, I. Abdelhedi-Miladi, I. Allaoua, E. Drockenmuller, *Eur. Polym. J.* **2015**, *62*, 331.

90 S. Binauld, C. J. Hawker, E. Fleury, E. Drockenmuller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6654.

91 S. Binauld, D. Damiron, L. A. Connal, C. J. Hawker, E. Drockenmuller, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 147.

92 F. A. Leibfarth, J. A. Johnson, T. F. Jamison, *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.* **2015**, *112*, 10617.

93 J. C. Barnes, D. J. C. Ehrlich, A. X. Gao, F. A. Leibfarth, Y. Jiang, E. Zhou, T. F. Jamison, J. A. Johnson, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 815.

94 G. Godeau, T. Darmanin, F. Guittard, *ChemPlusChem* **2015**, *11*, 1691.

95 I. Abdelhedi-Miladi, D. Montarnal, M. M. Obadia, H. Ben Romdhane, E. Drockenmuller, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 1187.

96 S. Al Akhrass, F. Gal, D. Damiron, P. Alcouffe, C. J. Hawker, F. Cousin, G. Carrot, E. Drockenmuller, *Soft Matter* **2009**, *5*, 586.

97 S. Al Akhrass, D. Damiron, G. Carrot, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2010**, *48*, 3888.

98 K. Matsumoto, B. Talukdar, T. Endo, *Polym. Bull.* **2011**, *66*, 771.

99 Y. Gu, S. Zhang, L. Martinetti, K. H. Lee, L. D. McIntosh, C. D. Frisbie, T. P. Lodge, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9652.

100 S. Saricilar, D. Antiohos, K. Shu, P. G. Whitten, K. Wagner, C. Wang, G. G. Wallace, *Electrochem. Commun.* **2013**, *32*, 47.

101 B. Tang, S. P. White, C. D. Frisbie, T. P. Lodge, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4942.

102 T. K. Carlisle, G. D. Nicodemus, D. L. Gin, R. D. Noble, *J. Memb. Sci.* **2012**, *387-398*, 24.

103 I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 500.

104 H. C. Moon, T. P. Lodge, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3705.

105 H. C. Moon, T. P. Lodge, C. D. Frisbie, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1420.

106 *Epoxy Polymers* (Eds: J. P. Pascault, R. J. J. Williams) Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2010**.

107 K. Matsumoto, T. Endo, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4580.

108 K. Matsumoto, T. Endo, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3582.

109 K. Matsumoto, T. Endo, *React. Funct. Polym.* **2013**, *73*, 278.

110 W. M. McDanel, M. G.Cowan, J. A. Barton, D. L. Gin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 4396.

111 W. M. McDanel, M. G. Cowan, N. O. Chisholm, D. L. Gin, R. D. Noble, *J. Membr. Sci.* **2015**, *492*, 303.

112 T. K. L. Nguyen, M. M. Obadia, A. Serghei, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, E. Drockenmuller, *Macro. Rapid Commun.* **2016**, DOI: 10.1002/marc.201600018.

113 T. Vidil, F. Tournilhac, L. Leibler, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1323.

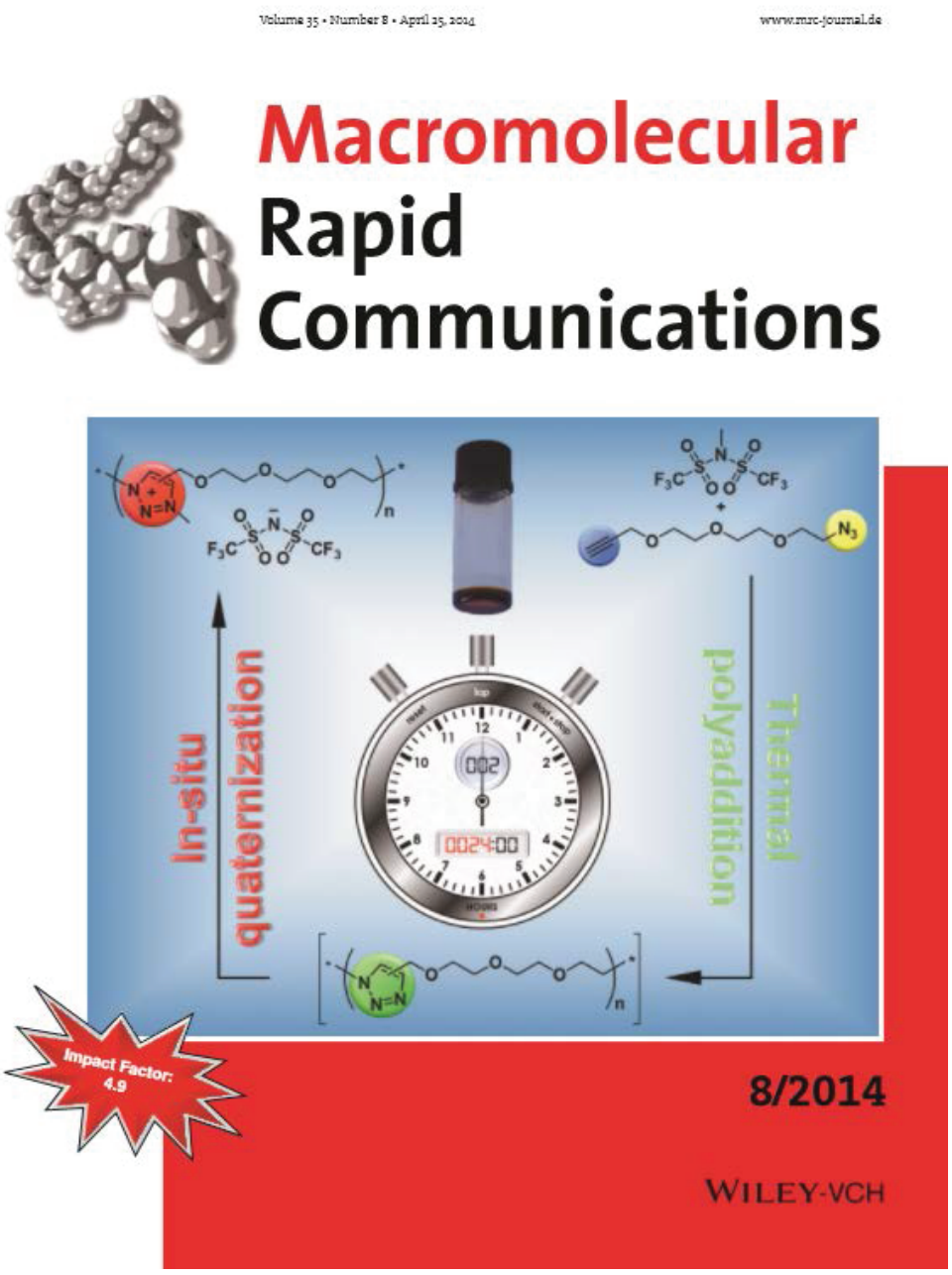
114 T. Vidil, F. Tournilhac, *Macromolecules* **2013**, *46*, 9240.

Chapitre III

Développement d'une voie de synthèse monotope pour l'élaboration de poly(1,2,3-triazoliums)

Le chapitre III est adapté des articles suivants :

- ✓ **M. M. Obadia**, B. P. Mudraboyina, I. Allaoua, A. Haddane, D. Montarnal, A. Serghei, E. Drockenmuller, "Accelerated Solvent- and Catalyst-Free Synthesis of 1,2,3-Triazolium-Based Poly(Ionic Liquid)s", *Macro. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 794-800 (Couverture du journal).
- ✓ G. Colliat-Dangus,* **M. M. Obadia**,* Y. S. Vygodskii, A. Serghei, A. S. Shaplov, E. Drockenmuller "Unconventional PILs combining motionless main chain 1,2,3-triazolium cations and high ionic conductivity" *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2973-2979.
- ✓ **M. M. Obadia**, A. Crepet, A. Serghei, D. Montarnal, E. Drockenmuller "Expanding the structural variety of poly(1,2,3-triazolium)s obtained by simultaneous 1,3-dipolar Huisgen polyaddition and N-alkylation" *Polymer* **2015**, *79*, 309-315.



A. Développement d'une voie de synthèse monotope de TPILs combinant la polyaddition de Huisgen d'un monomère α-azido-ω-alcyne et la réaction de *N*-alkylation *in-situ* des groupements 1,2,3-triazoles

1. Introduction

Les PILs sont des polyélectrolytes particuliers présentant des spécificités telles que la délocalisation de leur densité électronique, ainsi que des solubilités et des propriétés viscoélastiques modulables.[1,2] Ils suscitent donc une attention particulière dans les domaines de la chimie des polymères et de la science des matériaux car ils combinent les propriétés des ILs (i.e. large gamme de solubilité, large stabilité électrochimique, ainsi que conductivité ionique, stabilités thermiques et chimiques élevées) avec celles des polymères (bonnes propriétés mécaniques, facilité de mise en œuvre, possibilités de fonctionnalisation et d'organisation structurale à l'échelle nanométrique adaptables *via* une large gamme de procédés d'ingénierie macromoléculaire). Aujourd'hui, il existe une large bibliothèque de PILs avec des architectures et des propriétés extrêmement variées. Ces PILs ont été développés à travers de nombreuses combinaisons mettant par exemple en jeu des cations de types ammonium, pyridinium, pyrrolidinium, imidazolium, 1,2,4-triazolium, guanidinium ou phosphonium ainsi que des anions de type halogénure (e.g. Br^-, I^-), fluorures inorganiques (e.g. PF_6^-, BF_4^-) ou sulfonimides perfluorés (e.g. $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$).[3-7] Certains de ces PILs ont été utilisées avec succès dans des applications aussi variées que la production et le stockage de l'énergie, les dispositifs électrochimiques, les membranes séparatives ou encore la catalyse.[8-12]

L'équipe de E. Drockenmuller a récemment proposé de combiner i) l'efficacité et la facilité de mise en œuvre de la CuAAC, suivie de ii) la *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole puis de iii) la métathèse ionique avec des méthodes simples de polymérisation pour générer une nouvelle classe de matériaux polymères conducteurs ioniques comportant des groupements 1,2,3-triazolium au sein de l'unité de répétition.[13-15] Ainsi, la propriété de conduction ionique est introduite de manière avantageuse aux matériaux résultants par des stratégies de modifications chimiques post-polymérisation via la réaction de *N*-alkylation des unités 1,2,3-triazole. L'alliance puissante du couplage ou de la polymérisation par CuAAC avec les nombreuses techniques d'ingénierie macromoléculaires existantes offre donc la possibilité de développer une librairie quasi-infinie de TPILs.[16]

La plupart des approches synthétiques pour le développement de PILs et de TPILs implique la polymérisation directe d'un monomère liquide ionique (ILM) ou la modification chimique post-polymérisation d'un polymère neutre en un polymère chargé. Ces deux approches principales s'appuient généralement sur une réaction de métathèse anionique ultérieure pour obtenir des matériaux avec des contre-anions de structure et de propriétés souhaitées.

Bien que modulables et ayant conduit à une large librairie de matériaux conducteurs ioniques, ces approches classiques requièrent généralement l'utilisation de solvants, de médiateurs de polymérisation ou de catalyseurs. De plus, elles s'appuient sur des procédés multi-étapes impliquant des procédés de synthèse organique, de chimie des polymères et de modifications chimiques post-polymérisation nécessitant des étapes de purification souvent longues et fastidieuses. Le développement de nouvelles méthodes de synthèse de PILs plus simples à mettre en œuvre et économes en temps, en réactifs et en nombre d'étapes est donc grandement souhaitable car cela contribuerait à la croissance rapide de leur champ d'application et de leur variété structurale.

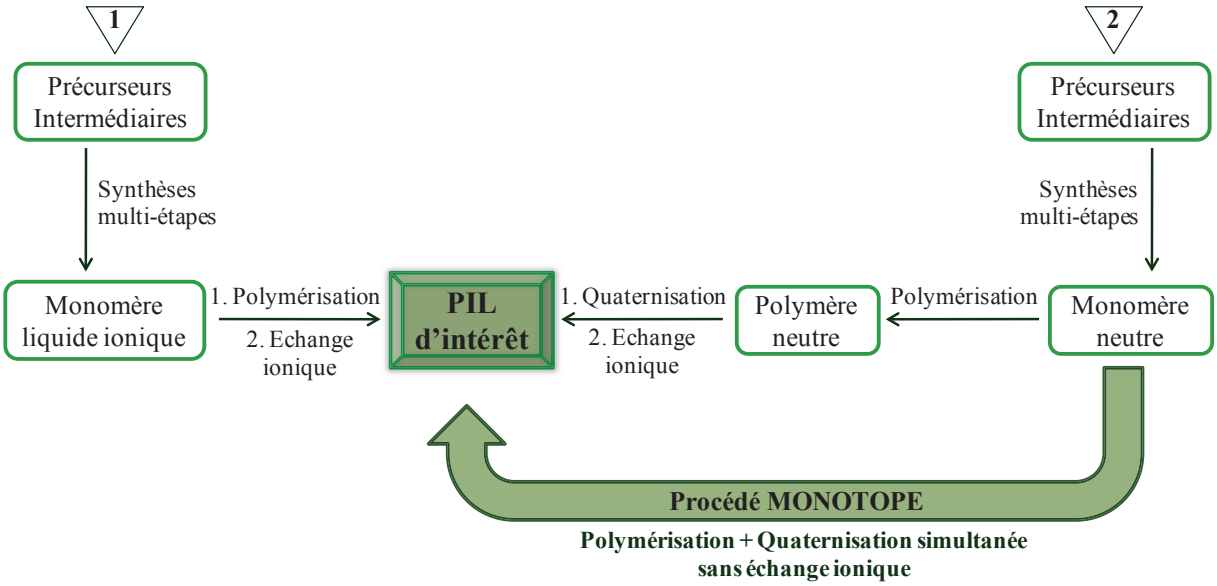


Figure III.1: Comparaison de l'approche monotope et des deux approches principales pour la synthèse d'un PIL d'intérêt.

La première stratégie pour la synthèse de PILs représentée à gauche de la **Figure III.1** implique la polymérisation d'un ILM synthétique qui a été préalablement quaternisé. Dans le cas de la synthèse d'une série d'analogue structuraux, les polymères obtenus par cette voie ont généralement des architectures non comparables ce qui complique l'établissement d'une relation structure-propriétés fiable. De plus cette approche nécessite généralement une étape ultérieure d'échange ionique pour améliorer leurs performances et cibler une application donnée. La deuxième stratégie (à droite de la **Figure III.1**) débute par la synthèse d'un monomère neutre qui est ensuite polymérisé pour donner un polymère neutre commun. Ce-dernier est alors quaternisé puis subit un échange ionique optionnel selon les propriétés et l'application ciblées. Ainsi, si par la suite on veut créer un analogue du PIL d'intérêt résultant avec un substituant R qui varie ou un contre-anion différent par exemple, il est possible d'utiliser le précurseur polymère neutre commun qui conduira à une série d'analogues structuraux possédant des caractéristiques macromoléculaires identiques. Cette voie permet donc d'établir des relations structure-propriétés de manière plus pertinente.

Ces deux voies de synthèse nécessitent donc de mettre en œuvre de manière séquentielle au minimum deux étapes fondamentalement différentes, à savoir la croissance des chaînes et la création des espèces chargées par une réaction de *N*-alkylation (des monomères ou des polymères). Le but de ce chapitre est de développer une nouvelle voie alternative basée sur un procédé monotope (i.e. en une seule étape) afin d'accéder de manière accélérée à des TPILs analogues aux structures possédant les meilleurs propriétés décrites dans le chapitre II. Ceci s'avère possible si l'on met en place la croissance des chaînes et la formation du groupement ionique de manière simultanée comme on le voit sur la dernière approche en bas de la **Figure III.1**. Notons que la préparation de conducteurs ioniques de type ionènes (**Schéma III.1**) pourrait être assimilée à une approche monotope. Cependant ce type de synthèse conduit à des matériaux aux propriétés médiocres (solubilisation difficile, température de fusion élevée et faible conductivité ionique) et nécessite une étape d'échange anionique pour étendre la gamme de ionènes au-delà des contre-ions halogénés.

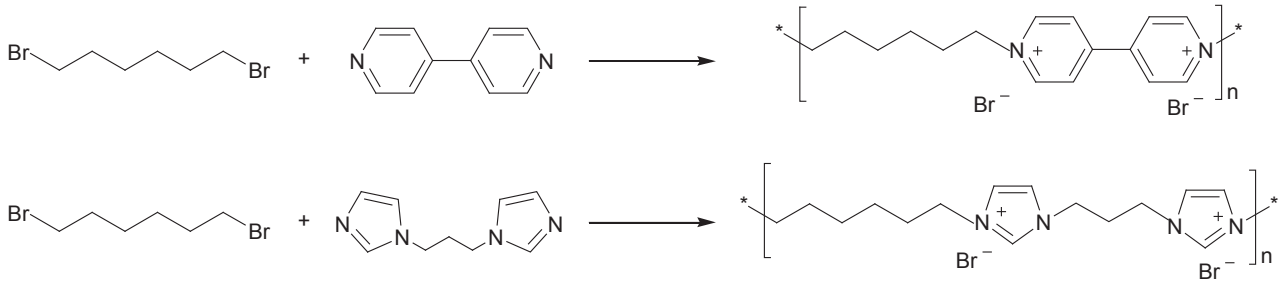


Schéma III.1: Synthèse de ionènes de type bromures de pyridinium et d'imidazolium.

Ce chapitre traite donc de la préparation de TPILs *via* une approche en une seule étape, sans solvant et sans catalyseur permettant ainsi de réduire significativement le temps de réaction et le nombre d'étapes en comparaison d'une voie classique multi-étapes basée sur une réaction de polyaddition par CuAAC. Compte tenu de l'absence de catalyseur de cuivre une telle approche conduit à des mélange de régioisomères 1,2,3-triazoliums 1,3,4- et 1,3,5-disubstitués. Il s'agira donc d'étudier l'impact de la régiochimie des groupements 1,2,3-triazolium sur les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus via cette voie de synthèse originale.

2. Preuve de concept de la synthèse d'un TPIL iodure par voie monotope

Cette première étude d'un TPIL avec espaceur à base TEG et contre-anion iodure a pour but de comparer un TPIL synthétisé en deux étapes, catalysé par le cuivre, au TPIL réalisé en une seule étape sans catalyseur ni sans solvant. L'utilisation du CH_3I très réactif facilite la synthèse et permettra de valider ou non la preuve de concept. Alors que la cycloaddition alcyne-azoture catalysée au cuivre donne sélectivement des 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués, il est connu qu'une cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un azoture et un alcyne activée thermiquement en absence de catalyseur mène à un mélange de régiosisomères 1,2,3-triazole 1,3,4- et 1,3,5-disubstitués. La différence de régiochimie entre les poly(triazoliums) finaux, ainsi que les possibles changements de propriétés qui pourraient en découler (i.e. solubilités T_g, T_{d10}, σ_{DC} notamment) seront étudiés.

Le TPIL **3** (**Schéma III.2**) a été préparé en deux étapes impliquant tout d'abord, la polyaddition par CuAAC du monomère α-azido-ω-alcyne **1** pour conduire au poly(1,2,3-triazole) **2** sélectivement disubstitué en position *N*-1 et *C*-4 étant donné l'utilisation du catalyseur de cuivre.[17] Afin de maximiser le degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) du PT intermédiaire **2** et de diminuer la formation de macrocycles, la polyaddition a été effectuée dans une solution concentrée de CH_2Cl_2 (2 M de monomère) en présence de 1 mol% de $CuIP(OEt)_3$ à 60 °C pendant 67 heures.[18] Le iodure de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) **3** a ensuite été obtenu par *N*-alkylation du PT **2** avec le CH_3I dans le CH_2Cl_2 à 60 °C pendant 48 heures (**Schéma III.2**). Notons que l'on atteint après quelques heures environ 80 % d'avancement de la réaction de *N*-alkylation mais compte-tenu de la gêne stérique et des répulsions électrostatiques, il faut attendre 48 heures pour obtenir une réaction quantitative. Le point d'ébullition peu élevé du CH_3I (T_{eb} ~ 42 °C) limite l'utilisation de hautes températures afin d'accélérer la réaction de *N*-alkylation. Au final l'obtention du TPIL **3** pur a nécessité cinq jours de synthèse et quatre précipitations permettant d'éliminer les oligomères macrocycliques ainsi qu'une extraction liquide/liquide pour éliminer les résidus de catalyseur de cuivre.

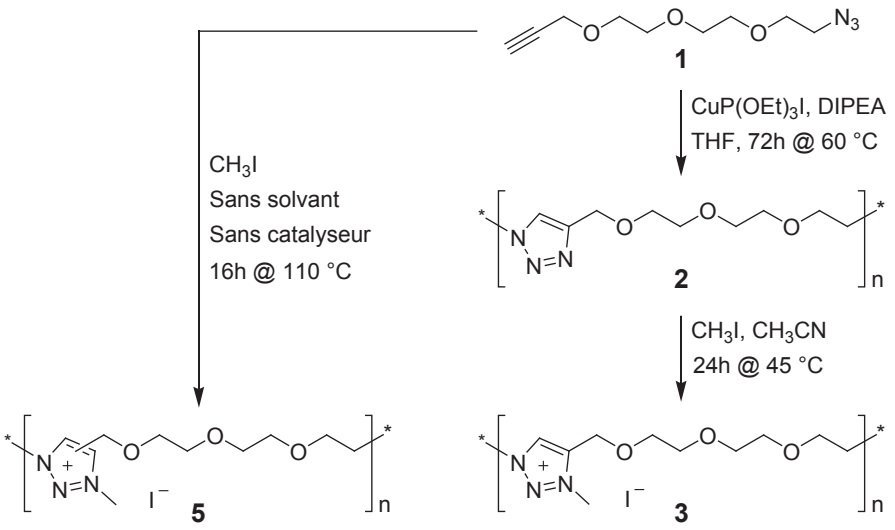


Schéma III.2: Comparaison des procédés monotopes et multi-étapes pour la synthèse de TPILs à contre-anions iodure **3** et **5**.

Afin de réduire le nombre d'étapes de synthèse et de purification et pour étudier la régiochimie du groupement 1,2,3-triazolium, une méthode monotope accélérée permettant de préparer un TPIL analogue au TPIL **3** a été mise en place en s'appuyant sur la polyaddition thermique du monomère **1** par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen. Ce concept s'appuie sur les travaux antérieurs de l'équipe de E. Drockenmuller qui ont démontré que des poly(1,2,3-triazoles) à base de dianhydrohexitols, présentant des T_g et des DP_n comparables à leurs analogues issus d'une polyaddition par CuAAC et en plus une solubilité dans une gamme de solvants plus large, pouvaient être préparés par polyaddition thermique en masse sans catalyseurs, par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen d'un monomère α-azido-ω-alcyne.[23] La tolérance fonctionnelle et la nature robuste de cette polyaddition en masse, aisée et induite thermiquement, permet ainsi de mettre en place une approche monotope dans laquelle la croissance de la chaîne poly(1,2,3-triazole) et la *N*-alkylation *in-situ* du mélange résultant de 1,2,3-triazoles 1,4- et 1,5-disubstitués opèrent de manière concomitante. Ainsi cette approche monotope a été appliquée à la synthèse du TPILs **5** via le chauffage, en absence de solvant et de catalyseur, d'un mélange du monomère **1** jouant le rôle d'extenseur de chaîne et cinq équivalents d'agent quaternisant CH_3I (**Schéma III.2**). Lors de la synthèse, un mélange liquide neutre de départ pratiquement incolore se transforme en un solide visqueux brun foncé qui témoigne de l'obtention d'un conducteur ionique TPIL. Après 16 heures de réaction à 110 °C et deux

précipitations pour éliminer l'excès de CH_3I, seul résidu de cette combinaison des réactions de polyaddition et de *N*-alkylation, le TPILs **5** pur (de couleur brune foncée comparable au TPIL **3**) est obtenu avec un rendement de 77 %. Ceci constitue donc une amélioration significative de la facilité de mise en œuvre, du temps de réaction (16 heures au lieu de 5 fois 24 heures) et du nombre d'étapes (une au lieu de deux) du procédé d'obtention de ce TPIL **5** par rapport à son analogue, le TPIL pur 1,3,4-trisubstitué **3**.

La formation quantitative des unités 1,2,3-triazolium a tout d'abord été confirmée par spectroscopie de résonance magnétique du proton (RMN ^{1}H) (**Figure III.2**), puisque plus aucun signal dans la région du groupement 1,2,3-triazole à environ 8 ppm n'est alors détectable.[15]

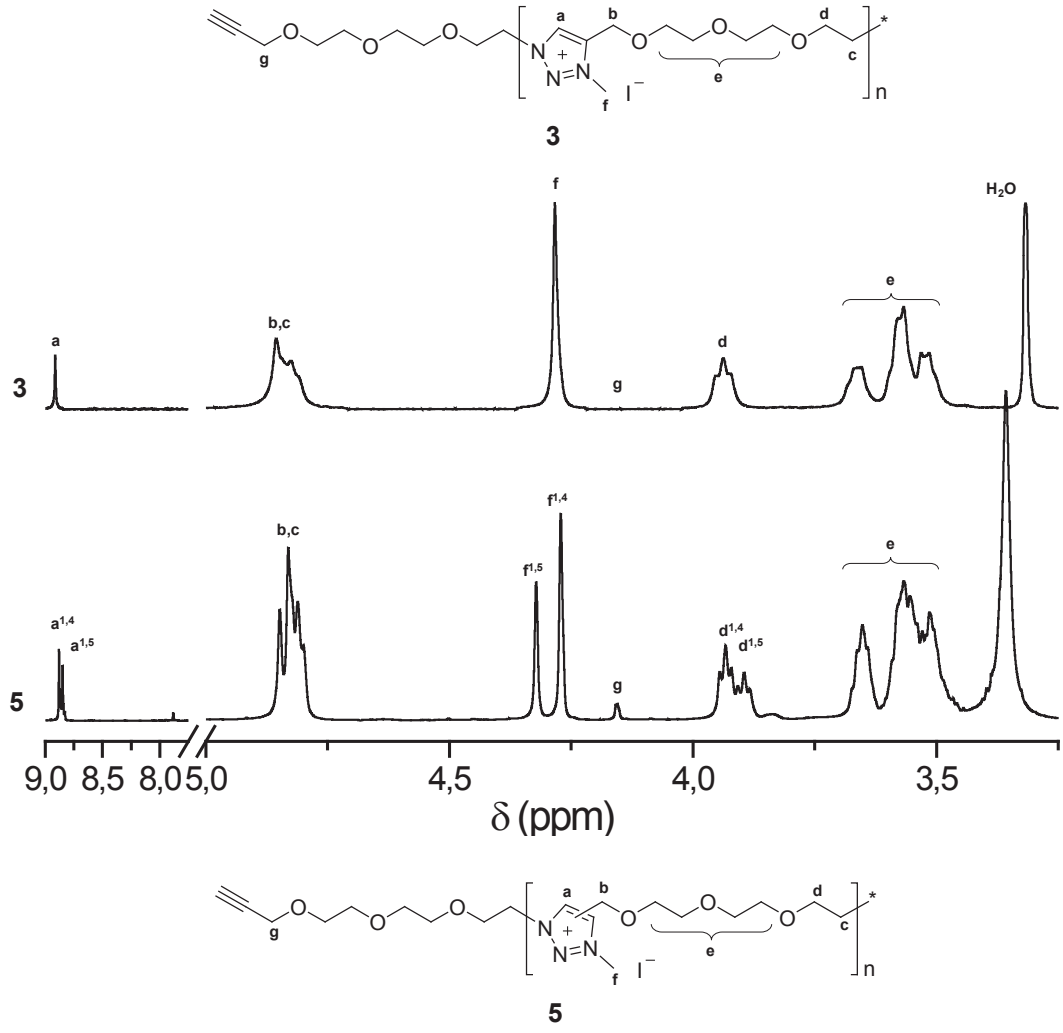


Figure III.2: Spectres RMN ^{1}H (25 °C, DMSO-d_6) des TPILs **3** et **5**.

D'autre part, on remarque que le TPIL **3** issu de la polyaddition par CuAAC présente des pics bien définis pour les protons du cycle 1,2,3-triazolium dans la mesure où ce composé est un pur régioisomère 1,3,4-trisubstitué. En revanche, pour le TPIL **5**, issu de la voie monotope sans catalyseur de cuivre et sans solvant, on repère l'apparition de deux pics séparés pour le signal des protons du 1,2,3-triazolium en position *C*-4 et *C*-5 (à 8,86 et 8,82 ppm respectivement) ainsi que pour ceux du groupe méthyle en position *N*-3 (à 4,31 et 4,26 ppm respectivement) et les protons du méthylène en positions *C*-4 et *C*-5 (à 3,92 et 3,88 ppm). La formation d'un mélange de 59 % de régioisomères ayant des substituants en position *N*-1, *N*-3 et *C*-4 et 41 % de régioisomères ayant des substituants en position *N*-1, *N*-3 et *C*-5 a pu être calculée par RMN ^{1}H. Pour ceci, ce sont les intégrales des pics notés $f^{1,5}$ et $f^{1,4}$ qui ont été utilisé car les pics a et d bien que clairement dédoublés, ne sont pas assez bien séparés pour permettre un calcul précis (**Figure III.2**).

Les valeurs de DP_n des deux analogues TPILs **3** et **5** ont pu être calculées par le ratio des intégrales des signaux caractéristiques de l'unité de répétition à 4,73-4,90 ppm (signaux b et c) qui comptent pour quatre protons de l'unité de répétition, et des bouts de chaîne propargyle à 4,12 ppm (signal g) qui comptent pour deux protons. On calcule un DP_n de 43 correspondant à une masse molaire moyenne en nombre (M_n) d'environ 10 800 g.mol^{-1} pour le TPIL **3**. Pour l'analogue TPIL **5**, issu de la méthode monotope, le DP_n est de 12, ce qui correspond à un M_n d'environ 3 000 g.mol^{-1}. Cette valeur plus faible s'explique par la nature moins orthogonale de la polyaddition induite thermiquement par rapport à celle catalysée au cuivre (I). En effet, cela résulte très probablement de la dégradation thermique indésirable des azotures en bouts de chaîne entraînant une perte de la stoechiométrie initiale entre les fonctions azoture et alcyne du monomère téléchélique de départ **1**. Une optimisation des conditions de réactions (temps, température, ajout de solvant…), qui n'a pu être réalisée par manque de temps, pourrait permettre de réduire cette réaction indésirable et ainsi maximiser le DP_n des TPILs obtenus par la voie monotope.

Nous avons donc pu établir dans cette première partie la preuve de concept de cette nouvelle approche monotope qui permet de gagner en temps de réaction et de purification ainsi qu'en facilité de mise en œuvre. Suite aux relations structure-propriétés que nous avons établies sur les PILs issus de la synthèse multi-étapes par CuAAC, nous savons que les TPILs à contre-anion halogénure ont en général des propriétés moyennes, notamment en matière de conductivité ionique. Il serait désormais nécessaire de pouvoir modifier le contre-anion pour améliorer ces propriétés mais sans passer par une étape d'échange ionique afin de conserver les avantages d'une approche monotope. Ainsi, la section suivante concerne la mise en place d'un procédé monotope analogue permettant de conduire à un TPIL à base TEG et possédant un contre-anion de type TFSI.

3. Extension du concept de synthèse monotope à un TPIL contenant un contre-anion TFSI

Le but de cette extension de concept est de voir s'il est applicable à d'autres natures chimiques de composés notamment un agent alkylant CH_3TFSI et d'améliorer les propriétés des TPILs obtenus par cette voie monotope.

Le TPIL **4** a été préparé en trois étapes. Il est obtenu après métathèse ionique entre le TPIL **1** (qui nécessite deux étapes de synthèse) et le lithium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (LiTFSI) dans l'eau à 40 °C pendant 16 heures (**Schéma III.3**). Ainsi, l'obtention du poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide) **4** sous sa forme purifiée nécessite un total de sept jours de synthèse, de six précipitations ainsi que des étapes d'extractions liquide/liquide et de centrifugation afin d'éliminer les unimères et petits oligomères cycliques ainsi que les résidus de cuivre et de sels de lithium.

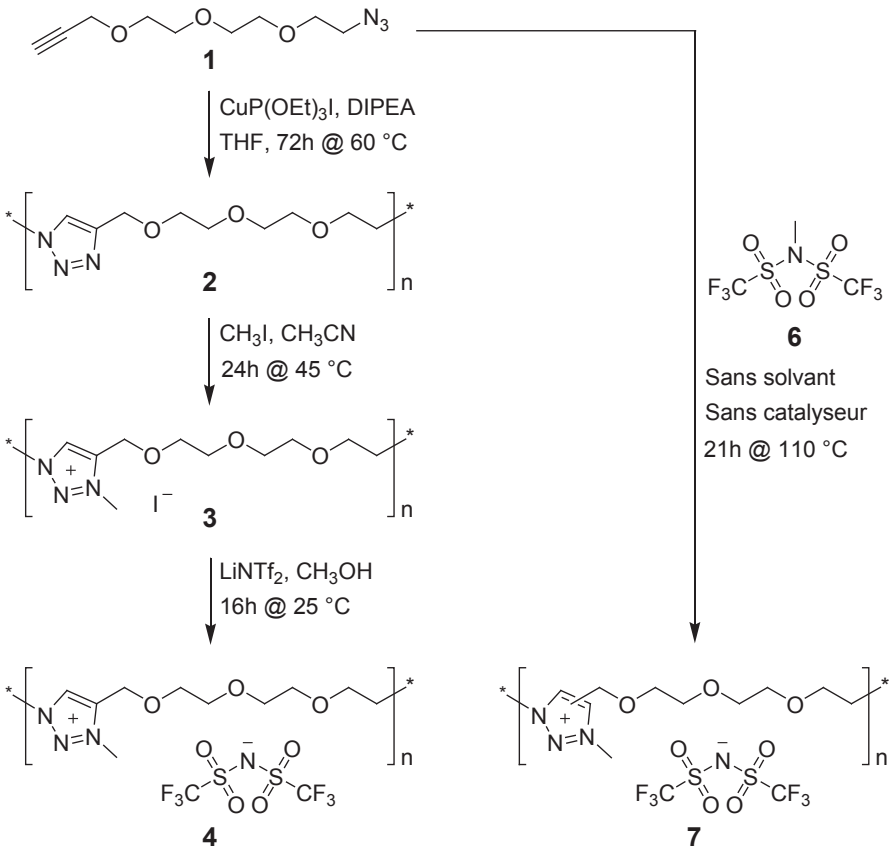


Schéma III.3: Comparaison des procédés monotopes et multi-étapes pour la synthèse de TPILs à contre-anions TFSI **4** et **7**.

De la même manière que pour le TPIL **5**, un analogue du TPIL **4** a été synthétisé *via* une approche monotope sans solvant et sans catalyseur à partir du monomère **1** et de deux équivalents d'agent quaternisant CH_3TFSI **6**. Ce produit commercial est un dérivé extrêmement intéressant puisqu'il a été démontré précédemment que cet agent méthylant s'avère particulièrement efficace pour procéder à la *N*-alkylation d'hétérocycles de type pyridine ou imidazole, permettant ainsi d'obtenir en une seule étape des groupements imidazolium ou pyridinium à contre anion-TFSI en s'affranchissant de la réaction d'échange anionique.[19] C'est ainsi la première application de ce réactif à la quaternisation de dérivés de type 1,2,3-triazole et à l'obtention de polymères conducteurs ioniques. Ainsi, après 21 heures de réaction à 110 °C et deux précipitations pour éliminer l'excès de CH_3TFSI, le TPIL **7** pur est obtenu avec un rendement de 71 % sous la forme d'un solide visqueux brun foncé. Ainsi, on note un gain de 90

heures de réaction et de deux étapes de synthèse si l'on compare la synthèse du TPIL **4** et celle de son analogue non-régioisomérique **7**.

La formation quantitative des unités 1,2,3-triazolium a aussi été confirmée par spectroscopie RMN ^{1}H (**Figure III.3**), puisque plus aucun signal dans la région du groupe 1,2,3-triazole à 8 ppm n'est alors détectable.

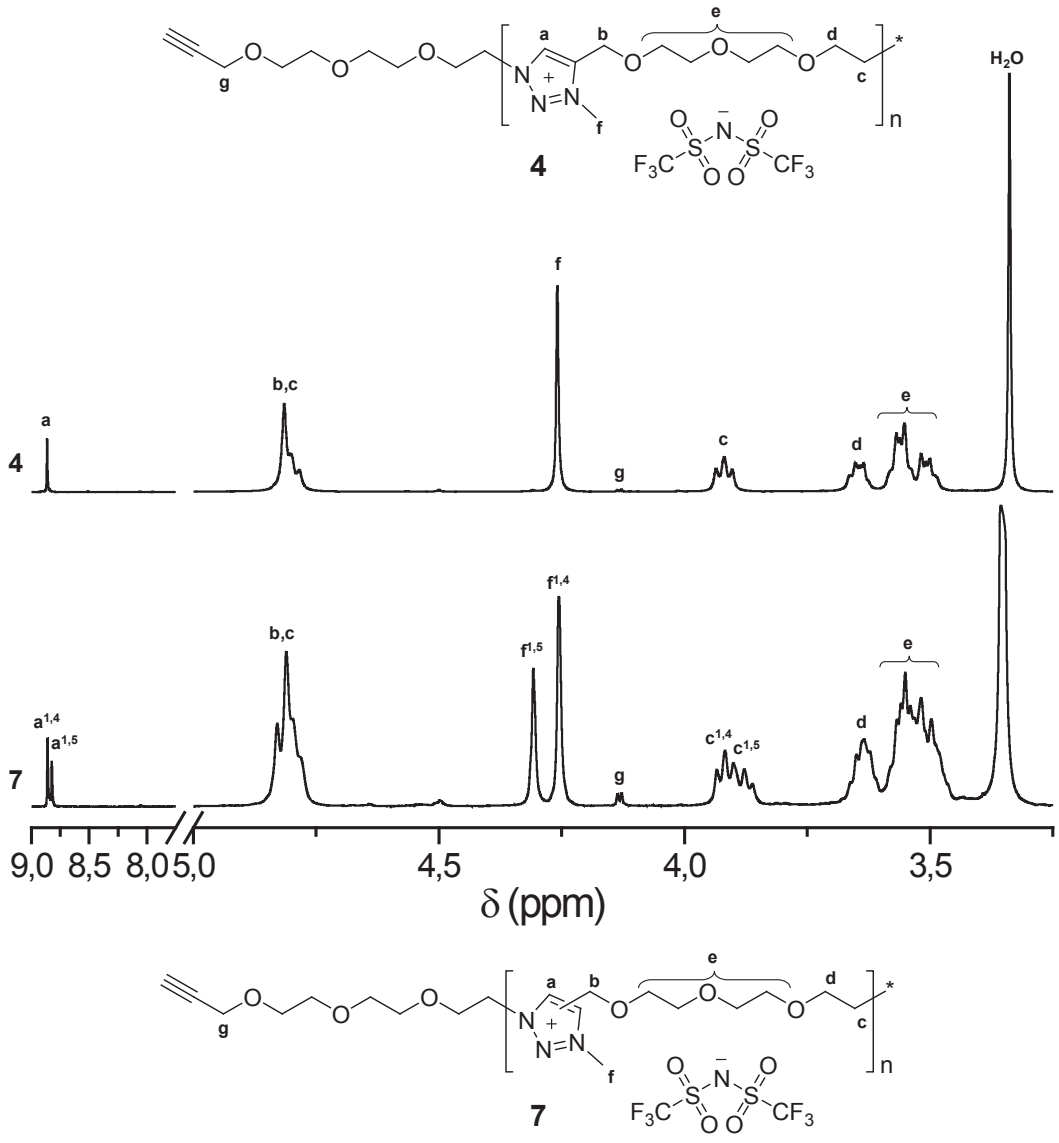


Figure III.3: Spectres RMN ^{1}H (25 °C, DMSO-d_6) des TPILs **4** et **7**.

La formation d'un mélange de 59 % de régioisomères ayant des substituants en position *N*-1, *N*-3 et *C*-4 et 41 % de régioisomères ayant des substituants en position *N*-1, *N*-3 et *C*-5 a pu être calculée par RMN ^{1}H. Pour ceci, ce sont aussi les intégrales des pics notés $f^{1,5}$ et $f^{1,4}$ qui ont été utilisées. Les valeurs de DP_n des deux TPILs analogues **4** et **7** ont pu être calculées par le ratio des intégrales des signaux caractéristiques de l'unité de répétition à 4,73-4,90 ppm (signaux b et c) qui comptent pour quatre protons de l'unité de répétition, et des bouts de chaînes propargyle à 4,12 ppm (signal g) qui comptent pour deux protons. On calcule un DP_n de 43 pour le TPIL **4** (il est en effet issu du TPIL **3** donc la valeur de DP_n est identique). Pour le TPIL analogue **7**, issu de la méthode monotope, le DP_n est de 17, ce qui correspond à un M_n d'environ 4 300 g.mol^{-1}. Ici encore, la valeur plus faible s'explique par une probable dégradation thermique des azotures en bout de chaînes. Notons que si l'on compare les spectres RMN ^{1}H des TPILs **5** et **7**, on note un léger décalage des signaux des protons du groupement 1,2,3-triazolium et de ceux des groupes adjacents à ce-dernier (i.e. protons du CH_3 en position *N*-3, du CH_2 en position *N*-1 et des CH_2 en positions *C*-4 et *C*-5) engendré par la différence de densité électronique des contre-anions (I^- et $TFSI^-$ respectivement).

Les deux procédés monotopes utilisant le CH_3I et le CH_3TFSI comme agents alkylants conduisent de manières efficaces et accélérées à des TPILs à base TEG, possédant un groupement méthyle en position *N*-3 et des contre-anions de types I^- et $TFSI^-$. Bien, que ces TPILs non-régioisomériques possèdent des valeurs de DP_n inférieures à leurs analogues obtenus *via* une polyaddition par CuAAC, une question essentielle à laquelle il est nécessaire de répondre est l'impact de la différence de régiochimie des groupements 1,2,3-triazolium sur les propriétés physico-chimiques de ce nouveau type de conducteur ionique TPIL.

4. Influence de la régiochimie des groupements 1,2,3-triazolium sur les propriétés physico-chimiques des TPILs

Comme observé précédemment pour les poly(1,2,3-triazoles) à base dianhydrohexitols,[20] les TPILs présentant une distribution d'unités 1,2,3-triazolium 1,3,4- et 1,3,5-trisubstituées obtenus par méthode monotope sont solubles dans une bien plus large gamme de solvants que leurs analogues 100 % 1,3,4-trisubstitués obtenus par une synthèse multi-étapes *via* une polyaddition par CuAAC (**Tableau III.1**).

Tableau III.1: Solubilités des TPILs **3**-**5**,**7**.

	H_2O[a]	Heptane	MeOH	EtOAc	Acetone	Et_2O	THF	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CH_3CN	$PhCH_3$	DMF	DMSO
3	+	–	~	–	–	–	–	+	–	+	–	+	+
4	–	–	~	–	+	–	–	–	–	+	–	+	+
5	–	–	~	–	++	–	~	~	–	++	–	++	+
7	–	–	++	++	++	–	+	+	–	+	–	++	+

[a] "++" indique une solubilité à 10 $mg.mL^{-1}$, "+"indique une solubilité à 1 $mg.mL^{-1}$, "~"indique une solubilité partielle à 0.1 $mg.mL^{-1}$, "–" indique une absence de solubilité même à 0.1 $mg.mL^{-1}$.

Cette solubilité plus importante peut en partie être expliquée par les valeurs de DP_n plus faible des TPILs **5** et **7** en comparaison de leurs analogues **3** et **4** présentant un DP_n de deux à trois fois plus élevé. On peut cependant conclure que la régiochimie du groupement 1,2,3-triazolium a une influence positive sur la solubilité des TPILs car la séquence statistique des unités 1,2,3-triazolium 1,3,4- et 1,3,5-trisubstitués provoque une rupture de l'ordre structural au sein des chaînes et donc diminue les interactions inter-chaînes et la tendance de celles-ci à s'agréger en solution. On notera aussi l'importance de l'influence de la nature chimique du contre-anion. En effet, pour les deux voies de synthèse, c'est le TPIL possédant le contre-anion TFSI qui présente une solubilité dans une gamme de solvants la plus large. Par exemple, pour ce qui concerne la voie monotope, le TPIL **7**, en comparaison de son analogue **5** à contre-anion I^- est aussi soluble dans le méthanol, l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofurane (THF) et le dichlorométhane (CH_2Cl_2).

L'effet de la régiochimie des groupements 1,2,3-triazolium sur les propriétés thermiques a ensuite été étudié par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG). Tout d'abord, on peut noter que la T_g des TPILs à contre-anion iodure est globalement plus haute que celle des TPILs à contre-anion TFSI. On note aussi l'influence de la nature chimique du contre-anion qui est beaucoup plus marquée pour les régioisomères purs obtenus par voie catalysée (i.e. différence de T_g de 40 °C entre iodure et TFSI) que pour les mélanges de régiosiomères obtenus par voie monotope (i.e. différence de T_g de 12 °C entre iodure et TFSI) (**Tableau III.2**). Pour un même contre-anion, la différence de T_g obtenue selon les deux méthodes (multi-étapes ou monotope) est beaucoup plus marquée pour l'anion iodure ($T_{g\mathbf{3}}$ = 5 °C et $T_{g\mathbf{5}}$ = –28 °C) que pour l'anion TFSI ($T_{g\mathbf{4}}$ = –35 °C et $T_{g\mathbf{7}}$ = –40 °C). Etant donné les valeurs comparables du DP_n et du ratio d'unités 1,2,3-triazolium 1,3,4- sur 1,3,5-trisubstituées, les diminutions de T_g pour chaque type d'anion ne peuvent être uniquement attribuées aux seules variations du DP_n ou de la flexibilité des chaînes. Ces différences de T_g sont forcément largement impactées par la différence de mobilité et d'interaction des deux contre-anions étudiés.

Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques des TPILs **3**-**5**,**7**.

	Ratio 1,4:1,5[a]	DP_n[a]	T_g[b] [°C]	T_{d10}[c] [°C]
3	100:0	43	5	218
4	100:0	43	–35	340
5	59:41	12	–28	213
7	59:41	17	–40	337

[a] Obtenu par ^{1}H NMR; [b] Obtenu par DSC; [c] Obtenu par ATG.

En ce qui concerne la stabilité thermique, pour un contre-anion donné, il n'y a pas de différence notable de la température de perte de 10 % en masse (T_{d10}) entre un TPIL pur 1,3,4-trisubtitué et un TPIL présentant une distribution statistique d'unités 1,2,3-triazolium 1,3,4- et 1,3,5-trisubstituées (**Tableau III.2** et **Figure III.4**). Il n'y a donc pas d'influence de la régiochimie des groupements 1,2,3-triazolium sur la stabilité thermique des TPILs. On notera cependant que la nature chimique du contre-anion influence la T_{d10} car les TPILs **4** et **7** portant l'anion $TFSI^-$ (T_{d10} = 340 et 337 °C, respectivement) présentent une T_{d10} supérieure d'environ 120 °C par rapport à leurs analogues respectifs possédant des contre-anions iodure **3** et **5** (T_{d10} = 218 et 213 °C, respectivement). On peut donc conclure que la nature chimique du contre-anion a beaucoup plus d'influence que la régiochimie du groupement 1,2,3-triazolium sur les propriétés de stabilités thermiques.

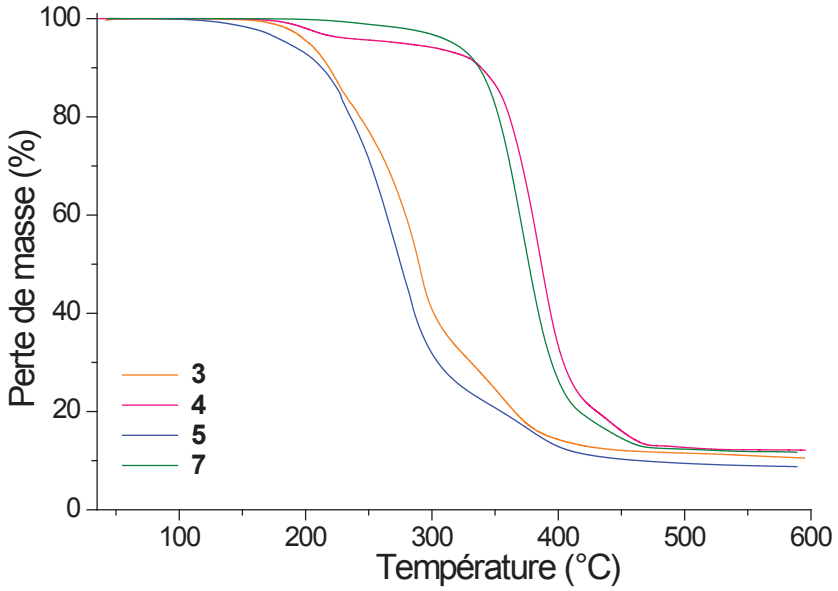


Figure III.4: Thermogrammes ATG des TPILs **3**-**5**,**7**.

5. Influence de la régiochimie des groupements 1,2,3-triazolium sur la conduction ionique des TPILs

La dépendance en température de la conductivité ionique des TPILs **3**-**5**,**7** a été étudiée par spectroscopie d'impédance diélectrique (BDS). Des solutions des TPILs **3**-**5**,**7**, dans l'acétone ou le dichlorométhane selon la solubilité du TPIL, ont été déposées sur une électrode de platine puis évaporées et séchées à 110 °C sous vide pendant 24 heures afin d'éliminer les solvants résiduels et d'éventuelles traces d'eau. Une seconde électrode de platine a ensuite été placée au-dessus du film polymère formé en utilisant des espaceurs de téflon de 200 µm d'épaisseur permettant ainsi de créer une cellule de mesure de configuration parallèle et de distance inter-électrodes contrôlée. Les échantillons ont été recuits à 110 °C pendant environ 4 heures au sein du cryostat du spectromètre diélectrique sous courant d'azote. Durant ce deuxième recuit, la conductivité complexe $\sigma^*(\omega,T) = \sigma'(\omega,T) + i.\sigma''(\omega,T)$ a été mesurée en continu afin de s'assurer que les TPILs étaient stables dans ces conditions (absence de dégradation pendant la mesure) et qu'une valeur constante de conductivité ionique était atteinte avant d'initier la mesure de celle-ci en fonction de la température. Cette procédure permet la préparation d'échantillons parfaitement équilibrés et s'avère essentielle pour obtenir des mesures fiables et reproductibles. Un balayage en fréquence (de 10^{-1} à 10^7 Hz) de la conductivité ionique ($\sigma' = \omega\varepsilon''\varepsilon_0$, où ε_0 est la permittivité du vide et ε'' la perte diélectrique) est effectué à différents isothermes variant de –40 à 110 °C et sous flux constant d'azote.

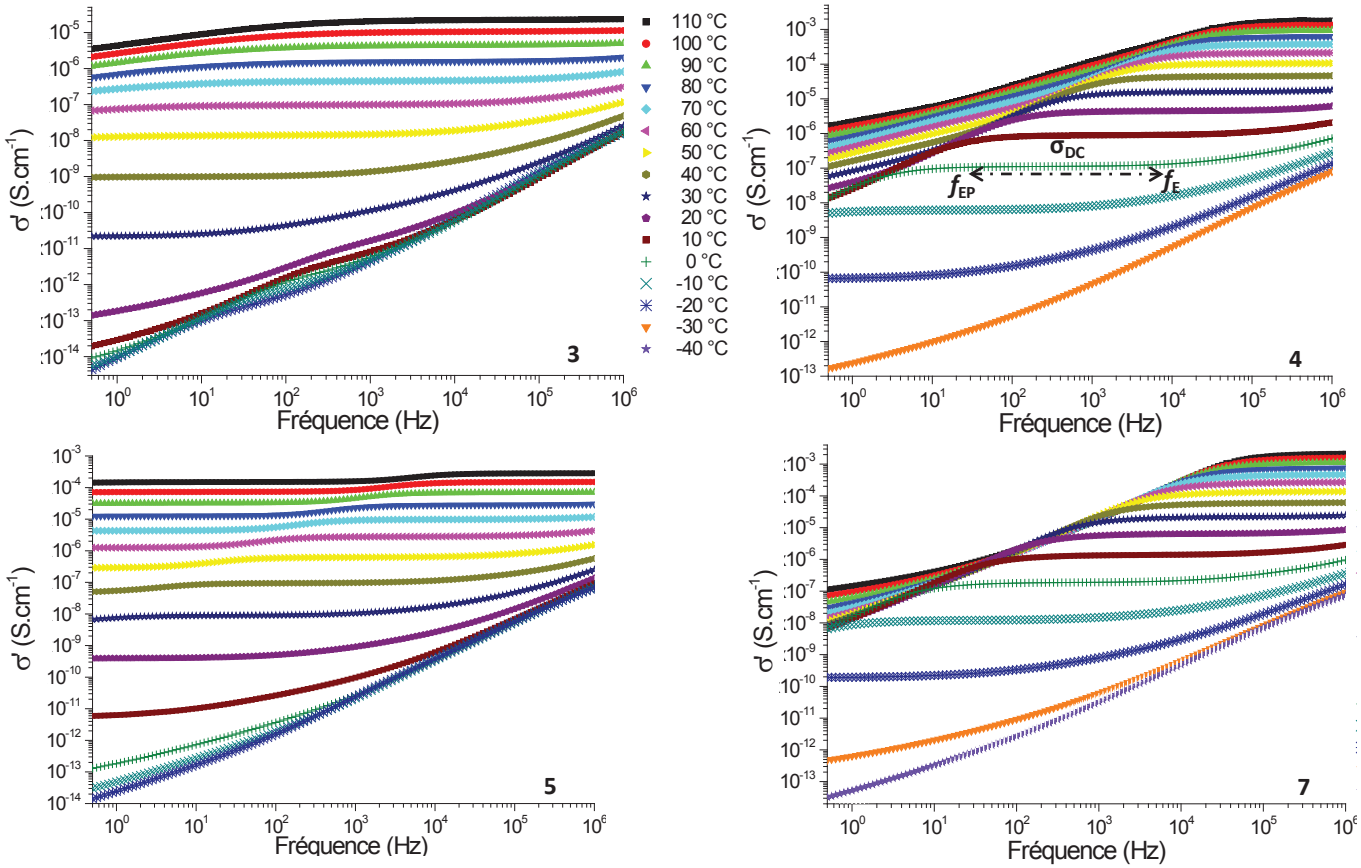


Figure III.5: Conductivité ionique en fonction de la fréquence pour différentes températures des TPILs **3-5**,**7**.

Les spectres de σ' sont caractérisés par trois régimes délimités par des fréquences caractéristiques f_E et f_{EP} qui varient en fonction de la température d'étude comme on peut le voir sur la **Figure III.5**. La fréquence haute, f_E, correspond à la fréquence de saut des charges ioniques : pour des fréquences supérieures à f_E, le temps de mesure devient alors plus court que le temps de saut des porteurs de charges.[21-23] Les espèces ioniques n'ont pas le temps nécessaire pour sauter d'une position à une autre et la réponse diélectrique est dominée par les fluctuations locales des charges ioniques fixes. On mesure alors un courant dit de déplacement.

Lorsque la fréquence du champ électrique appliqué est inférieure à f_E, le comportement diélectrique est gouverné par un phénomène de diffusion longue distance des charges ioniques libres. L'énergie est dissipée par le transport des charges ioniques : on se trouve alors dans une situation similaire à un courant direct, la conductivité ionique atteint alors un plateau σ_{DC} indépendant de la fréquence ($\sigma_{DC} = n.\mu.q$ avec n le nombre de charges par unité de volume, μ la mobilité des charges et q la charge).

Pour des fréquences inférieures à f_{EP}, la conductivité σ' diminue, à cause d'un phénomène de polarisation des électrodes par accumulation des charges ioniques à leur surface.[24]

Le spectre de σ' en fonction de ω réalisé à différentes températures nous permet d'estimer la valeur de T_g d'un échantillon, qui est en général proche de la température pour laquelle on observe la disparition du plateau de σ_{DC} mais aussi de s'assurer de la bonne qualité de l'échantillon reflétée par un plateau de σ_{DC} bien plat et de grande étendue. De plus, de cette courbe on peut déterminer ou extrapoler les valeurs de σ_{DC} pour chaque température. Il est généralement convenu que la conductivité ionique au-dessus de T_g est fortement liée à la mobilité moléculaire du polymère.[21-23] Comme pour la viscosité ou le temps de relaxation d'un polymère, la conductivité ionique ne dépend pas de la température selon une loi Arrhénienne, mais selon une loi de Volger-Fulcher-Tammann (VFT)[25,26] décrite par l'équation (1) ci-dessous:

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

où σ_{∞} est la conductivité ionique limite aux hautes températures, B est un paramètre d'ajustement lié à l'énergie d'activation de la conduction ionique et T_0 la température de Vogel. Le plus souvent, on peut s'attendre à une corrélation entre T_0 et T_g ($T_g - T_0 \sim 50$ K). Cependant, selon la structure moléculaire du polymère, plusieurs relaxations moléculaires indépendantes peuvent exister et cette corrélation n'est alors plus valable.[27] Expérimentalement, on mesure des valeurs de $T_g - T_0$ allant de 10 à 60 K. Les valeurs obtenues pour les différents paramètres d'ajustement (**Tableau III.3**) sont structure-dépendantes et sont voisines de celles obtenues pour d'autres types de PILs à bases imidazolium, phosphonium ou 1,2,3-triazolium.[28]

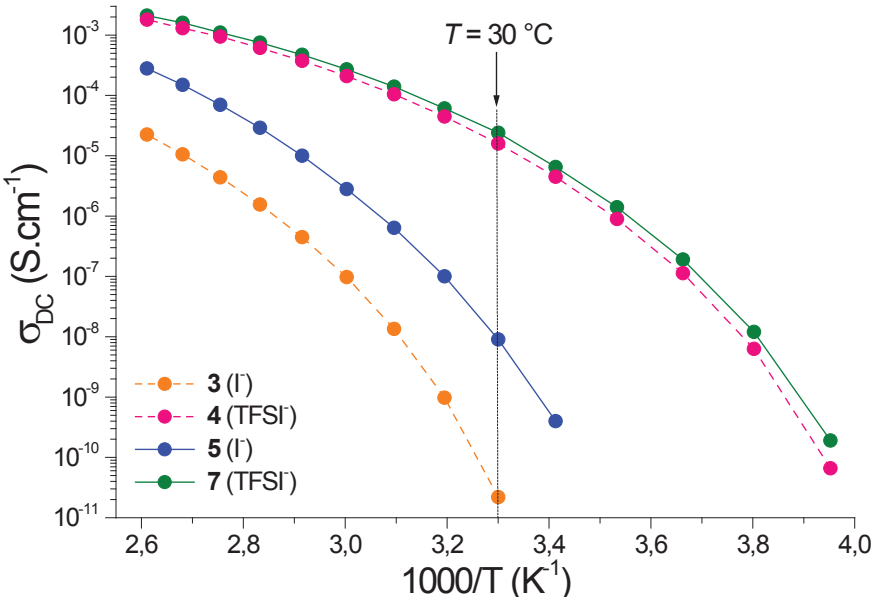


Figure III.6: Conductivité en courant direct en fonction de l'inverse de la température des TPILs **3-5**,**7**. Les lignes sont issues de la modélisation des données expérimentales par une loi VFT.

Tableau III.3: Conductivité ionique et paramètres de modélisation VFT des TPILs **3-5**,**7**.

	Ratio [a] 1,4:1,5	σ_{DC} [b] à 30 °C [S.cm^{-1}]	σ_{∞} [c] [S.cm^{-1}]	B [c] [K]	T_0 [c] [K]	$T_g - T_0$ [K]
3	100:0	$2,2 \times 10^{-11}$	0,29	1279	248	30
4	100:0	$1,6 \times 10^{-5}$	0,27	850	214	24
5	59:41	$9,0 \times 10^{-9}$	1,88	1304	235	10
7	59:41	$2,5 \times 10^{-5}$	0,27	817	214	19

[a] Obtenu par RMN ^{1}H, [b] Obtenu par BDS; [c] Obtenu par la modélisation VFT des valeurs expérimentales de BDS en utilisant l'équation 1.

On s'aperçoit tout d'abord que les TPILs **4** et **7** possédant le même contre-anion TFSI mais obtenus selon des voies de synthèse différentes présentent des conductivités ioniques très similaires, dont la différence est dans l'intervalle d'erreur des mesures. Cette erreur expérimentale peut par exemple provenir de variations de la surface de contact réelle avec les électrodes ou d'une épaisseur d'échantillon légèrement différente entre les deux mesures. Ceci est aussi en adéquation avec leurs valeurs de T_g comparables (–35 et –40 °C respectivement) et des valeurs de T_0 identiques. Leur valeur de conductivité ionique à 30 °C et dans des conditions

anhydres est particulièrement élevée ($\sigma_{DC} > 10^{-5}$ S.cm^{-1}) par rapport aux PILs reportés jusqu'à présent et s'approche des valeurs les plus élevées de σ_{DC} obtenues pour les TPILs à chaînes pendante (**Schéma II.13**, page 60). Il est donc important de noter que les gains de temps et de facilité de mise en œuvre permis par la synthèse monotope du TPIL **7** par rapport à son analogue pur régioisomère **4** ne sont pas contrebalancés par une diminution des propriétés de conduction ionique du matériau. Ainsi, dans le cas de l'anion TFSI, la régiochimie des groupements 1,2,3-triazolium a un effet négligeable sur les valeurs de T_g et de conductivité ionique.

En ce qui concerne la série de TPILs à contre-anion iodure **3** et **5**, on observe une augmentation de plus de deux ordres de grandeur de σ_{DC} à 30 °C du TPIL **5** par rapport au TPIL **3**. Cette augmentation est probablement corrélée à la différence de T_g de 33 °C entre les deux TPILs et par conséquent d'une mobilité accrue des porteurs de charge. L'impact seul de la différence de DP_n ne saurait expliquer une telle différence de T_g et de σ_{DC}. Cela étant, le caractère de l'interaction entre cations et anions est fortement lié à la délocalisation des charges, la liaison ionique est donc considérablement plus coordinante dans le cas 1,2,3-triazolium et iodure que dans le cas 1,2,3-triazolium et TFSI. Il se peut, dans une moindre mesure, que la délocalisation de charges dans le cation 1,2,3-triazolium soit sensiblement différente dans le cas des régioisomères 1,3,4- et 1,3,5-trisubstitués.

6. Conclusions

L'approche monotope sans solvant et sans catalyseur décrite dans cette partie a permis la préparation de TPILs porteurs de contre-anions iodure ou TFSI, avec une mise en œuvre facilitée ainsi qu'un nombre d'étapes de synthèse et un temps de réaction réduits par rapport à l'approche multi-étapes (polyaddition par CuAAC, *N*-alkylation et échange ionique dans le cas du TFSI) utilisée précédemment. Il est important de souligner que ces modifications dans le procédé de synthèse n'ont que peu d'impact sur les performances des matériaux résultants, notamment pour les dérivés à base TFSI qui sont parmi les meilleurs conducteurs ioniques reportés jusqu'à présent. Ceci a permis de conclure que la régiochimie du groupement 1,2,3-triazolium a un impact négligeable sur la dégradation thermique, la transition vitreuse et les propriétés de conduction ionique des TPILs présentant un anion délocalisé de type TFSI. On observe cependant une influence non-négligeable de la régiochimie dans le cas d'un anion iodure compte-tenu essentiellement de la séparation moindre des paires de charges. Cependant, même avec une augmentation d'un facteur 400 ($\sigma_{DC\mathbf{3}} = 2{,}2 \times 10^{-11}$ S.cm^{-1} et $\sigma_{DC\mathbf{5}} = 9{,}0 \times 10^{-9}$ S.cm^{-1}) les propriétés de conduction ionique du TPIL **5** restent relativement médiocres compte-tenu du fait que le TPIL **3** figure parmi les TPILs les moins bons conducteurs ioniques mesurés jusqu'à présent par l'équipe de E. Drockenmuller.

Ainsi, cette méthode monotope simple et compétitive devrait permettre d'élargir le champ d'applications des matériaux TPILs *via* son utilisation avec d'autres combinaisons de structures chimiques et méthodes de polymérisation. Dans la section suivante, nous nous attacherons donc à étendre ce concept de synthèse accélérée à d'autres types de structures chimiques de monomère (monomères α-azido-ω-alcyne à base C_6, C_{11} ou DEG au lieu de TEG) et du contre-anion résultant (TFSI, sulfonate et phosphate). Cette variation structurale additionnelle devrait permettre de confirmer et d'approfondir les relations structure-propriétés établies au sein de cette première section.

B. Variations structurales des TPILs obtenus par synthèse accélérée monotope

1. Introduction

Dans un effort d'accélération et d'extension à grande échelle de la synthèse des TPILs, nous avons démontré dans la partie précédente la mise en place d'une combinaison efficace de la polyaddition thermique par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen de monomères α-azido-ω-alcyne avec la *N*-alkylation *in-situ* des poly(1,2,3-triazoles) non-régioisomères résultants en utilisant le CH_3I ou le CH_3TFSI comme agents alkylants. Cette nouvelle approche générale de synthèse monotope est extrêmement avantageuse car elle ne nécessite ni solvant, ni catalyseur et ni métathèse ionique ce qui facilite grandement les étapes purification. De plus, son nombre d'étapes est réduit et son temps de synthèse est accéléré. Les TPILs résultants présentent une séquence statistique d'unités 1,2,3-triazolium 1,3,4- et 1,3,5-trisubstituées mais maintiennent cependant des propriétés thermiques et de conduction ionique comparables à leurs homologues régiospécifiques 1,3,4-trisubstitués obtenus via une polyaddition par CuAAC. Ceci est d'autant plus vérifié que la séparation des charges induite par la délocalisation électronique du contre-anion est forte. De plus, la réaction de *N*-alkylation directe utilisant des agents méthylants hautement réactifs est plus rapide et plus efficace que la voie classique impliquant une méthylation avec le CH_3I puis une métathèse ionique.[13-15,29-32] Dans la section qui suit, une gamme encore plus large de TPILs va être synthétisée en utilisant cette méthode monotope originale. Nous nous attacherons à étudier l'influence de la polarité du squelette polymère étant donné que l'on utilisera des monomères α-azido-ω-alcyne à base C_6, C_{11}, DEG et TEG. L'influence de la structure chimique du contre-anion sera aussi étudiée car d'autres agents alkylants commerciaux en plus du CH_3TFSI, inspirés des anions classiquement rencontrés dans la littérature (diméthylphosphate (DMP) et méthylsulfonate (MSF)) seront testés. Notons enfin que ces agents alkylants doivent impérativement être sous forme liquide (pour permettre la miscibilité avec le monomère) et conduire à l'introduction d'un groupe méthyle en position *N*-3. Ceci sur la base des relations structures-propriétés établies préalablement pour les TPILs.

2. Synthèse de TPILs à contre-anion TFSI et espaceur à base C_6 ou DEG

Le but de la synthèse de ces deux nouveaux TPILs ayant des espaceurs de chaîne principale diéthylène glycol (DEG) ou C_6 plus courts que leur analogue TEG ou C_{11} respectivement est la diminution de la longueur de l'espaceur pour augmenter la fraction massique de la paire d'ions et évaluer si la conductivité ionique est de fait augmentée.

Les monomères **10** et **11** ont été obtenus avec des rendements de 59 et 63 %, respectivement par réaction d'alkylation entre le bromure de propargyle et les alcools fonctionnalisés azoture **8** et **9**, respectivement (**Schéma III.4**).

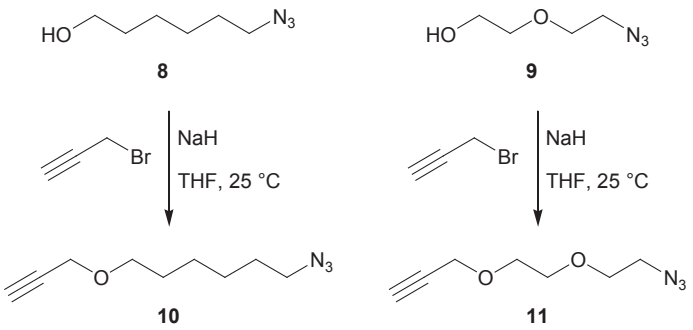


Schéma III.4: Synthèse des monomères α-azido-ω-alcyne **10** et **11**.

Les TPILs **12** et **13** ont été synthétisés par voie monotope sans catalyseur et sans solvant par polyaddition thermique des monomères **10** et **11** et *N*-alkylation concomitante du mélange de régioisomères de poly(1,2,3-triazoles) 1,4- et 1,5-disubstitués résultants par l'agent alkylant CH_3TFSI **6** (**Schéma III.5**).

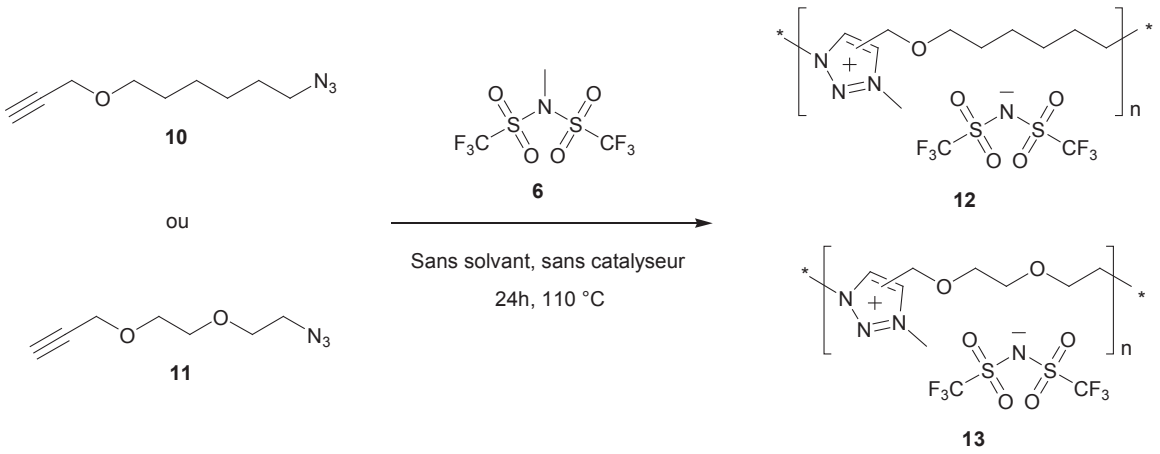


Schéma III.5: Synthèse des TPILs **12** et **13**.

La formation quantitative des unités 1,2,3-triazolium a aussi été confirmée par spectroscopie RMN ^{1}H (**Figure III.7**), plus aucun signal dans la région du groupement 1,2,3-triazole à 8 ppm n'étant alors détectable.

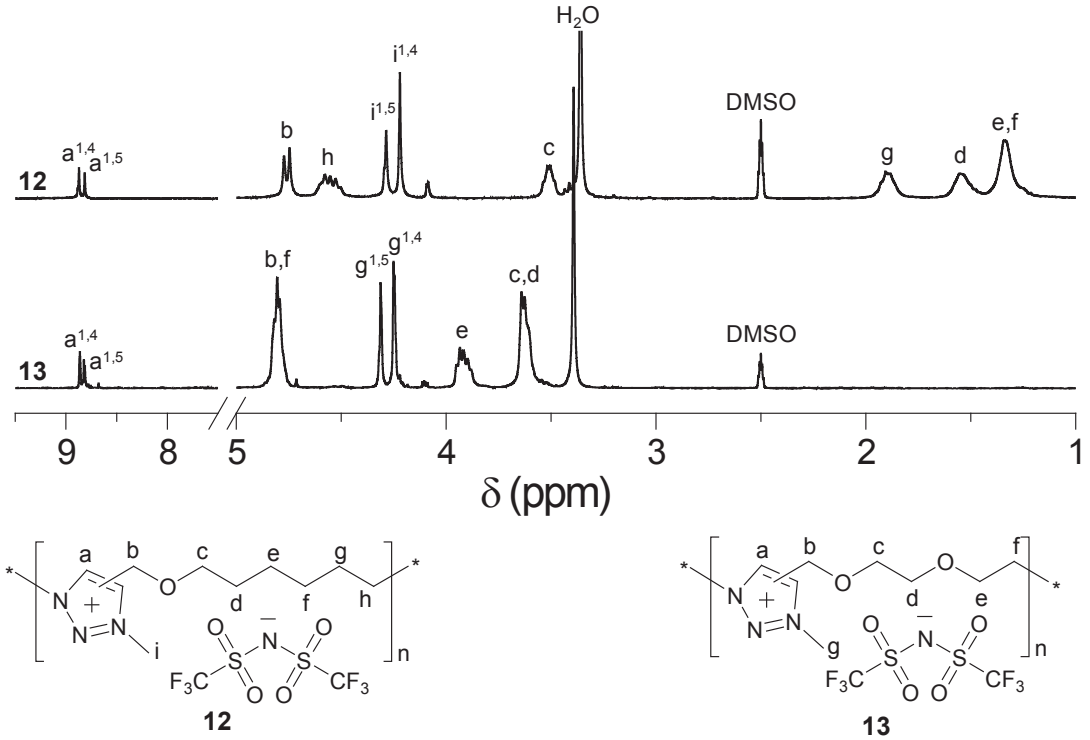


Figure III.7: Spectres RMN ^{1}H (25 °C, DMSO-d_6) des TPILs **4** et **7**.

Les TPILs **12** et **13** étant issus de la voie monotope sans catalyseur au cuivre et sans solvant, sont constitués d'un mélange de régioisomères 1,2,3-triazoliums 1,3,4- et 1,3,5-trisubstitués. On repère donc bien l'apparition de deux pics séparés pour les signaux des protons des groupements 1,2,3-triazolium en positions *C*-4 et *C*-5 (signaux $a^{1,4}$ et $a^{1,5}$ à 8,87 et 8,82 et 8,86 et 8,82 ppm, pour **12** et **13** respectivement) ainsi que pour ceux du groupement méthyle issu de l'agent quaternisant en position *N*-3 (signaux $i^{1,5}$ et $i^{1,4}$ à 4,29 et 4,22 ppm et signaux $g^{1,5}$ et $g^{1,4}$ 4,31 et 4,25 ppm, pour **12** et **13** respectivement). L'intégrale de ces pics a permis de calculer la proportion de groupements 1,2,3-triazolium 1,3,4-trisubstitués qui est égale à 56 mol% pour le TPIL **12** et à 58 mol% pour le TPIL **13**. Les autres signaux sont légèrement plus larges mais non dédoublés donc moins impactés par la régiochimie du groupement 1,2,3-triazolium. Comme effectué dans la partie précédente, les valeurs de DP_n des deux TPILs **12** et **13** ont pu être calculées par le ratio des intégrales des signaux caractéristiques de l'unité de répétition et de celui des bouts de chaînes propargyle à environ 4,1 ppm. On calcule un DP_n de 7 correspondant à une masse molaire moyenne en nombre (M_n) d'environ 3 500 $g.mol^{-1}$ pour le TPIL **12** et un DP_n de 19 correspondant à une masse molaire moyenne en nombre (M_n) d'environ 9 300 $g.mol^{-1}$ pour le TPIL **13**. On notera que le DP_n du TPIL **13** à base DEG est comparable à celui trouvé pour son analogue à base TEG **7** (DP_n = 19 et 17 pour **13** et **7**, respectivement). En revanche le DP_n du TPIL à base C_6 **12** est très faible (DP_n = 7). Ceci est probablement relié à la rigidité élevée de ce composé (son analogue regiochimiquement pur n'a pas pu être synthétisé en raison de la gélification physique du milieu réactionnel). Une autre explication pourrait être reliée à la décomposition thermique plus importante des fonctions azoture du monomère α-azido-ω-alcyne à base C_6, ce qui provoquerait un écart à la stœchiométrie plus important entre fonctions azoture et alcyne et limiterait le DP_n du TPIL résultant.

Les paramètres macromoléculaires des TPILs **12** et **13** ont aussi été mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC, **Figure III.8**). Un éluant à base d'une solution contenant 0,01 M de LiTFSI dans le DMF a été utilisé afin d'écranter les interactions ioniques entre les chaînes polymères.[33]

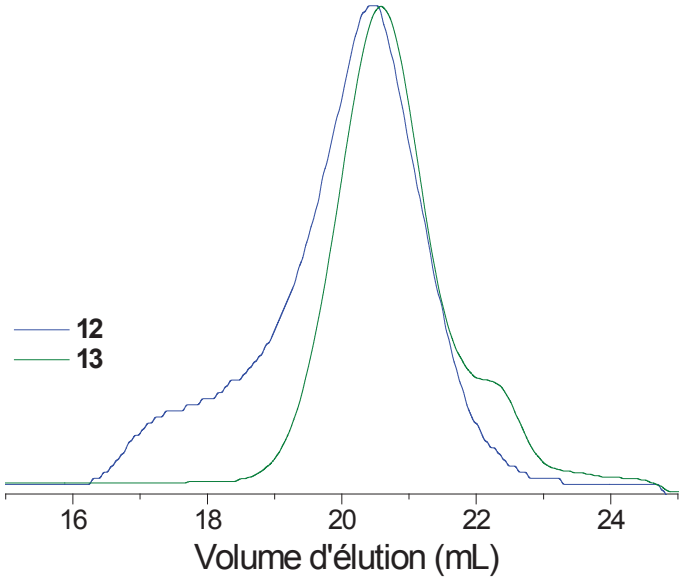


Figure III.8: Chromatogrammes SEC (50 °C, éluant DMF + 0,01 M LiTFSI) des TPILs **12** et **13**.

Les valeurs mesurées en utilisant des étalons de polystyrène (PS) donnent un aperçu réaliste de la dispersité (*Đ*), celle-ci étant plus élevée pour le TPIL à base C_6 que pour celui à base DEG (**Tableau III.4**). Les valeurs de M_n sont quant à elles beaucoup plus importantes que celles mesurées par RMN, et semblent largement surestimées compte tenu de la faible solubilité de ces TPILs. Enfin, compte tenu d'une différence considérable de structure entre les PILs et les étalons PS, la fiabilité des valeurs de M_n est faible. La SEC de ce type de PIL nous renseigne donc, dans le meilleur des cas, essentiellement sur la dispersité des échantillons synthétisés. Il est d'ailleurs important de noter l'épaulement aux grandes masses du TPIL à base C_6 qui traduit une fois encore la faible solubilité et la tendance à l'agrégation de ce type de matériau qui possède un espaceur de faible taille.

Tableau III.4: Propriétés macromoléculaires et thermiques des TPILs **12** et **13**.

	DP_n^{RMN}	M_n^{RMN} [kDa]	M_n^{SEC} [kDa]	$Đ^a$	T_g^b [°C]	T_{d10}^c [°C]
12	7	3,5	106	3,1	–33	337
13	19	9,3	44	1,7	–38	350

[a] Obtenu par SEC; [b] Obtenu par DSC; [c] Obtenu par ATG.

Les TPILs **12** et **13** possédant respectivement un espaceur de chaîne C_6 hydrophobe ou DEG hydrophile et un même contre-anion TFSI, présentent des différences quant à leurs solubilités (**Tableau III.5**), le TPIL **13** étant soluble dans davantage de solvants que le TPIL **12**. La structure chimique de l'espaceur a en effet une influence sur la solubilité des TPILs car on remarque que le TPIL à base DEG est plus soluble que son analogue à base C_6 dans l'acétone, l'acétonitrile, le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Le TPIL **13** est aussi soluble dans le THF contrairement au TPIL **12**. Enfin, les TPILs **12** et **13** sont insolubles dans l'eau, l'heptane, l'acétate d'éthyle, l'éther de pétrole, les solvants chlorés et le toluène.

Tableau III.5: Solubilités des TPILs **12** et **13**.

	H_2O[a]	Heptane	MeOH	EtOAc	Acetone	Et_2O	THF	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CH_3CN	$PhCH_3$	DMF	DMSO
12	–	–	+	–	+	–	–	–	–	+	–	+	+
13	–	–	+	–	++	–	+	–	–	++	–	++	++

[a] "++" indique une solubilité à 10 mg.mL^{-1}, "+"indique une solubilité à 1 mg.mL^{-1}, "~"indique une solubilité partielle à 0.1 mg.mL^{-1}, "–" indique une absence de solubilité même à 0.1 mg.mL^{-1}.

La température de transition vitreuse déterminée par DSC (**Tableau III.4**) n'est pas impactée par la structure chimique de l'espaceur car les TPILs **12** et **13** ont des T_g similaires (T_g = –33 et –38 °C). Pour la stabilité thermique (**Figure III.9** et **Tableau III.4**), on remarque une légère influence de la structure chimique de l'espaceur étant donné que la température de perte de 10 % en masse (T_{d10}) du TPIL à base C_6 **12** est plus faible que celle de son analogue à base DEG **13** (T_{d10} = 337 et 350 °C, respectivement).

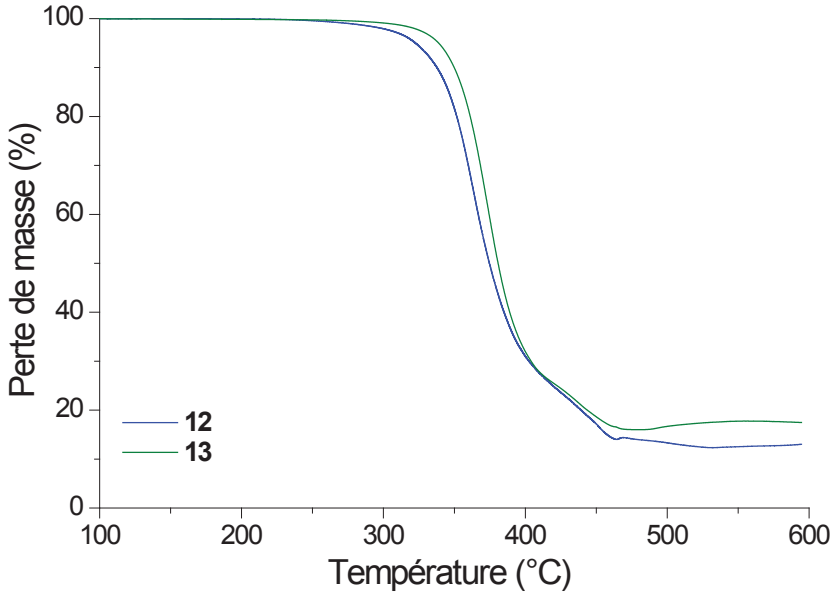


Figure III.9: Thermogrammes ATG des TPILs **12** et **13**.

Les propriétés de conduction ionique des TPILs **12** et **13** ayant le même contre-anion TFSI mais des espaceurs de structures chimiques différentes ont été mesurées par BDS selon le même protocole que dans la partie précédente (**Figure III.10**).

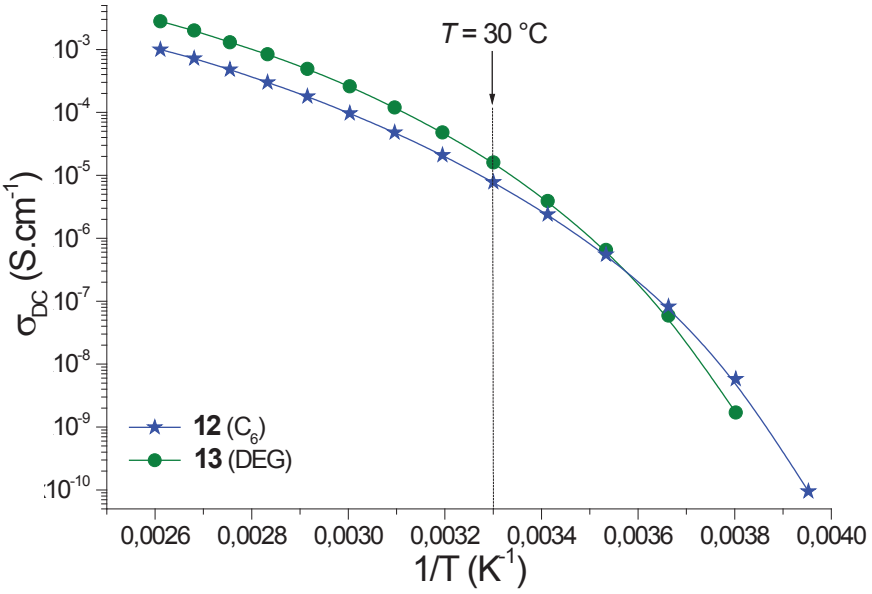


Figure III.10: Conductivité en courant direct en fonction de l'inverse de la température des TPILs **12** et **13**. Les lignes sont issues de la modélisation des données expérimentales par une loi VFT.

On remarque que la conductivité ionique à 30 °C et dans des conditions anhydres (**Tableau III.6**) du TPIL à base DEG **13** est environ deux fois supérieure à celle du TPIL à base C_6 **12** ($\sigma_{DC\mathbf{13}} = 1{,}1 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1} et $\sigma_{DC\mathbf{12}} = 5{,}2 \times 10^{-6}$ S.cm^{-1}). Ceci peut s'expliquer par le fait que le TPIL à base C_6 a une T_g sensiblement plus haute. On notera aussi que le TPIL à base DEG **13** a une σ_{DC} environ deux fois inférieure à celle de son homologue à base TEG **7** ($\sigma_{DC\mathbf{13}} = 1{,}1 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1} et $\sigma_{DC7} = 2{,}5 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1}). L'augmentation de la fraction volumique de porteurs de charge visée *via* la diminution de la taille de l'espaceur n'a pas contrebalancé l'augmentation de la rigidité du fait de l'espacement faible entre les groupements 1,2,3-triazolium et donc l'augmentation des interactions inter-chaînes entraînant une diminution de la conductivité ionique. Il aurait été possible d'anticiper le peu d'effet du faible changement massique entre les deux espaceurs (les proportions massiques des espèces chargées sont de 78 et 71% pour les TPILS **13** et **7**, respectivement). De plus, ce faible effet qui pourrait conduire à une valeur de conductivité ionique proportionnellement incrémentée est probablement contrebalancé par l'effet plus important de l'augmentation de la rigidité des chaînes et des interactions inter-chaînes qui devrait participer à la diminution observée de σ_{DC} entre les TPILs **13** et **7**.

Tableau III.6: Conductivité ionique et paramètres de modélisation VFT des TPILs **12** et **13**.

	σ_{DC}[a] à 30 °C [S.cm^{-1}]	σ_{∞}[b] [S.cm^{-1}]	B[b] [K]	T_0[b] [K]	$T_g - T_0$ [K]
12	$5{,}2 \times 10^{-6}$	0,45	1100	202	38
13	$1{,}1 \times 10^{-5}$	0,44	827	220	15

[a] Obtenu par BDS; [b] Obtenu par la modélisation VFT des valeurs expérimentales de BDS en utilisant l'équation 1.

On peut donc en conclure que la diminution de la taille de l'espaceur entre groupements 1,2,3-triazolium n'entraîne ni une amélioration de la solubilité ni une augmentation la σ_{DC} des TPILs. Enfin, à taille comparable, un espaceur de structure chimique à base éthylène glycol permet d'obtenir de meilleures valeurs de σ_{DC} qu'un espaceur aliphatique.

3. Synthèse monotope de TPILs possédant des contre-anions de types TFSI, phosphate et sulfonate

3.1 Synthèse monotope de TPILs possédant un espaceur *n*-undécanoyle

Afin de varier efficacement les paramètres structuraux des TPILs ciblés, le monomère aliphatique α-azido-ω-alcyne à base C_{11} **14** a été polymérisé par cycloaddition thermique 1,3-dipolaire de Huisgen de type AB + AB en présence de 5 équivalents de trois agents quaternisants différents (i.e. le *N*-méthyl bis(trifluorométhylsulfonyl)imide **6**, le phosphate de triméthyle **15**, et leméthanesulfonate de méthyle **16**, **Schéma III.6**). Ces agents quaternisants avaient été précédemment utilisés pour la synthèse multi-étapes de liquides ioniques ammonium,[34] imidazolium,[35-37] et phosphonium,[38] non halogénés par *N*-alkylation des hétérocycles neutres correspondants. Comme pour la section précédente, ces synthèses ont été effectuées en masse sans ajout de catalyseur ni de solvant.

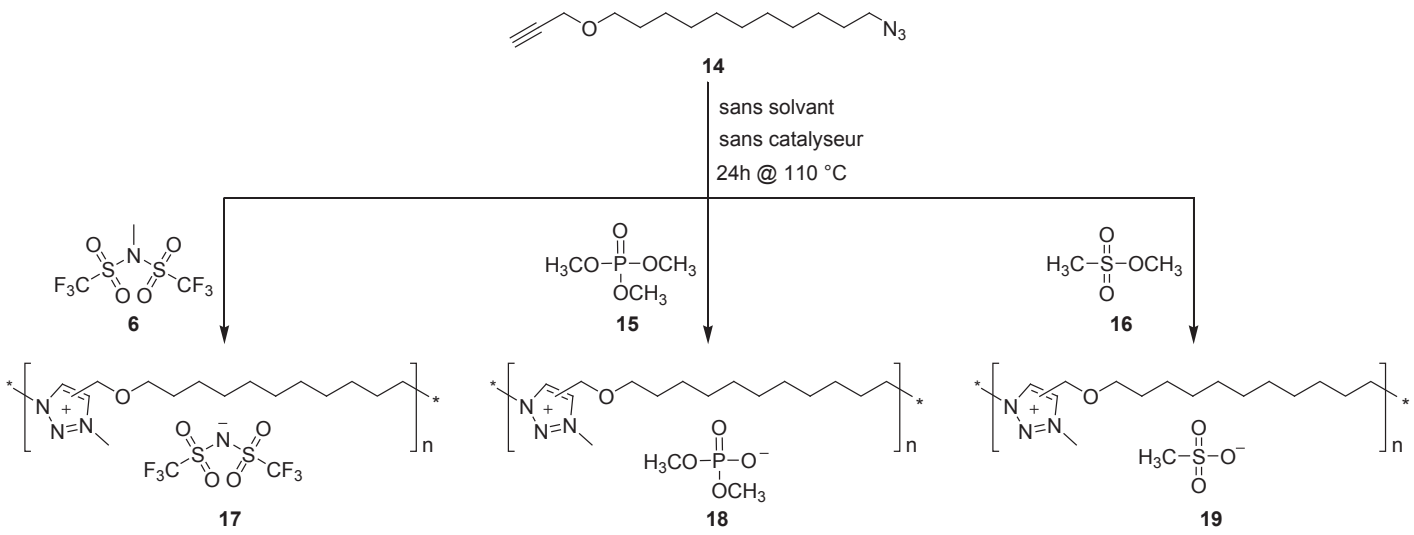


Schéma III.6: Synthèse monotope sans solvant ni catalyseur des TPILs **17-19**.

Ces combinaisons moléculaires ont permis d'aboutir à une série de TPILs hydrophobes **17**-**19** comportant une séquence statistique d'unités 1,2,3-triazolium 1,3,4- et 1,3,5-trisubstituées et les contre-anions TFSI, DMP ou MSF. Les réactions de polyaddition et de *N*-alkylation *in-situ* ont été réalisées en masse à 110 °C pendant 24 heures. Les TPILS résultants **17**-**19** ont été obtenus sous forme de liquides visqueux orange foncé avec des rendements de 77, 63 et 72 %, respectivement, après plusieurs précipitations dans l'éther diéthylique suivies d'un séchage sous vide.

Pour ces trois TPILs, la formation quantitative des unités 1,2,3-triazolium a été confirmée par spectroscopie RMN ^{1}H (**Figure III.11**) car plus aucun signal dans la région du groupe 1,2,3-triazole vers 8 ppm n'est détectable. On remarque encore deux pics distincts pour les protons des groupements 1,2,3-triazolium 1,3,4- et 1,3,5-trisubstitués (e.g. signaux $a^{1,4}$ et $a^{1,5}$ à 8,87 et 8,82 ppm pour **17**) ainsi que pour les deux substituants méthyle en position *N*-3 du mélange de régioisomères (i.e. signaux $n^{1,5}$ et $n^{1,4}$ à 4,28 et 4,22 ppm pour **17**). Les intégrales de ces pics ont permis de calculer la fraction de groupements 1,2,3-triazolium 1,3,4-trisubstitués qui varie de 55 à 60 mol%. On notera que cette régiosélectivité reste similaire dans tous nos échantillons ainsi que dans la littérature.[20] Le ratio invariant entre cycles 1,3,4- et 1,3,5-trisubstitués doit correspondre à des séquences statistiques optimales dues à la réactivité et l'encombrement stérique de chacun des deux types de régioisomères. En revanche, l'impact de la régiochimie du groupement 1,2,3-triazolium sur les déplacements chimiques et la multiplicité des pics n'est plus visible pour les protons des groupements qui ne sont pas directement liés au cycle 1,2,3-triazolium.

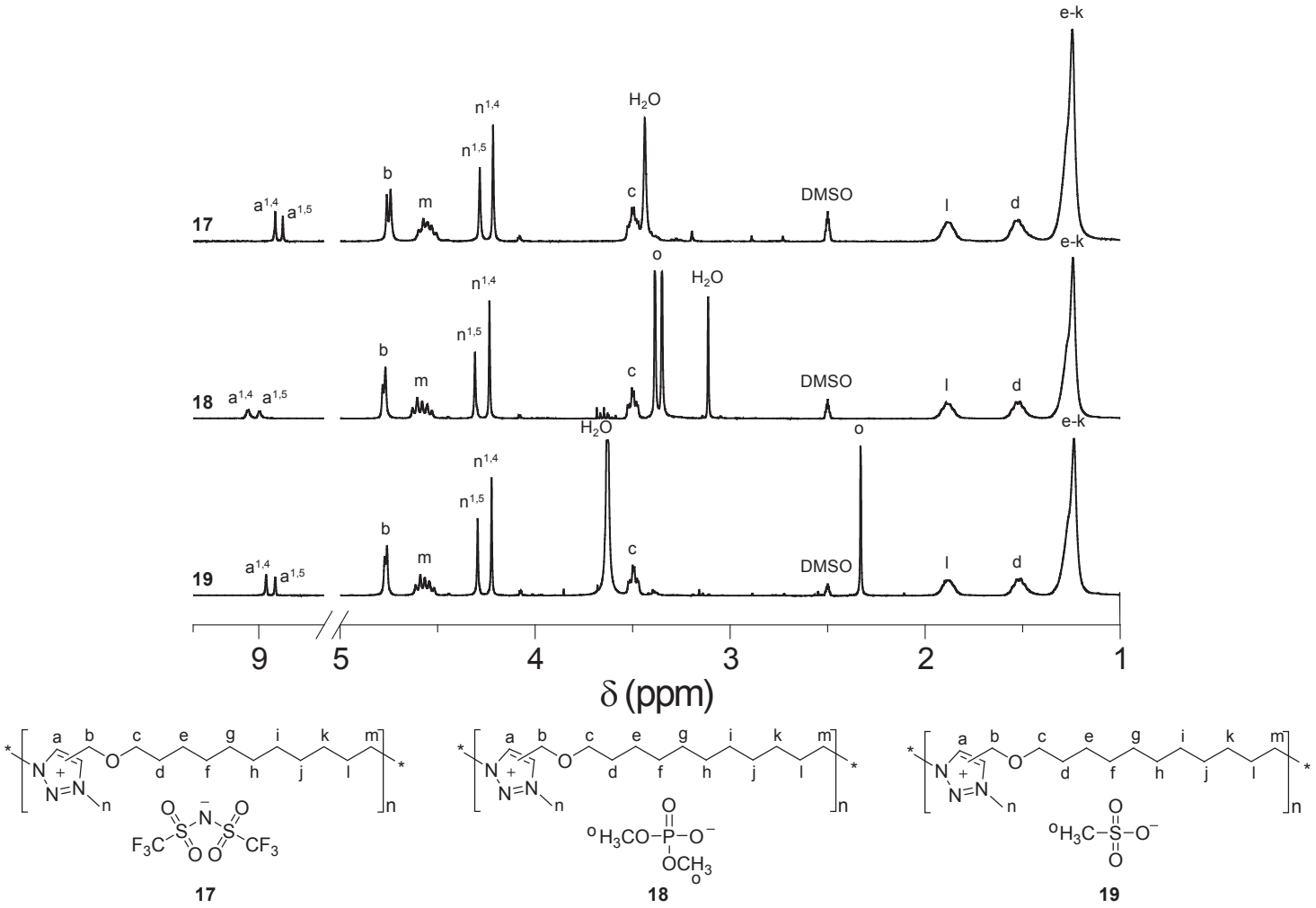


Figure III.11: Spectres RMN ^{1}H (25 °C, DMSO-d_6) des TPILs **17-19**.

Si l'on compare plus en détails ces trois spectres RMN ^{1}H, on remarque que les pics caractéristiques des substituants directement liés au groupement 1,2,3-triazolium (signaux b, m et n) ainsi que ceux de l'espaceur (signaux c-l) ont des déplacements chimiques comparables pour les trois TPILs. En revanche ce n'est pas le cas les pics des protons des groupements 1,2,3-triazolium puisque les signaux $a^{1,4}$ et $a^{1,5}$ du TPIL **18** sont plus déblindés que ceux des TPILs **17** et **19**. Enfin, les signaux des protons des groupements méthyle des contre-anions des TPILs **18** et **19** ont des déplacements chimiques différents (o_{DMP} à 3,39 et 3,35 ppm et o_{MSF} à 2,33 ppm).

3.2 Synthèse monotope de TPILs possédant un espaceur TEG

Afin de poursuivre la variation des paramètres structuraux des TPILs obtenus par un procédé monotope, une série additionnelle a été synthétisée par polyaddition par cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen du monomère α-azido-ω-alcyne à base TEG **1** en présence de 5 équivalents des trois agents quaternisants étudiés dans la section précédente (i.e. le *N*-méthyl bis(trifluorométhylsulfonyl)imide **6**, le phosphate de triméthyle **15**, et le méthanesulfonate de méthyle **16**, **Schéma III.7**).

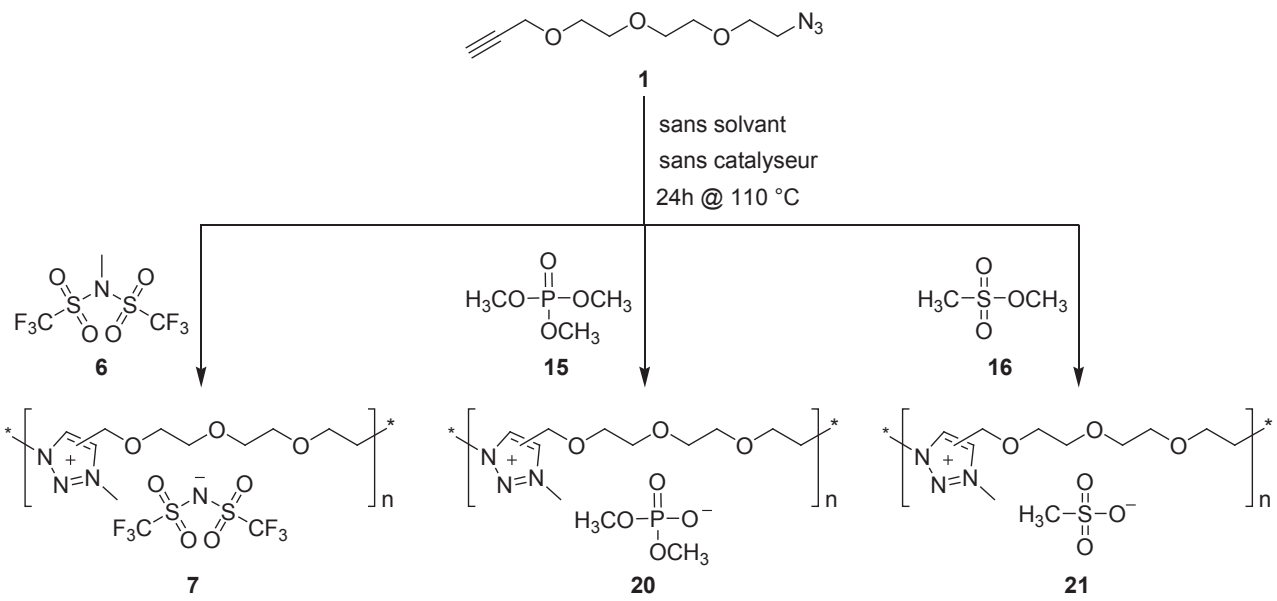


Schéma III.7: Synthèse monotope sans solvant ni catalyseur des TPILs **7**, **21** et **22**.

Ces différentes combinaisons moléculaires ont permis d'aboutir à une série de TPILs hydrophiles **7**, **20** et **21** à base TEG comportant une séquence statistique d'unités 1,2,3-triazolium 1,3,4- et 1,3,5-trisubstituées et des contre-anions de types TFSI, DMP ou MSF. Notons que le TPIL **7** à contre-anion TFSI avait déjà été synthétisé dans la section A.3 mais qu'il sera encore discuté dans cette section afin d'établir des comparaisons à partir de séries structurales homogènes possédant soit un espaceur en C_{11} soit un espaceur de type TEG.

En s'appuyant sur les résultats des sections précédentes, les réactions de polyaddition et de *N*-alkylation *in-situ* ont été réalisées en masse à 110 °C pendant 24 heures. Les TPILs résultants **7**, **20** et **21** ont été obtenus sous forme de liquides visqueux orange foncé avec des rendements de 71, 31 et 54 %, respectivement, après plusieurs précipitations dans l'éther diéthylique suivies d'un séchage sous vide. On peut donc voir que les conditions de précipitations qui étaient jusqu'à présent efficaces donnent maintenant des rendements faibles pour la combinaison espaceur TEG et contre-anion DMP ou MSF. Ces conditions, bien qu'optimisables, n'ont pas été modifiées au cours de cette thèse.

Sur la RMN ^{1}H (**Figure III.12**) on voit encore qu'il n'y a plus aucun signal dans la région du groupement 1,2,3-triazole vers 8 ppm ce qui indique, pour ces trois TPILs, une formation quantitative des unités 1,2,3-triazolium. On remarque encore deux pics distincts pour les protons des groupements 1,2,3-triazolium 1,3,4- et 1,3,5-trisubstitués (i.e. signaux $a^{1,4}$ et $a^{1,5}$ à 8,95 et 8,92 ppm pour **21**) ainsi que pour les deux substituants méthyle en position *N*-3 du mélange de régioisomères (e.g. signaux $n^{1,5}$ et $n^{1,4}$ à 4,33 et 4,27 ppm pour **21**). L'intégrale de ces pics a permis de calculer la fraction de 1,2,3-triazolium 1,3,4-trisubstitués qui varie aussi de 55 à 60 mol%. On note aussi que l'impact de la régiochimie du groupement 1,2,3-triazolium n'est plus visible pour les protons qui ne sont pas directement liés au cycle 1,2,3-triazolium et même dans le cas des protons du triazolium lui-même (signal a non dédoublé et toujours déblindé par rapport aux signaux a des TPILs **7** et **21**) pour le TPIL **20**. Enfin, on remarque aussi que les signaux des protons des contre-anions des TPILs **20** et **21** ont des déplacements chimiques différents (j_{DMP} à 3,31 et 3,27 ppm et o_{MSF} à 2,32 ppm). Une fois encore, les pics des protons des groupements 1,2,3-triazolium sont impactés par la nature chimique du contre anion puisque les signaux $a^{1,4}$ et $a^{1,5}$ du TPIL **20** sont plus déblindés que ceux des TPILs **7** et **21**. De plus, bien que convenablement soluble, l'ensemble des signaux du TPIL **20** sont relativement mal définis.

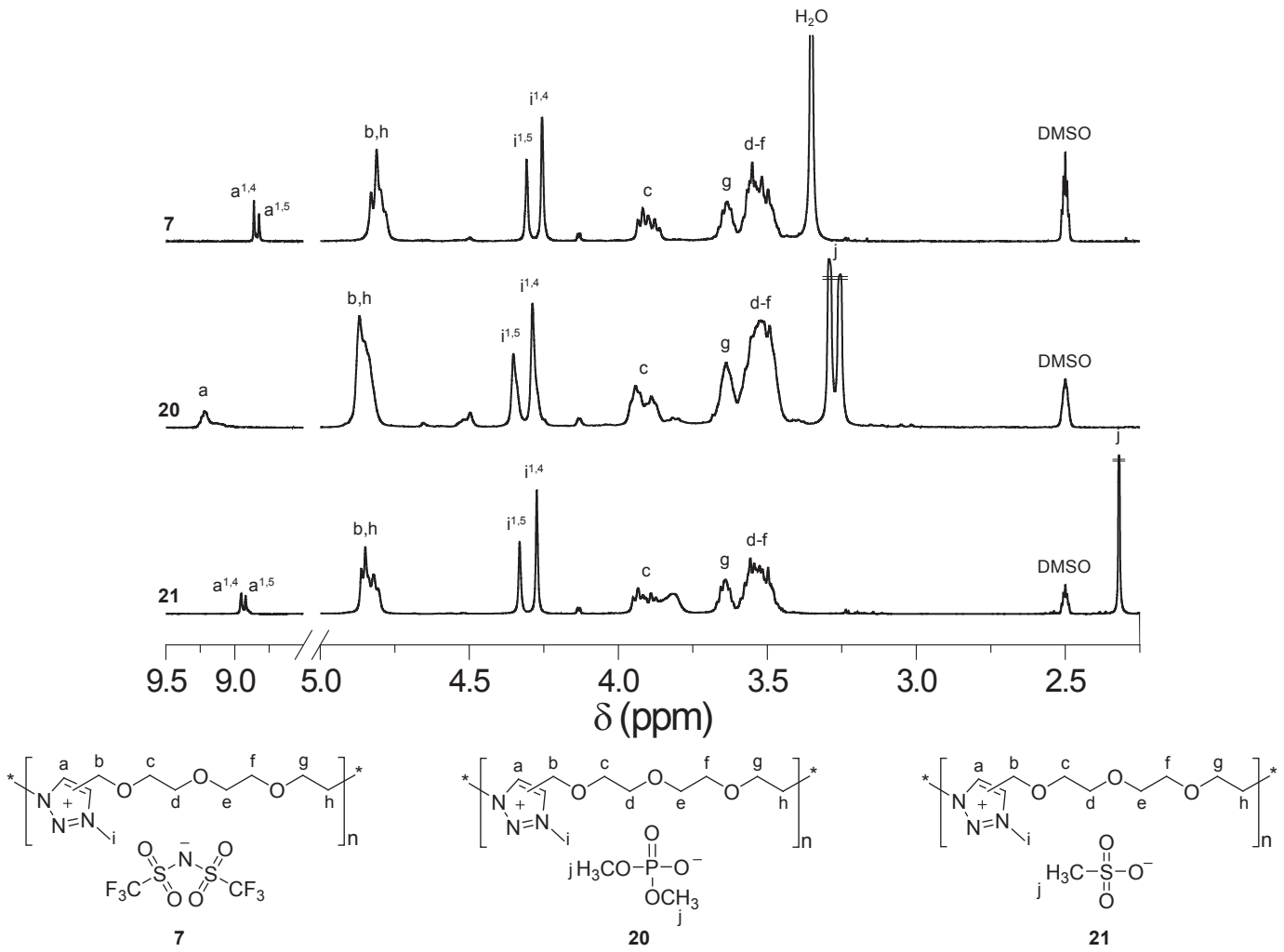


Figure III.12: Spectres RMN ^{1}H (25 °C, DMSO-d_6) des TPILs **7**, **20** et **21**.

La différence principale qui ressort de l'étude des six spectres de RMN ^{1}H est le déblindage significatif du signal du proton du 1,2,3-triazolium pour les TPILs **18** et **20** comportant le contre-anion phosphate. Mis à part l'apparition des signaux correspondants aux protons du ou des groupes méthyle du contre anion, les déplacements chimiques des groupes éloignés du groupement 1,2,3-triazolium ne sont pas impactés par la nature de l'anion.

Les valeurs de DP_n des TPILs **7**, **20** et **21** ont été calculées par comparaison de l'intégrale d'un des signaux caractéristiques de l'unité de répétition avec celle du signal des bouts de chaînes propargyle à 4,1 ppm environ. Si l'on tient compte de l'erreur expérimentale inhérente à la spectroscopie de RMN ^{1}H lors de l'analyse des bouts de chaînes polymères et en gardant à

l'esprit l'impact de la dispersité, les valeurs de DP_n calculées sont relativement homogènes étant donné qu'elles varient de 14 à 25 (**Tableau III.7**) et cela de manière indépendante vis-à-vis de la structure chimique du monomère et du contre-anion. Ainsi, on peut calculer des valeurs de M_n qui varient de 4 800 à 9 800 g.mol^{-1} ce qui est encore une fois comparable aux valeurs reportées pour les poly(1,2,3-triazoles) et les TPILs obtenus selon une approche monotope sans solvant et sans catalyseur.[23,39]

3.3 Comparaison des propriétés structurales et physico-chimiques des TPILs comportant un contre-anion TFSI, phosphate ou sulfonate obtenus par synthèse monotope

Les paramètres macromoléculaires des TPILs **7**,**17**-**21** ont été étudiés par SEC en utilisant le DMF avec un ajout de LiTFSI à 0,01 M comme éluant et des étalons de PS pour la calibration (**Figure III.13**).[33]

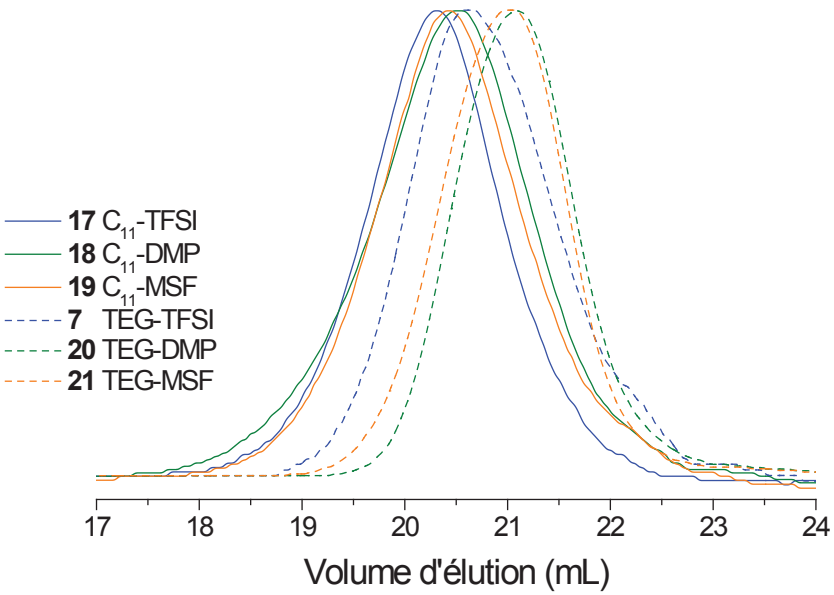


Figure III.13: Courbes SEC (50 °C, DMF 0,01 M LiTFSI) des TPILs **7**,**17**-**21**.

L'écart important entre les masses molaires mesurées par SEC (M_{nSEC} = 40-136 kDa) et celles mesurées par RMN ^{1}H (M_{nRMN} = 5-10 kDa) (**Tableau III.7**) provient probablement de la différence de conformation des chaînes de TPILs dans le DMF/LiTFSI. Ces dernières doivent être plus étendues que les chaînes de PS (ceci dû aux répulsions électrostatiques entre entités chargées) et donc conduire à des rayons hydrodynamiques significativement différents. Les valeurs de dispersité varient de 1,3 à 1,7 ce qui est relativement faible pour un procédé de polymérisation par étapes. Ceci peut s'expliquer par un fractionnement des chaînes polymères au cours des étapes successives de précipitation. Cette hypothèse est corroborée par la SEC car on voit que ce sont les TPILs **20** et **21** qui ont les rendements de précipitation les plus faibles qui présentent aussi les dispersités les plus faibles.

Tableau III.7: Propriétés macromoléculaires des TPILs **7**,**17-21**.

	Espaceur	Contre-anion	DP_n[a]	M_n^{NMR} [kDa]	M_n^{SEC} [kDa]	$Đ$[b]	T_g[c] [°C]	T_{d10}[d] [°C]
17	C_{11}	TFSI	17	9,3	136	1,5	–42	349
18	C_{11}	DMP	25	9,8	61,9	1,7	–60	214
19	C_{11}	MSF	18	6,5	105	1,7	–40	275
7	TEG	TFSI	18	9,1	87,4	1,5	–40	337
20	TEG	DMP	14	4,9	39,6	1,3	–42	220
21	TEG	MSF	15	4,8	46,1	1,3	–34	282

[a] Obtenu par RMN ^{1}H; [b] Obtenu par SEC, [c] Obtenu par DSC, [d] Obtenu par ATG.

En ce qui concerne les solubilités, on peut tout d'abord noter que ces six TPILs sont solubles dans le méthanol, l'acétonitrile, le DMF et le DMSO et sont insolubles dans l'heptane, l'éther diéthylique et le toluène (**Tableau III.8**). Pour les autres solvants, la solubilité des TPILs **7**,**17-21** est relativement structure-dépendante. En générale, les TPILs **17-19** à base C_{11} sont plus solubles que les TPILs **7**,**20** et **21** à base TEG. La différence majeure réside dans le fait que contrairement aux PILs de référence à contre-anion TFSI **17** et **7**, les PILs à contre-anion phosphate ou sulfonate **18**, **19**, **20** et **21** sont solubles dans l'eau ce qui est relativement étonnant pour les deux TPILs à base C_{11} **18** et **19**. Ainsi, dans ce cas, la solubilité dans l'eau semble dépendre davantage de la nature chimique de l'anion que de celle de l'unité de répétition.

Tableau III.8: Solubilités des TPILs **7**,**17-21**.

	H_2O	nC_7H_{16}	MeOH	EtOAc	Acetone	Et_2O	THF	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CH_3CN	$PhCH_3$	DMF	DMSO
17	–	–	++	~	++	–	++	+	~	++	–	++	++
18	++	–	++	–	++	–	–	+	+	++	–	++	++
19	++	–	++	–	++	–	–	++	+	++	–	++	++
7	–	–	++	++	++	–	+	+	–	+	–	++	+
20	++	–	++	–	–	–	–	+	+	++	–	++	++
21	++	–	++	–	–	–	–	–	–	++	–	++	++

[a] "++" indique une solubilité à 10 mg.mL^{-1}, "+"indique une solubilité à 1 mg.mL^{-1}, "~"indique une solubilité partielle à 0.1 mg.mL^{-1}, "–" indique une absence de solubilité même à 0.1 mg.mL^{-1}.

L'impact de la structure chimique de la chaîne polymère et du contre-anion sur les propriétés thermiques des TPILs **7**,**17-21** a été étudié par DSC et ATG. Tout d'abord les valeurs de T_g de ces six PILs sont remarquablement basses pour des polymères conducteurs ioniques car elles varient de –60 à –34 °C (**Tableau III.7**). Pour un contre-anion identique, les T_g des TPILs à base C_{11} sont plus faibles que celles de leurs analogues à base TEG. Ceci est probablement dû aux interactions qui peuvent s'établir entre les contre-anions et les groupements éther de l'espaceur à base TEG qui rigidifient les chaînes. Pour les deux types d'espaceurs la T_g est dépendante du contre-anion et augmente dans l'ordre suivant : T_g des TPILs à contre-anion phosphate > T_g des TPILs à contre-anion TFSI > T_g des TPILs à contre-anion sulfonate. Alors que la structure du monomère ne semble pas avoir d'impact sur la T_g pour les TPILs possédant les contre-anions TFSI et MSF, un effet plus prononcé se dégage pour ceux portant le contre-anion DMP. Ainsi, la T_g la plus élevée est celle du TPIL à base TEG et cela est dû à des interactions faibles (e.g. interactions dipolaires et électrostatiques) renforcées entre l'anion phosphate et les groupes éther de l'unité de répétition.

La dégradation thermique des TPILs **7**,**17-21** n'est pas énormément impactée par la structure chimique de la chaîne principale mais dépend cependant fortement de la nature chimique du contre-anion (**Figure III.14**). Pour les deux séries de TPILs, les T_{d10} des TPILs à contre-anion TFSI ($T_{d10\mathbf{17}}$ = 349 °C et $T_{d10\mathbf{7}}$ = 337 °C) sont supérieures à celles des TPILs à contre-anion MSF ($T_{d10\mathbf{19}}$ = 275 °C et $T_{d10\mathbf{21}}$ = 282 °C) qui sont supérieures à celles des TPILs à contre-anion DMP ($T_{d10\mathbf{18}}$ = 214 °C et $T_{d10\mathbf{20}}$ = 220 °C).

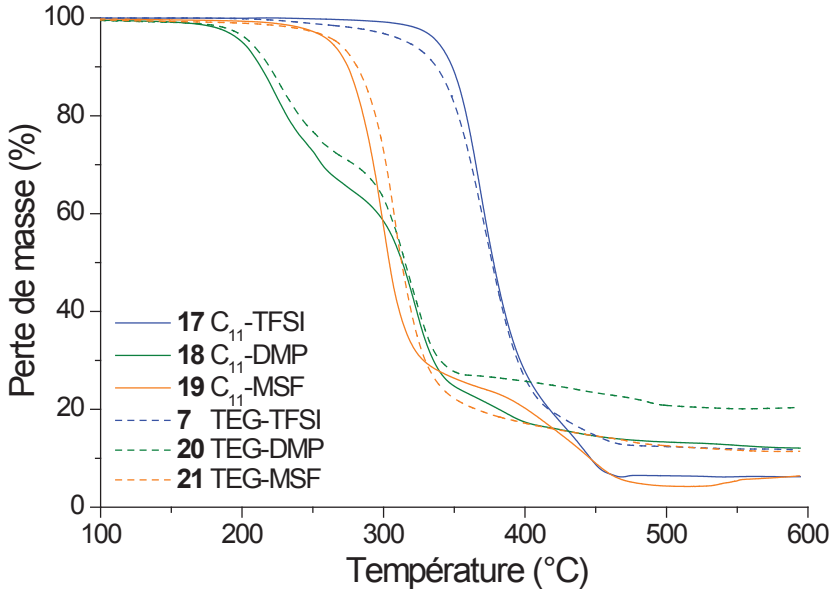


Figure III.14: Thermogrammes des TPILs **7**,**17-21**.

3.4 Propriétés de conduction ionique des TPILs comportant des contre-anions de types TFSI, phosphate et sulfonate obtenus par synthèse monotope

La dépendance en température de la conductivité ionique en conditions anhydres des TPILs **7**,**17-21** a été étudiée par BDS, après avoir conditionné et équilibré les échantillons comme détaillé précédemment. La **Figure III.15** représente les balayages en fréquence (de 10^{-1} à 10^{7} Hz) de la conductivité ionique σ' effectués à différents isothermes variant de –40 à 110 °C et sous flux constant d'azote pour les TPILs **7**,**17-21**.

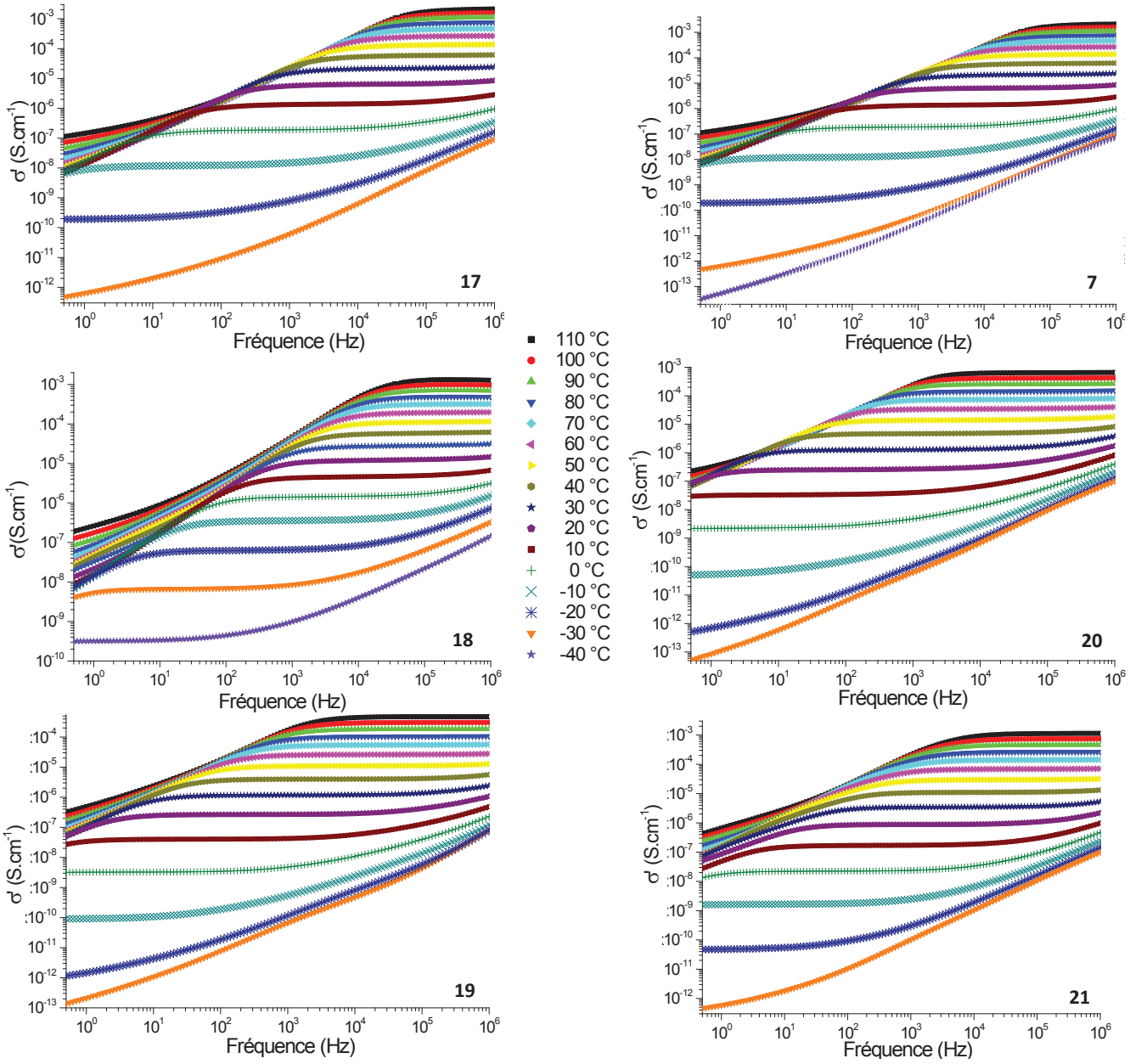


Figure III.15: Conductivité ionique des TPILs **7**,**17-21** en fonction de la fréquence pour différentes températures.

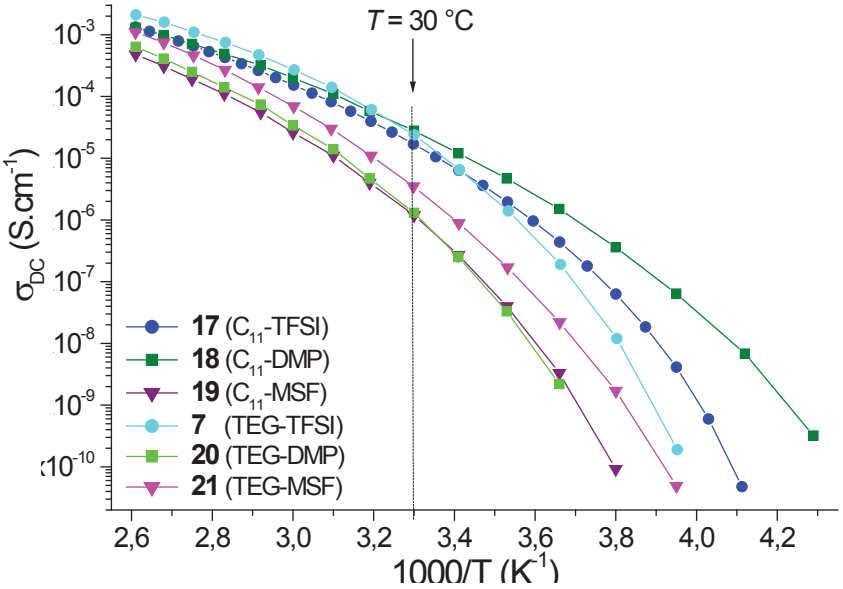


Figure III.16: Conductivité en courant direct en fonction de l'inverse de la température des TPILs **7**,**17**-**21**. Les lignes sont issues de la modélisation des données expérimentales par une loi VFT.

Les valeurs de σ_{DC} obtenues au plateau de σ' pour chaque température étudiée, sont reportées en fonction de l'inverse de la température puis ajustées par une loi VFT (**Figure III.16**). Les TPILs **17**, **18** à base C_{11} et contre-anion TFSI ou phosphate ainsi que le TPIL **7** à base TEG et contre-anion TFSI constituent des électrolytes solides particulièrement prometteurs car ils présentent des valeurs de σ_{DC} à 30 °C et en conditions anhydres au-dessus de 10^{-5} S.cm^{-1}, ce qui, on l'a vu, fait partie des meilleurs PILs conducteurs ioniques reportés à ce jour (**Tableau III.9**).

Tableau III.9: Conductivité ionique et paramètres de la modélisation VFT des TPILs **12** et **13**.

	Espaceur	Contre-anion	σ_{DC}[a] [S.cm^{-1}]	σ_{∞}[b] [S.cm^{-1}]	B [K]	T_0[c] [K]	$T_g - T_0$ [K]
17	C_{11}	TFSI	$1,7 \times 10^{-5}$	0,57	1156	192	39
18	C_{11}	DMP	$2,8 \times 10^{-5}$	0,44	1197	177	36
19	C_{11}	MSF	$1,2 \times 10^{-6}$	0,82	1324	205	28
7	TEG	TFSI	$2,5 \times 10^{-5}$	0,27	817	214	19
20	TEG	DMP	$1,3 \times 10^{-6}$	0,87	1248	210	21
21	TEG	MSF	$3,5 \times 10^{-6}$	1,75	1376	196	43

[a] Obtenu par BDS; [b] Obtenu par la modélisation VFT des valeurs expérimentales de BDS en utilisant l'équation 1.

Indépendamment de la nature chimique de la chaîne principale, les TPILs possédant les contre-anions TFSI **17** et **7** montrent des σ_{DC} d'un ordre de grandeur plus élevé que les TPILs **19** et **21** à contre-anion sulfonate. En revanche, dans le cas des TPILs **18** et **20** possédant le contre-anion phosphate, la nature chimique de l'unité de répétition influence fortement la conductivité ionique. En effet, alors que le TPIL **20** à base TEG montre des valeurs de T_g et σ_{DC} comparables à celles des TPILs **19** et **21**, le TPIL **18** à base C_{11} présente une valeur de σ_{DC} comparable à celles des TPILs à contre-anion TFSI ceci probablement grâce à une valeur de T_g extrêmement basse ($T_{g\mathbf{18}}$ = –60 °C). On peut donc penser que la faible σ_{DC} du TPIL **20** est due à l'existence d'interactions faibles entre l'anion phosphate et les groupements éther de l'espaceur TEG conduisant à la diminution de la mobilité des porteurs de charge et donc de la conductivité ionique ce qui corrobore la discussion précédente sur les valeurs de T_g. Ce comportement a déjà été observé pour des TPILs analogues possédant un espaceur possédant un lien ester (TEG ou C_{11}). En effet, des interactions entre le contre-anion TFSI de ces-derniers et le groupement ester de l'espaceur ont été désignées comme étant la cause d'une diminution de σ_{DC} de plusieurs ordres de grandeur par rapport à celles de leurs analogues dépourvus de la fonction ester (TPILs **88**,**89**, Chapitre II, pages 71-73).[32] Comparable aux polymères électrolytes solides les plus performants, le TPIL **18** présente la valeur de σ_{DC} à 30 °C et dans des conditions anhydres la plus élevée mesurée jusqu'à aujourd'hui par notre équipe dans des conditions strictement identiques et donc comparables (ce qui n'est pas toujours le cas des différentes valeurs que l'on peut

rencontrer dans la littérature).[15,31,32,40] Ceci s'explique par la combinaison d'une T_g basse et d'une forte mobilité des porteurs de charge. De plus, on peut considérer le TPIL **7** comme un polymère électrolyte prometteur à faible température car, comme on le voit sur la **Figure III.15d**, le plateau de σ' en fonction de ω apparaît clairement jusqu'à la température de –40 °C. C'est en effet la température la plus basse pour laquelle nous ayons pu visualiser un plateau de conductivité ionique, aussi bien pour les TPILs étudiés dans cette thèse que pour ceux synthétisés auparavant par l'équipe de E. Drockenmuller qui ont été détaillés dans le chapitre II.

4. Conclusions

Au sein de cette section nous avons donc pu élargir la librairie de TPILs accessibles par un procédé monotope combinant la polyaddition en masse par cycloaddition thermique 1,3-dipolaire de Huisgen de monomères α-azido-ω-alcyne à base C_{11} ou TEG avec la *N*-alkylation simultanée des poly(1,2,3-triazoles) générés *in-situ* en utilisant des agents alkylants commerciaux. Ainsi, nous avons pu obtenir des TPILs ayant de nouveaux contre-anions (i.e. DMP et MSF) en plus des anions iodure et TFSI reportés dans la section précédente. La synthèse et la caractérisation de cette nouvelle série de TPILs a permis de dégager quelques règles vis-à-vis des relations structure-propriétés. Celles-ci pourraient être utiles au développement ultérieur de TPILs avec des propriétés optimisées. Comme on l'a vu avec les TPILs à base TEG et contre-anion DMP ou MSF **20** et **21**, les interactions faibles s'établissant entre le contre-anion et la chaîne principale sont défavorables à la mobilité des porteurs de charge et donc à la conductivité ionique du TPIL. Les PILs à contre-anion TFSI, déjà très répandus ont montré de bonnes performances mais le TPIL à base C_{11} et contre-anion phosphate **18** a montré une conductivité ionique encore plus élevée. Il semble donc très prometteur d'étudier de nouvelles architectures de TPILs présentant un contre-anion DMP ainsi qu'une chaîne principale hydrocarbonée ou fluorée afin d'éviter l'effet néfaste des interactions dipolaires ou électrostatiques avec le contre-anion. On notera enfin que l'établissement de règles quant aux relations structure-propriétés semble difficilement généralisable, c'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer une étude systématique approfondie de chaque nouvelle classe de matériaux à partir d'une gamme d'échantillons de structure raisonnablement variée et judicieusement choisie (par exemple étudier une série de contre-anions en gardant les structures de l'espaceur et des substituants en position *N*-3 identiques).

De manière plus générale, nous avons vu dans ce chapitre que la méthode de synthèse accélérée présente de nombreux avantages (pas d'utilisation de solvant ni de catalyseur) et est applicable à de nombreuses entités constitutives de départ (structures chimiques de l'espaceur et de l'agent quaternisant commercial variables). Pour encore étendre le champ d'application de cette méthode de synthèse originale, il serait possible d'utiliser d'autres monomères α-azido-ω-alcyne (e.g. **Schéma II.15**, Chapitre II, page 64) ou d'autres types de monomères AB reportés dans la littérature ou non encore synthétisés jusqu'à présent. D'autre part l'application de ce procédé monotope à une polyaddition de type AA+BB permettrait de manière encore plus simple, même si dans ce cas il est nécessaire de bien contrôler la stœchiométrie entre les monomères diazoture et dialcyne de départ, de considérablement élargir le champ d'application de la synthèse monotope de TPILs. On pourrait aussi envisager d'utiliser d'autres agents alkylants tels que le trifluorométhanesulfonate de méthyle **22** (pour obtenir un contre-anion trifluorométhylsulfonate), le tétrafluoroborate de triméthyloxonium **23** (pour obtenir un contre-anion tétrafluoroborate), le phosphate de triéthyle **24** (pour obtenir un groupement éthyle en position *N*-3 et un contre-anion plus encombré qui aurait peut-être moins d'interactions avec la chaîne principale) ou encore un agent alkylant à base de *N*-méthyl benzisothiazol **25**. Enfin, l'utilisation de composés alkylants tels que la béta-propriolactone **26** ou la propanesultone **27** (**Schéma III.8**) permettraient d'obtenir des TPILs zwitterioniques (respectivement à contre-anions carboxylate et sulfonate) qui ont, en plus d'une voie de synthèse intéressante et originale, des propriétés spécifiques à certaines applications d'intérêt (substituts de membranes biologiques, agents lubrifiants, surfaces anti-bioencrassement, et rhéofluidifiants).

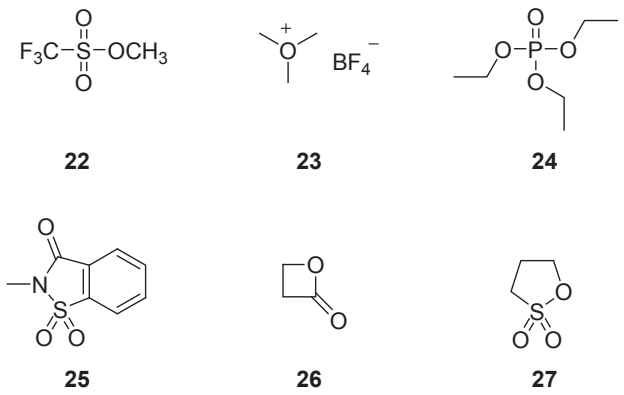


Schéma III.8: Agents alkylants envisageables pour la synthèse de nouveaux TPILs.

Enfin, il serait intéressant de se pencher sur l'optimisation de cette voie de synthèse monotope en étudiant plus précisément l'impact de la température et les cinétiques de réaction afin d'augmenter les masses molaires moyennes en nombre des matériaux résultants. En effet, il est possible que les valeurs modérées de M_n soient liées à une dégradation partielle des groupements azoture à haute température en début de réaction ce qui aurait pour conséquence une perte de la stœchiométrie initiale. En sachant l'importance que peut avoir un écart à la stoechiométrie ne serait-ce que de quelques pourcents sur le DP_n des matériaux résultants, il serait donc peut-être judicieux de mettre en place une montée progressive de la température par paliers plutôt que de brusquement imposer au mélange initial une température de 110 °C.

Lors de la rédaction de ces travaux de thèse, des chercheurs de la société BASF ont reporté la synthèse monotope de sels de polyimidazolium solubles dans l'eau en utilisant la réaction multi-composantes de Radziszewski en tant que procédé de polyaddition avec une *N*-alkylation *in-situ* des groupements imidazole (**Schéma III.9**).[41] Ces PILs ont été synthétisés en solution à partir de diaminobutane, d'acide acétique et d'un mélange aqueux de formaldéhyde et de glyoxal à 21 °C pendant 24 heures. Il a été démontré que des ratios non-stœchiométriques des matériaux de départ (uniquement excès de monomères carbonyle et non diamine) peuvent conduire à de bons rendements et de hauts poids moléculaires. Cet exemple récent est dans l'esprit des synthèses monotopes développées dans cette thèse. Cependant ce travail se cantonne essentiellement à la synthèse macromoléculaire et n'évoque que peu les propriétés des matériaux résultants. Il est donc difficile de cerner l'impact réel de cette voie de synthèse originale sans connaître les performances des matériaux synthétisés.

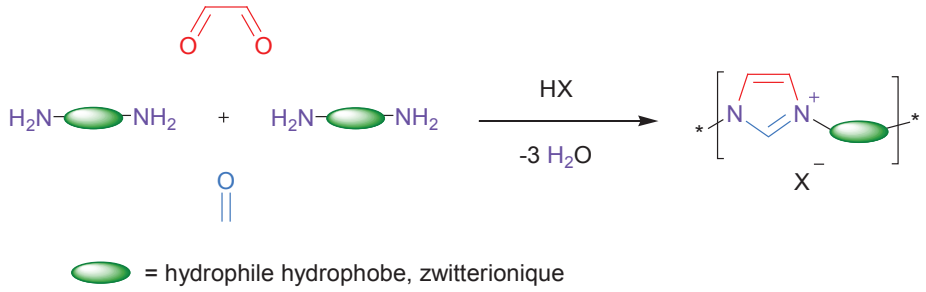


Schéma III.9: Synthèse de dérivés imidazolium par réaction multi-composantes de Radziszewski.

Le prochain objectif ambitieux de cette thèse va maintenant être l'extension de cette méthode de synthèse monotope à la formation de réseaux conducteurs ioniques en utilisant pour ce faire des agents *N*-alkylants non plus monofonctionnels mais difonctionnels. Il sera alors possible d'obtenir de manière aisée, sans solvant et sans catalyseur, des polymères conducteurs ioniques hautement réticulés dont les jonctions 1,2,3-triazolium joueront le rôle de point de réticulation après quaternisation avec l'agent alkylant difonctionnel. C'est ce concept original d'obtention d'élastomères conducteurs ioniques qui sera exploré dans le chapitre suivant.

C. Références bibliographiques

1 A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, Y. S. Vygodskii, in *Electrochemical properties and applications of ionic liquids*, Vol. 1 (Eds: A. A. J. Torriero, M. J. A. Shiddiky), Nova Science, Hauppauge, New York, USA **2001**, Ch. 9.

2 J. Texter, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1996.

3 J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer* **2011**, *52*, 1469.

4 J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1009.

5 M. Koebe, M. Drechsler, J. Weber, J. Yuan, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 646.

6 Y. Men, M. Drechsler, J. Yuan, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1721.

7 P. Coupillaud, M. Fevre, A.-L. Wirotius, K. Aissou, G. Fleury, A. Debuigne, C. Detrembleur, D. Mecerreyes, J. Vignolle, D. Taton, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 422.

8 M. D. Green, T. E. Long, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* **2009**, *49*, 291.

9 O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M. A. Firestone, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* **2009**, *49*, 339.

10 T. Kim, M. Suh, S. J. Kwon, T. H. Lee, J. E. Kim, Y. J. Lee, J. H. Kim, M. Hong, K. S. Suh, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1477.

11 D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *36*, 1629.

12 N. Rozik, M. Antonietti, J. Yuan, K. Tauer, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 665.

13 P. Dimitrov Raytchev, S. Beghdadi, A. Serghei, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 34.

14 R. Sood, M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, B. Zhang, A. Serghei, J. Bernard, E. Drockenmuller, *Polymer*, **2014**, *26*, 1720.

15 B. P. Mudraboyina, M. M. Obadia, I. Allaoua, R. Sood, A. Serghei, E. Drockenmuller, *Chem. Mater.*, **2014**, *55*, 3314.

16 B. J. Adzima, S. C. Taylor, H. He, D. R. Luebke, K. Matyjaszewski, H. B. Nulwala, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 417.

17 S. Binauld, C. J. Hawker, E. Fleury, E. Drockenmuller, Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, *48*, 6654.

18 S. Binauld, E. Fleury, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2470.

19 J. Zhang, G. R. Martin, D. D. DesMarteau, *Chem. Commun.* **2003**, *18*, 2334.

20 C. Besset, S. Binauld, M. Ibert, P. Fuertes, J.-P. Pascault, E. Fleury, J. Bernard, E. Drockenmuller, *Macromolecules* **2010**, *43*, 17.

21 A. Serghei, M. Tress, J. R. Sangoro, F. Kremer, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 184301.

22 J. R. Sangoro, A. Serghei, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, C. Wespe, F. Bordusa, F. Kremer, *Phys. Rev. E* **2008**, *77*, 051202.

23 C. Iacob, J. R. Sangoro, A. Serghei, Y. Korth, S. Naumov, C. Friedrich, J. Kärger, F. Kremer, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 234511.

24 A. Serghei, J. R. Sangoro, F. Kremer, in *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Science*; Ohshima, H., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, **2012**; Chapter 15.

25 M. Lee, U. H. Choi, R. H. Colby, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5814.

26 U. H. Choi, M. Lee, S. Wang, W. Liu, K. I. Winey, H. W. Gibson, R. H. Colby, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3974.

27 A. L. Agapov, A. P. Sokolov, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4410.

28 R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 482.

29 M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, A. Serghei, T. N. T. Phan, D. Gigmes, E. Drockenmuller. *ACS Macro Lett* **2014**, *3*, 658.

30 I. Abdelhedi-Miladi, D. Montarnal, M. M. Obadia,H. Ben Romdhane, E. Drockenmuller, *ACS Macro Lett* **2014**, *26*, 1720.

31 R. Sood, B. Zhang, A. Serghei, J. Bernard, E. Drockenmuller, *Polym Chem* **2015**, *6* 3521.

32 I. Abdelhedi-Miladi, M. M. Obadia, I. Allaoua, A. Serghei, H. Ben Romdhane, E. Drockenmuller, *Macro Chem Phys* **2014**, *215*, 2229.

33 H. He, M. Zhong, B. Adzima, D. Luebke, H. Nulwala, K. Matyjaszewski, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 4227.

34 V. De Santi, F. Cardellini, L. Brinchi, R. Germani, *Tetrahedron Lett* **2012**, *53*, 5151.

35 E. Kuhlmann, S. Himmler, H. Giebelhaus, P. Wasserscheid, *Green Chem* **2007**, *9*, 233.

36 M. Blesic, M. Swadzba-Kwasny, T. Belhocine, H. Q. Nimal Gunaratne, J. N. Canongia Lopes, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Padua, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, *Phys Chem Chem Phys* **2009**, *11*, 8939.

37 J. Zhang, G. R. Martin, D. D. DesMarteau, *Chem Commun* **2003**, *39*, 2334.

38 C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson, Y. Zhou, *Green Chem* **2003**, *5*, 143.

39 M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, I. Allaoua, A. Haddane, D. Montarnal, A. Serghei, E. Drockenmuller, *Macromol Rapid Comm* **2014**, *35*, 794.

40 G. Colliat-Dangus, M. M. Obadia, Y. S. Vygodskii, A. Serghei, A. S. Shaplov, E. Drockenmulle, *Polym Chem* **2015**, *6*, 4299.

41 J.-P. Lindner, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 2046.

Chapitre IV

Synthèse monotope de réseaux vitrimères à base 1,2,3-triazolium

Le chapitre IV est adapté des articles suivants :

- ✓ **M. M. Obadia**, B. P. Mudraboyina, A. Serghei, D. Montarnal, E. Drockenmuller "Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C−N Bonds" *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6078-6083.
- ✓ **M. M. Obadia**, P. Cassagnau, D. Montarnal, E. Drockenmuller "Tuning the structure and relaxation properties properties of 1,2,3-triazolium-based ion conducting vitrimers by the [monomer]/[cross-linker] ratio" *In preparation*.

A. Application du procédé de synthèse monotope à l'élaboration de réseaux TPILs

1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons établi une large bibliothèque de TPILs à l'aide d'un procédé monotope original combinant la polyaddition en masse par cycloaddition thermique 1,3-dipolaire de Huisgen de monomères α-azoture-ω-alcyne à base C_{11} ou TEG avec la *N*-alkylation simultanée des poly(1,2,3-triazoles) générés *in-situ* en utilisant différents agents alkylants commerciaux à bases halogénure, TFSI, phosphate ou sulfonate. Ces réactions de polyaddition et de *N*-alkylation sont suffisamment orthogonales et efficaces pour permettre la synthèse de TPILs en une seule étape sans avoir recours à l'utilisation de solvant ni de catalyseur. En s'inspirant des résines thermodurcissables, ce concept monotope pourrait avantageusement être utilisé pour la synthèse de réseaux TPILs en utilisant des agents alkylants difonctionnels. Il serait alors possible d'établir une bibliothèque de réseaux conducteurs ioniques en variant la nature chimique des unités constitutives de départ (monomères α-azoture-ω-alcyne et agents quaternisants difonctionnels). Une étude systématique approfondie des propriétés physico-chimiques et de conduction ionique ainsi que la connaissance exacte de la composition de ces réseaux est alors à mettre en place pour démontrer l'efficacité du procédé et les performances quant aux propriétés.

2. Synthèse de réseaux chimiques TPILs par un procédé accéléré

Une première série de réseaux à base TPIL a été obtenue en une seule étape par polyaddition en masse par cycloaddition thermique 1,3-dipolaire de Huisgen d'un monomère α-azoture-ω-alcyne et *N*-alkylation simultanée des poly(1,2,3-triazole)s générés *in-situ* en utilisant un agent alkylant dibromé. Ainsi, lorsque l'agent alkylant réagit à ses deux extrémités il y a création d'une réticulation chimique (covalente) entre deux unités 1,2,3-triazolium. Tout d'abord, nous avons étudié en détail un premier système basé sur le monomère α-azoture-ω-alcyne avec un squelette C_{11} (**1**) et l'agent réticulant difonctionnel dibromohexane (**2**), en maintenant un ratio X = 2[**2**]/[**1**] = 1,0 correspondant au mélange stœchiométrique entre les

différents groupes fonctionnels initiaux ou à apparaître (**Schéma IV.1**). Parmi tous les monomères α-azoture-ω-alcyne décrits dans les parties précédentes, notre choix s'est porté sur le monomère **1** à chaine aliphatique en C_{11} et groupement éther dans la mesure où ce polymère peut être synthétisé en routine, par quantité d'environ 50 g à la fois. Le choix du réticulant difonctionnel 1,6-dibromohexane s'explique par ses bonnes cinétiques d'alkylation, ce qui permet d'espérer une conversion de la réaction de quaternisation élevée, ainsi que par son prix plus faible que les autres agents réticulants plus complexes. Contrairement aux PILs réticulés décrits jusqu'à présent,[1] cette approche ne nécessite aucun catalyseur, ni solvant ni médiateur de polymérisation. La conversion élevée des différentes réactions permet d'obtenir des réseaux avec très peu de résidus extractibles.

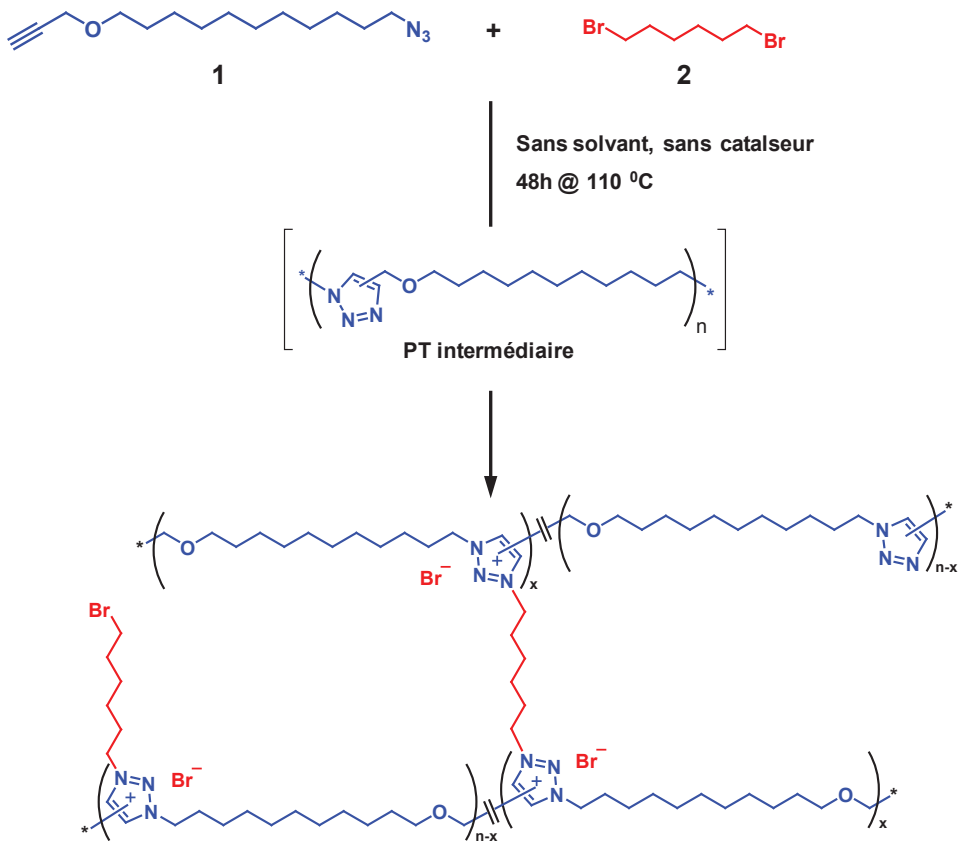


Schéma IV.1: Préparation de réseaux conducteurs ioniques par polyaddition simultanée de **1** et réticulation du poly(1,2,3-triazole) résultant par l'agent quaternisant difonctionnel **2**.

Ainsi, un mélange bi-composant de composés neutres très peu visqueux et miscibles : α-azoture-ω-alcyne **1** et agent « durcisseur » 1,6-dibromohexane **2** est placé dans différents moules de formes et dimensions désirées, et chauffé à 110 °C pendant 4 heures. On utilise typiquement un petit cristallisoir en verre de 5 ou 10 cm de diamètre et 1 cm de hauteur pour faire des membranes et des moules en téflon soit de forme cylindrique de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur pour les échantillons de rhéologie soit rectangulaires de dimensions 33×7×2 mm^3 pour les échantillons de DMA et de dimensions 65×15×2 mm^3 pour les échantillons de traction uniaxiale. Après cette première cuisson, le réseau déjà réticulé est démoulé puis recuit à 110 °C sous vide pendant 44 heures afin de terminer son équilibration et s'assurer de la réticulation optimale de celui-ci.

L'échantillon résultant peut alors être utilisé tel quel ou recoupé dans des dimensions nécessaires à des analyses spécifiques (découpe à l'emporte-pièce pour les éprouvettes de traction). Des matériaux de formes différentes et d'épaisseurs variant de 100 µm à quelques centimètres peuvent donc être facilement obtenus (**Figure IV.1**). Par exemple, une membrane d'environ 10 cm de diamètre et 100 µm d'épaissseur a pu être mise en forme pour des tests de conductivité ionique et de perméation aux gaz.

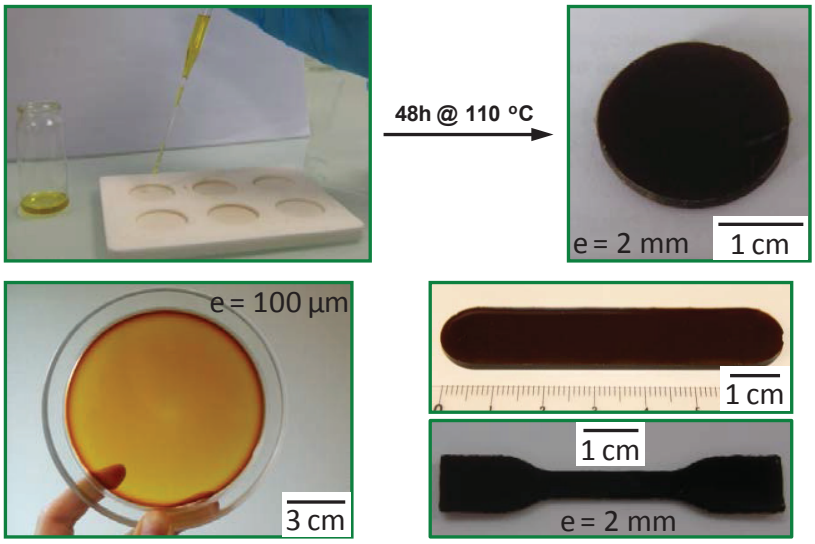


Figure IV.1: Réseaux conducteurs ioniques de différentes formes, tailles et épaisseurs obtenus par chauffage d'un mélange liquide neutre dans un moule de dimension adaptée.

3. Caractérisation des réactions et études cinétiques de formation des réseaux TPILs

Nous avons montré dans la section 2 qu'il était relativement aisé d'obtenir des réseaux TPILs par un procédé monotope sans solvant ni catalyseur. Par opposition avec la synthèse de TPILs linéaires, où l'utilisation d'agents quaternisants en excès et des étapes de lavages permettent d'obtenir une fonctionalisation quantitative, les réseaux chimiques sont formés en une seule étape sans possibilité de purification, et la stoechiométrie des différents composants ainsi que l'état d'avancement des deux réactions à l'œuvre (cycloaddition et *N*-alkylation) vont déterminer la structure des réseaux polymères obtenus. Il est donc primordial de déterminer la composition réelle du réseau ionique formé.

Tout d'abord, la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) a été testée en comparant le monomère de départ **1**, un poly(1,2,3-triazole) **3** obtenu par la polyaddition thermique du monomère **1** et le réseau résultant de la réticulation en quantités stoechiométriques de **1** + dibromohexane (**2**) (X = 2[**2**]/[**1**] = 1,0) à 110 °C pendant 48 heures (**Figure IV.2**). On repère sur le spectre du monomère un pic de faible intensité correspondant à l'alcyne : ν(C-H) à environ 3 300 cm^{-1} et une bande intense pour l'azoture : ν(N=N) à environ 2100 cm^{-1}. Pour le poly(1,2,3-triazole) et le réseau TPIL on remarque la disparition complète de l'alcyne et un restant d'azoture qui correspond aux bouts de chaînes et se voit encore contrairement à l'alcyne car son intensité des fonctions azoture est beaucoup plus importante que celle des fonctions alcyne. De plus, on remarque que la bande de l'azoture non-réagi du polytriazole (PT) est comparable en intensité à celle du réseau quaternisé, ce qui exclue une réaction parasite des alcynes avec les agents quaternisants. Deux bandes difficilement exploitables étant donné leurs faibles intensités apparaissent pour le PT et le réseau quaternisé à respectivement 3120 et 3150 cm^{-1} et sont caractéristiques du mélange des groupements 1,2,3-triazole et 1,2,3-triazolium. Il n'est donc pas possible de quantifier précisemment la proportion relative de groupements 1,2,3-triazolium et 1,2,3-triazole avec cette technique.

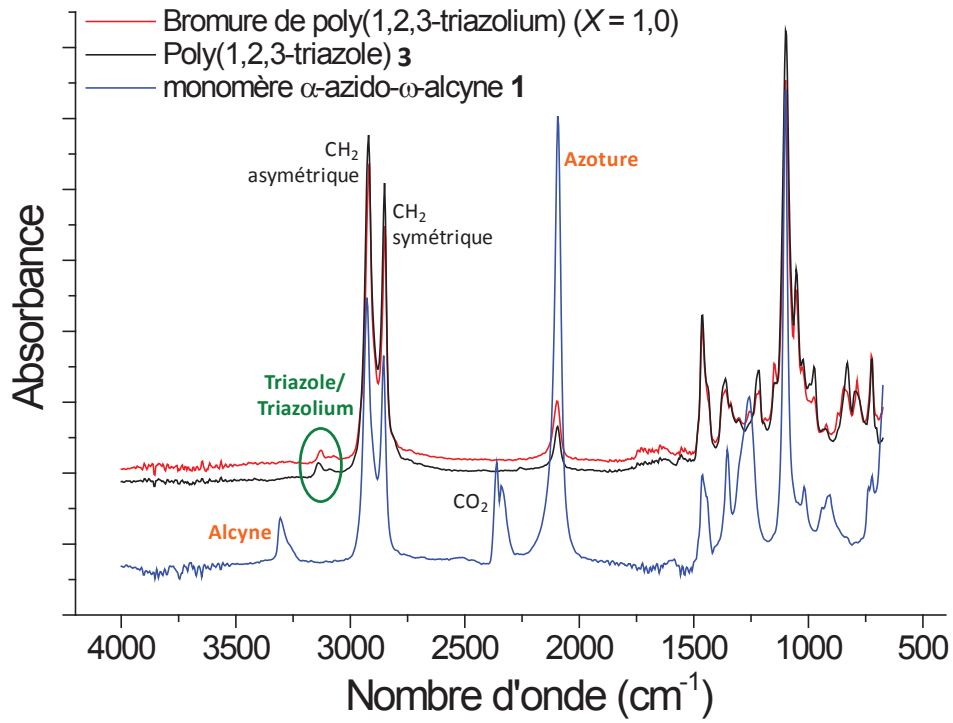


Figure IV.2: Spectres FTIR du monomère **1**, du polytriazole intermédiaire et du réseau TPIL obtenu avec $X = 2[\mathbf{2}]/[\mathbf{1}] = 1,0$.

La spectroscopie de Raman a aussi été testée sur nos réseaux avec trois filtres différents mais sans succès à cause d'une fluorescence bien trop importante des échantillons qui ne permet pas de visualiser des pics bien définis des espèces en présence.

La technique de RMN ^{1}H haute résolution à l'angle magique (HR-MAS ^{1}H NMR) a aussi été envisagée. Cette technique est intermédiaire entre les techniques de RMN liquide et solide et s'avère appropriée pour étudier des espèces possédant des mobilités segmentales réduites telles que les gels polymères ou les polymères greffés sur substrats inorganiques. Pour cela, les gels ou réseaux polymères doivent être gonflés avec un solvant deutérié. Cependant, la forte densité de réticulation des réseaux TPILs, et le faible gonflement en solvant résultant a rendu impossible la préparation d'un échantillon adéquat pour ce type de mesure. La RMN du solide serait une technique envisageable mais qui n'a pas été testée. Nous nous sommes donc tout d'abord focalisés sur l'étude de systèmes non réticulés par RMN ^{1}H, puis avons développé une méthode originale par XPS pour estimer la composition des réseaux.

3.1 Etude cinétique de composés modèles par spectroscopie RMN ^{1}H

Nous avons tout d'abord suivi par RMN ^{1}H un système modèle dans lequel l'agent réticulant dibromohexane **2** a été remplacé par un agent quaternisant monofonctionnel, le 1-bromooctane, afin d'éviter la réticulation tout en suivant la simultanéité des réactions de polyaddition et de *N*-alkylation. Ainsi, plusieurs mélanges miscibles de **1** et de 1-bromooctane sont chauffés dans des ampoules dégazées et scellées sous vide à 110 °C pendant un temps allant de 0,5 à 5 heures. Puis les produits bruts sont caractérisés par spectroscopie RMN ^{1}H dans l'acétonitrile deutérié (**Figure IV.3**).

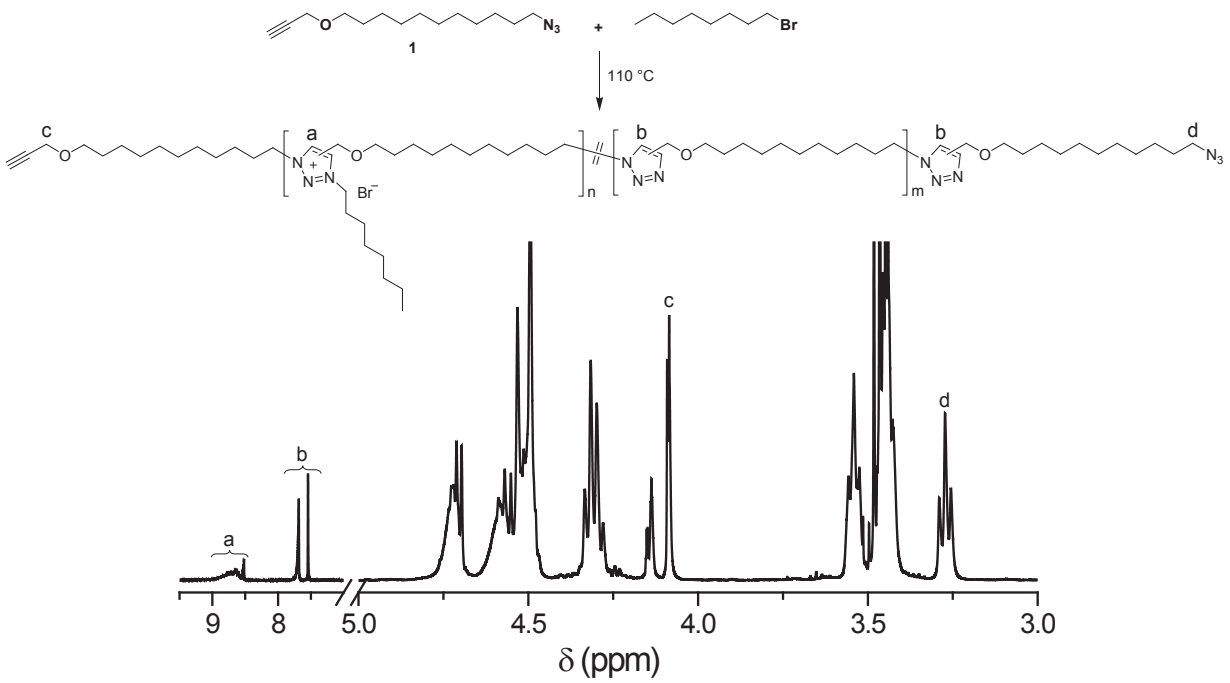


Figure IV.3: Exemple de spectre RMN ^{1}H (400 MHz, CD_3CN) d'un mélange de **1** et 1-bromooctane qui a été chauffé à 110 °C pendant 3 heures sous vide ([*n*-$C_8H_{17}Br$]/[**1**] = 1,0).

Le spectre RMN est relativement complexe (notamment dans les zones 4,8-4,2 et 3,6-3,4 ppm) en raison de la présence de nombreuses espèces correspondant aux extrémités de chaînes des polymères, aux régioisomères 1,2,3-triazolium 1,4- et 1,5-disubstitués, aux dérivés neutres 1,2,3-triazole ou chargés 1,2,3-triazolium, et à l'agent alkylant initial ainsi que son dérivé greffé. Nous avons donc calculé la proportion des différentes espèces avec une précision convenable sur les intégrales en utilisant les signaux non-superposés. Les conversions en groupements azoture

(ρ_{N3}) (2 protons pour le signal d à 3,3 ppm), alcyne ($\rho_{C\equiv CH}$) (2 protons pour le signal propargylique c à 4,1 ppm), 1,2,3-triazole (ρ_T) (1 proton pour la somme des signaux b à 7,8 et 7,5 ppm) et 1,2,3-triazolium (ρ_{T+}) (1 proton pour la somme des signaux a à 8,7 ppm) ont été calculées à partir des intégrales des pics caractéristiques de chaque signal. Les équations ci-dessous permettent donc de calculer la proportion molaire de chacune des espèces considérées.

$$\rho_{N3} = (I_d/2) / (I_a + I_b + I_d/2) \quad (1)$$

$$\rho_{C\equiv CH} = (I_c/2) / (I_a + I_b + I_c/2) \quad (2)$$

$$\rho_T = (I_b) / (I_a + I_b + I_d/2) \quad (3)$$

$$\rho_{T+} = (I_a) / (I_a + I_b + I_d/2) \quad (4)$$

où I_a, I_b, I_c et I_d sont les valeurs d'intégration rapportées au nombre de protons des groupements 1,2,3-triazolium, 1,2,3-triazole, propargyle et azidométhyle, respectivement. L'évolution de la proportion molaire relative de ces groupements fonctionnels (dont la somme est égale à 100 % pour chaque temps étudié) en fonction du temps de réaction est reportée dans la **Figure IV.4**.

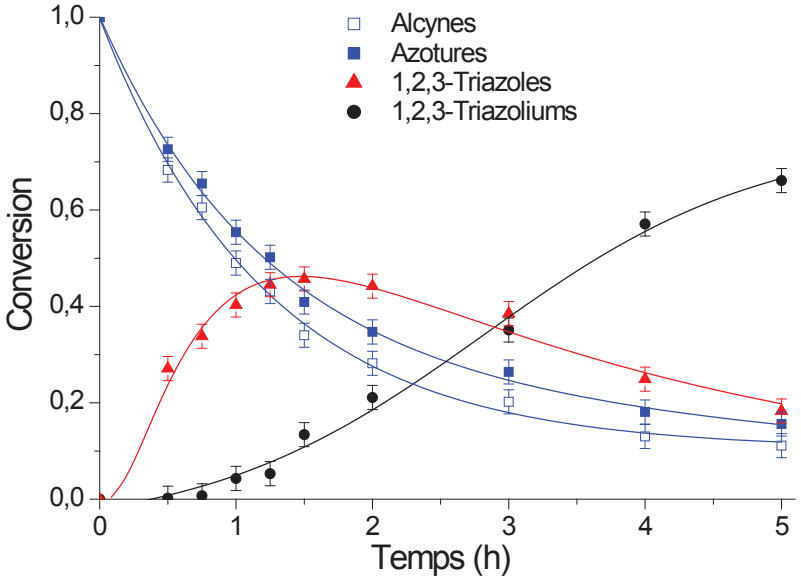


Figure IV.4: Proportions molaires relatives des différentes espèces réactionnelles en fonction du temps, obtenues par suivi par RMN ^{1}H de la polymérisation en chaîne de **1** et de la quaternisation orthogonale des groupements 1,2,3-triazole résultants par le 1-bromooctane à 110 °C (X = [nC$_8$H$_{17}$Br]/[**1**] = 1,0). Les lignes servent de guide pour l'œil.

L'évolution de ces différentes espèces montre, comme il était attendu, une consommation simultanée des fonctionnalités azoture et alcyne bien que l'on voie un léger décalage entre les deux courbes qui est probablement dû à l'erreur expérimentale lors du calcul des valeurs d'intégration par RMN ^{1}H. De plus, on remarque la génération concomitante de groupements 1,2,3-triazole dont la quantité diminue au bout d'une heure et demie environ car cette dernière est suivie par la quaternisation de ces-derniers pour donner des groupements 1,2,3-triazolium dont la quantité ne cesse d'augmenter. Ceci indique que les réactions de polyaddition et de *N*-alkylation s'effectuent à des vitesses comparables à 110 °C.

On peut conclure que cette réaction reste assez lente, et n'est clairement pas finie au bout de 5 heures (conversion 1,2,3-triazoliums ~ 65 %) et c'est pour cela que l'on effectue dans le cas des réseaux chimiques un recuit de 44 heures à 110 °C sous vide après les 4 premières heures de réaction en moule. En transposant ces connaissances aux réseaux chimiques formés avec des agents quaternisants difonctionnels, les vitesse de réaction comparables entre cycloaddition et *N*-alkylation impliquent que le réseau se forme tout d'abord par la croissance de chaines fortement branchées et de faibles masses moléculaire, puis par une réticulation soudaine quand ces chaines finissent par réagir entre elles jusqu'à former un réseau percolant.

3.2 Suivi cinétique de la formation du réseau par rhéologie

La réticulation du réseau **2** (dibromohexane)+**1** (X = 1,0) a ensuite été suivie sur un rhéomètre rotationnel. Le mélange bi-composant neutre de départ, de faible viscosité, a d'abord été préparé à température ambiante puis déposé entre deux géométries planes et parallèles de 25 mm de diamètre préchauffées à 110 °C avant d'établir une distance d'entrefer de 1 mm. Le suivi des propriétés rhéologiques a été réalisé en mode oscillatoire. Dans la mesure où le couple mécanique va être amené à varier sur plusieurs ordres de grandeurs, nous avons privilégié l'utilisation de fréquence angulaire et de déformation faibles (respectivement 1 rad.s^{-1} et 1 %). Ces conditions impliquent un couple très faible (et donc une précision médiocre) pour les faibles viscosités initiales, mais évitent d'endommager le rhéomètre une fois le réseau réticulé.

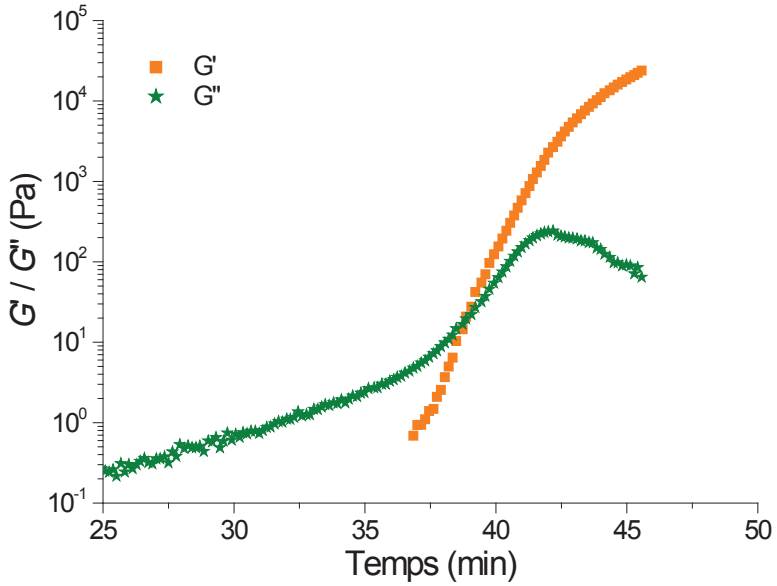


Figure IV.5: Suivi rhéologique de *G*' et *G*'' pendant la formation du réseau TPIL obtenu avec *X* = 2[**2**]/[**1**] = 1,0.

Le suivi rhéologique (**Figure IV.5**) indique une montée en viscosité lente jusqu'à 35 min, suivie d'une augmentation brutale du module élastique *G*' au moment du point de gel (t_{gel} = 38 min correspond au croisement entre *G*' et le module de perte *G*''). L'infléchissement de *G*' au-delà de 43 min est caractéristique d'un régime où la vitesse de réaction des espèces non encore réagies devient limitée par la diffusion dans un réseau de plus en plus dense. Comme on l'a vu précédemment, les temps de cuisson ont été fixés par la suite à 48 heures pour s'assurer de la réticulation complète du matériau.

Cette connaissance du temps de gel est importante pour la mise en forme idéale du réseau polymère sous forme d'éprouvettes complexes ou de dimensions élevées. Par exemple, les films minces sont obtenus en pré-réagissant le mélange pendant environ 30 min afin d'augmenter la viscosité, puis en plaçant le pré-polymère dans un moule percé dans une presse chauffante afin de terminer la réaction de réticulation tout en réduisant l'écoulement du polymère à l'extérieur du moule.

On précisera cependant que ces mesures n'ont été réalisées qu'à une seule fréquence. Pour avoir une mesure plus précise et plus rigoureuse de t_{gel} il faudrait effectuer cette mesure en mode multifréquence : le point de gel est alors défini à l'intersection des différentes courbes tan(δ). Il est également important de mentionner que ces temps de gels ont été mesurés lors de la

polymérisation de faible quantités de matière (~ 1 g). Les réactions sont en fait fortement exothermiques et un essai de pré-polymérisation à l'échelle de 100 g dans un réacteur de polymérisation s'est soldé par une forte auto-accélération, une augmentation de température et une diminution de moitié du temps de gel.

4. Caractérisation de la composition du réseau par XPS

La seule technique qui nous a permis d'estimer a posteriori la composition du réseau TPIL est la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Cette technique apporte des informations sur les concentrations relatives des différents éléments et de leur environnement. C'est une technique de surface qui, pour une incidence normale du faisceau X par rapport à l'échantillon, analyse une couche d'environ 10 nm à la surface de nos échantillons.

Tout d'abord afin de voir si cette technique nous permet de distinguer les groupements 1,2,3-triazole des groupements 1,2,3-triazolium, nous avons synthétisé deux composés modèles représentatifs de chacun de ces groupements. Un premier échantillon caractéristique des régioisomères 1,2,3-triazole 1,4- et 1,5-disubstitués, le poly(1,2,3-triazole) **3**, a été obtenu par polyaddition thermique du monomère **1** à 110 °C pendant 24 h en masse. Un second échantillon caractéristique des régioisomères 1,2,3-triazolium 1,3,4- et 1,3,5-trisubstitués, le bromure de poly(1,2,3-triazolium) **4**, a été obtenu selon un procédé monotope en chauffant le monomère **1** en présence de 1-bromopentane à 110 °C pendant 24 h. Les échantillons pour l'analyse XPS des matériaux **3** et **4** ont été conçus par dépôt de solutions à 5 wt% dans l'acétonitrile sur substrats de silicium puis évaporation du solvant. Le réseau résultant de la réticulation de **1**+**2** ($X = 2[\mathbf{2}]/[\mathbf{1}] = 1,0$) à 110 °C pendant 48 heures a ensuite été coupé dans son épaisseur avec une lame de cutter afin d'exposer une surface représentative du cœur du matériau, puis collée sur un substrat de silicium avec un scotch carbone. Ainsi, bien que l'XPS soit une technique d'analyse d'extrême surface, notre echantillon de mesure, représentatif du cœur du réseau, permet de ne pas être impacté par les effets de surface qui peuvent apparaître en bordure d'échantillon ou à l'interface avec le moule. Tous les échantillons ont été séchés sous vide à 110 °C pendant 24 heures avant d'être analysés par XPS.

Une analyse détaillée du spectre haute résolution de la couche électronique 1s de l'azote de chaque échantillon (N1s) a permis de valider l'intérêt de l'utilisation de cette méthode XPS pour nos matériaux (**Figure IV.6**).

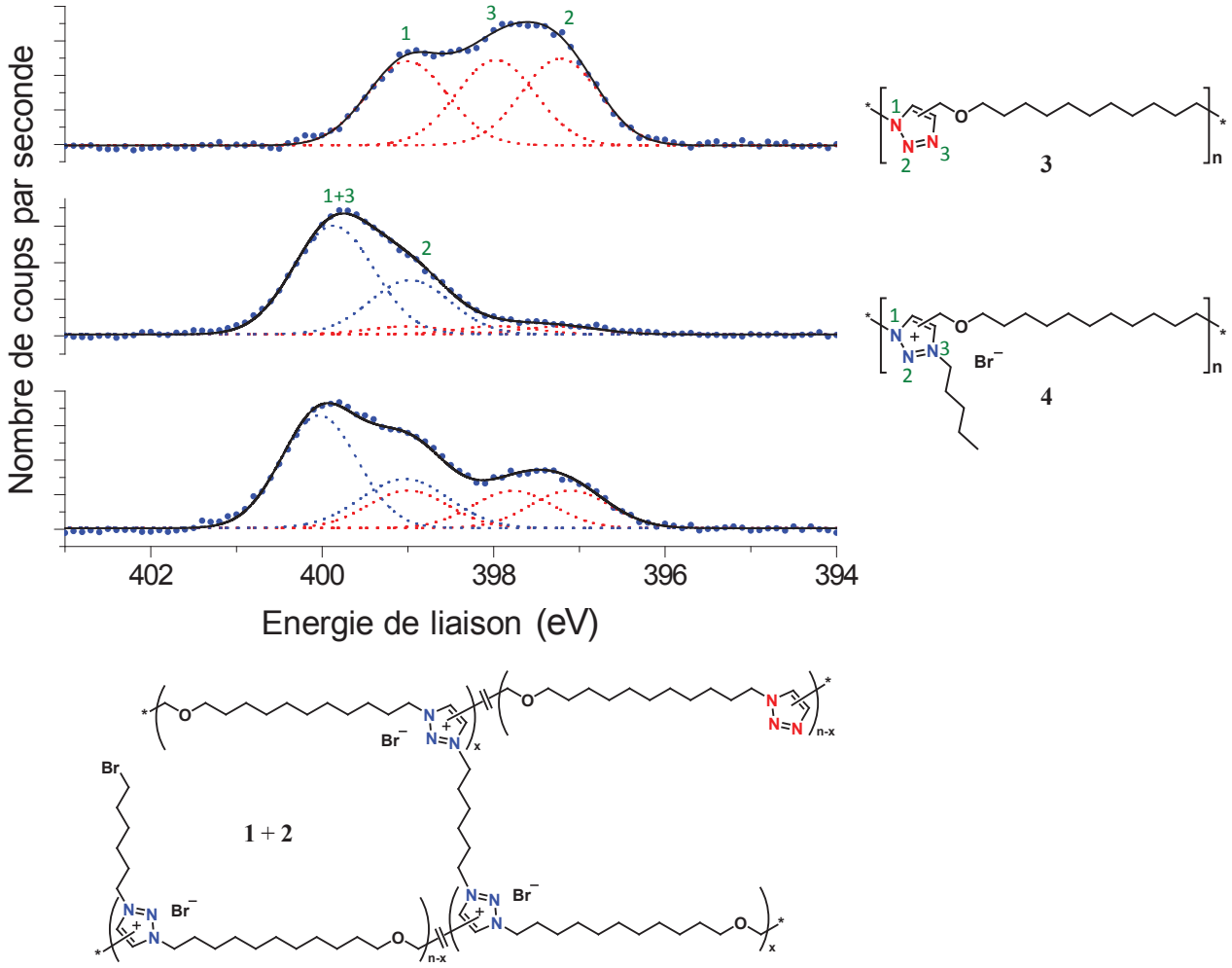


Figure IV.6: Spectres N1s haute résolution du poly(1,2,3-triazole) **3** (haut), du poly(1,2,3-triazolium) **4** (milieu), et du réseau TPIL obtenu par chauffage de **1** et **2** à 110 °C pendant 48 h (X = 2[**2**]/[**1**] = 1,0). Les points bleus sont la moyenne de 30 acquisitions, chacune de 1s. La modélisation de ces spectres a été réalisé en assignant 3 signaux avec des ratios d'aires 1:1:1 pour les groupements 1,2,3-triazole (en rouge) et deux signaux avec des ratios d'aires 2:1 pour les groupements 1,2,3-triazolium (en bleu). Les lignes noires correspondent à la somme des différentes contributions.

En effet, on remarque que pour le poly(1,2,3-triazole) **3** le spectre N1s a pu être parfaitement modélisé par la somme de trois pics séparés (à 399,0 ; 398,0 et 397,2 eV) présentant des largeurs de pics à mi-hauteur et des aires identiques et correspondant aux trois atomes d'azote des groupements 1,2,3-triazole. Ensuite, pour le bromure de poly(1,2,3-triazolium) **4** il a aussi été possible de déterminer la position des pics caractéristiques des groupements 1,2,3-triazolium. Le signal a pu être ajusté correctement par la somme de deux pics distincts à 399,9 et 399,0 eV avec des ratios d'aires 2:1 et des largeurs de pics à mi-hauteur égales. Le premier pic à 399,9 eV correspond aux atomes d'azote équivalents en position 1 et 3. Ces atomes sont équivalents car la position en *N*-1 d'un régioisomère 1,4 est comparable à la position en *N*-3 d'un régioisomère 1,5. Le deuxième pic représente l'atome en position *N*-2 des groupements 1,2,3-triazolium. Notons aussi que la décomposition totale de ce spectre révèle aussi la présence de groupements 1,2,3-triazole (environ 13 mol %). Ceci est en contradiction avec le spectre de RMN ^{1}H de **4** qui montre une conversion totale des groupements 1,2,3-triazole en 1,2,3-triazolium lors de la quaternisation avec le 1-bromopentane car les pics des régioisomères du 1,2,3-triazole situés vers 8 ppm ne sont pas détectables (**Figure IV.7**).

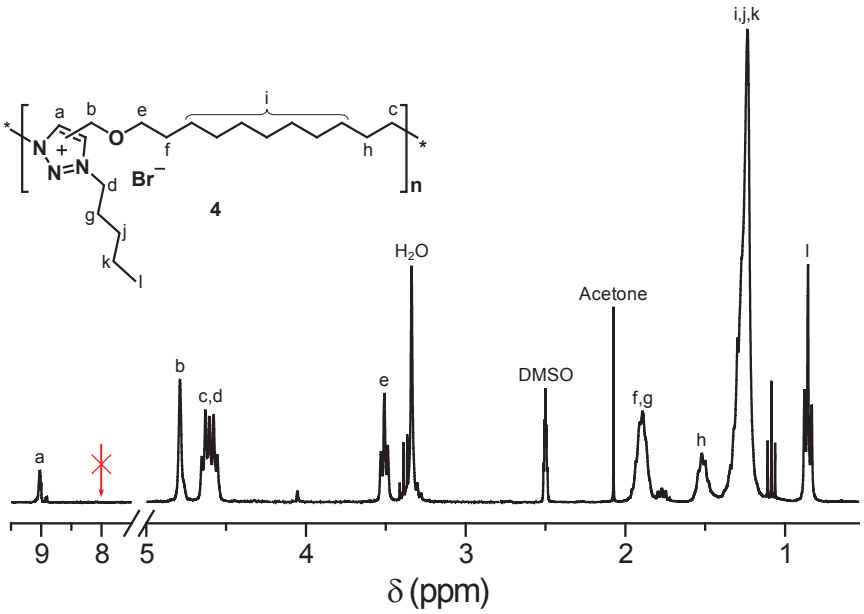


Figure IV.7: Spectre RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) du poly(1,2,3-triazolium) **4**.

On peut penser que cette différence est due à une ségrégation de surface d'une faible fraction de chaînes partiellement quaternisées. Les groupements 1,2,3-triazole sont généralement plus hydrophobes que les groupements 1,2,3-triazolium et pourraient donc s'agréger à l'ultra-périphérie de l'interface air-polymère durant le séchage des solutions. Une éventuelle très petite fraction de groupements 1,2,3-triazole n'aurait pas pu être détectée par spectroscopie RMN ^{1}H (pics caractéristiques au voisinage des 8 ppm) mais aurait en revanche pu être exacerbée par l'analyse d'extrême surface XPS qui sonde les 10 nm périphériques de surface de l'échantillon. On notera que ceci n'aura pas d'impact dans l'analyse XPS des réseaux car la préparation des échantillons est différente (coupe dans la matière et non depôt d'une solution) et la ségrégation de surface serait impossible dans un réseau réticulé. Une autre hypothèse pourrait être la dégradation des groupements 1,2,3-triazolium par désalkylation durant la mesure ou lors de la mise sous ultravide de l'échantillon ($P < 10^{-8}$ mbar). Cependant cette hypothèse est moins probable car nous avons vérifié que l'intensité des signaux correspondants aux groupements 1,2,3-triazole n'augmentait pas avec le temps d'acquisition et n'était pas affectée par la puissance de la source de photons X. On peut donc conclure de l'analyse de ces deux premiers spectres qu'il est clairement possible de distinguer par XPS les groupements 1,2,3-triazole des groupements 1,2,3-triazolium et de quantifier leurs mélanges à partir de la décomposition des spectres XPS.

L'analyse du spectre N1s du réseau TPIL **1**+**2** est issue de la moyenne de 30 mesures indépendantes qui n'ont pas révélé de variations des signaux. Le spectre a été décomposé (en utilisant le logiciel Origin) en une somme de cinq gaussiennes y_i (trois pour les trois signaux du 1,2,3-triazole et deux pour les deux signaux distincts du 1,2,3-triazolium) :

$$y = y_0 + \sum_{i=1}^{5} y_i$$

$$y_i = A_i e^{-\frac{(E-E_i-\Delta)^2}{2w_i^2}}$$

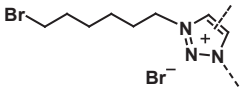
avec y_0 un paramètre global permettant un recalage avec la ligne de base, A_i les aires relatives des différents signaux (A_1 pour le pic *N*-2 et 2*A_1 pour le pic des azotes équivalents *N*-1 et *N*-3 du 1,2,3-triazolium et A_3 pour chacun des trois pics du 1,2,3-triazole), E_i la valeur d'énergie de

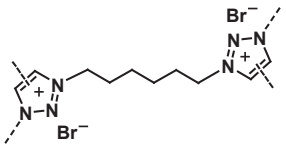
liaison du signal étudié, Δ le décalage du spectre par rapport à la référence et w_i la largeur des signaux.

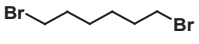
La proportion relative molaire des groupements 1,2,3-triazole et 1,2,3-triazolium est alors obtenue à partir de A_3/A_1. On trouve alors 41:59 mol% pour le réseau TPIL **1**+**2**. Cette valeur a ensuite été le point de départ de calculs statistiques permettant de déterminer la composition du réseau avec les différentes espèces présentes tel que détaillé dans la section suivante.

5. Estimation de la structure du réseau à partir de la composition

L'agent réticulant **2** peut-être engagé dans 0, 1 ou 2 réactions de *N*-alkylation. Sachant que la fraction molaire globale de groupements 1,2,3-triazolium est x = 0,41 et supposant une réactivité indépendante des deux fonctions bromure, on peut estimer les ratios molaires relatifs (r_i) des trois espèces suivantes :

r_{BrT+}, la fraction en chaînes pendantes: 

r_{2T+}, la fraction en points de réticulations (liaisons élastiquement actives): 

et r_2, la fraction en agent réticulant **2** n'ayant pas du tout réagi: 

En utilisant les équations 5-7 ci-dessous,

$$r_{BrT+} = 2x(1-x) \quad (5)$$

$$r_{2T+} = x^2 \quad (6)$$

$$r_2 = (1-x)^2 \quad (7)$$

on trouve les ratios molaires relatifs suivants: r_{BrT+} = 48%, r_{2T+} = 35%, et r_2 = 17%.

La quantité relative de groupements 1,2,3-triazole (r_T) formant des segments linéaires a été déterminée en utilisant la quantité de groupements 1,2,3-triazolium compris dans les espèces BrT+ et 2T+:

$$r_T / (r_{BrT+} + 2r_{2T+}) = 0{,}41/0{,}59 \quad (8)$$

Enfin, tous les ratios relatifs ont été normalisés à un total de 100 % pour obtenir la composition molaire finale:

$$x_T = r_T / (r_T + r_{BrT+} + r_{2T+} + r_2) \quad (9)$$

$$x_{BrT+} = r_{BrT+} / (r_T + r_{BrT+} + r_{2T+} + r_2) \quad (10)$$

$$x_{2T+} = r_{2T+} / (r_T + r_{BrT+} + r_{2T+} + r_2) \quad (11)$$

$$x_2 = r_2 / (r_T + r_{BrT+} + r_{2T+} + r_2) \quad (12)$$

On obtient comme composition molaire finale : x_T = 45 mol%, x_{BrT+} = 26 mol%, x_{2T+} = 20 mol% et x_2 = 9,0 mol%; et comme composition massique: 9,0 wt% de segments linéaires 1,2,3-triazole, 24 wt% de segments 1,2,3-triazolium contenant des chaînes pendantes fonctionnalisées bromure, 63 wt% de segments élastiquement actifs contenant deux groupements 1,2,3-triazolium liés entre eux et 4,0 wt% d'agent réticulant **2** n'ayant pas réagi.

La fraction prédite d'agent réticulant résiduel **2** (w_2 = 4,0 wt%) est très proche de la valeur des fractions solubles (w_s = 2,3-7,3 wt% en fonction de la température et du solvant) déterminée plus tard lors des mesures de gonflements et de taux d'insolubles (section 7, page 169).

La fraction massique de segments élastiquement actifs (63 wt%, avec des fragments de masse M_{2T+} = 686 g.mol^{-1}) permet de calculer une masse moyenne entre points de réticulation : $M_e = M_{2T+} / 0{,}63$ = 1 380 g.mol^{-1}.

La composition du réseau obtenue par ces calculs issus des analyses XPS est représentée dans le **Schéma IV.2** ci-dessous:

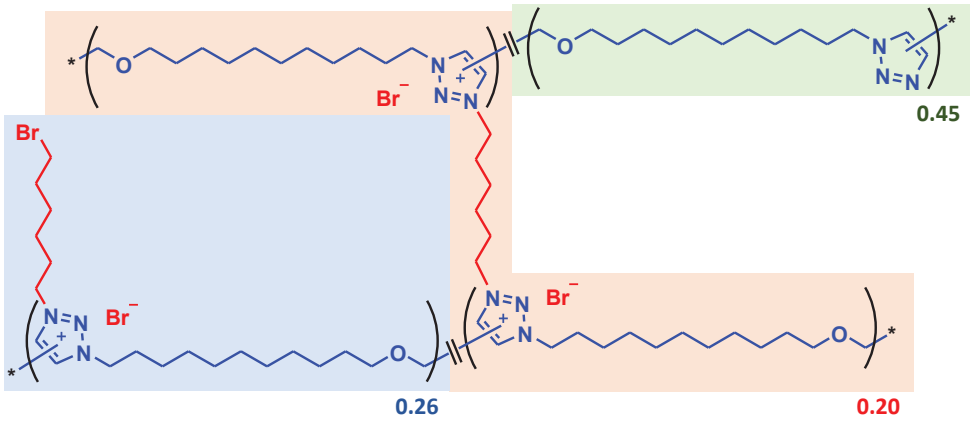


Schéma IV.2: Représentation de la structure du TPIL réticulé (X = 2[**2**]/[**1**] = 1,0) avec les compositions molaires estimées à partir des analyses XPS.

L'analyse par XPS du réseau TPIL nous a permis d'accéder à des valeurs cruciales pour la compréhension structurale de notre matériau alors que les autres méthodes d'analyse s'avéraient inappropriées. L'objectif pour ce réseau TPIL était d'obtenir une forte fraction massique d'entités chargées afin d'obtenir de bonnes propriétés de conduction ionique. Le calcul de la densité de paires d'ions bromure de 1,2,3-triazolium donne :

$$\rho_c = \frac{2*0,63}{M_{2T+}} + \frac{0,24}{M_{BrT+}} = 1,8 \text{ mmol.g}^{-1}.$$

A titre de comparaison, les TPILs non réticulés ont une densité de paires d'ions de l'ordre de 2,5 mmol.g^{-1}, alors que les PILs à base de phosphate de *N*-vinyl-imidazolium possédant les meilleures valeurs de conductivité ionique (Chapitre II, Schéma II.13, page 60) sont caractérisés par des densités de paires d'ions de 3 mmol.g^{-1}.

6. Propriétés thermo-mécaniques des réseaux TPILs

Les propriétés thermo-mécaniques du réseau TPIL **1**+**2** ont été étudiées par DSC, ATG (**Figure IV.8**) et analyse mécanique dynamique (DMA, **Figure IV.9**).

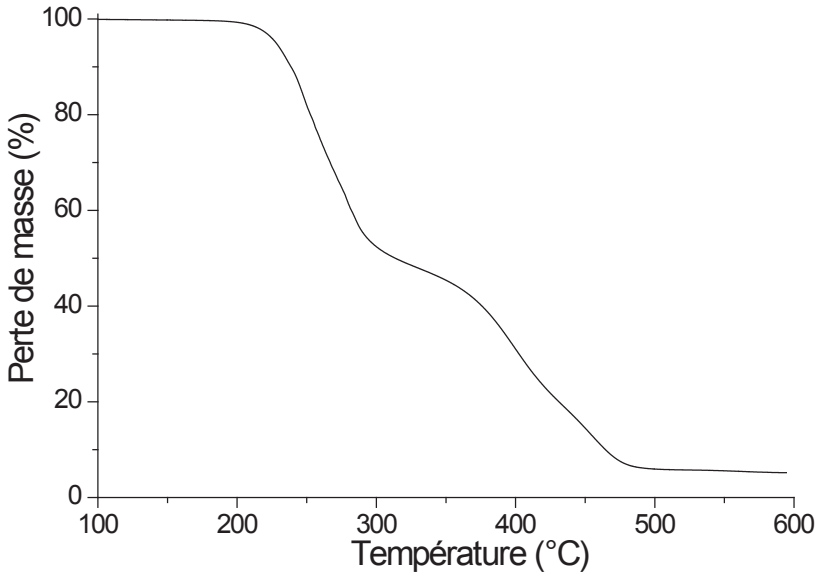


Figure IV.8: Courbe ATG du réseau TPIL **1**+**2** avec $X = 1,0$.

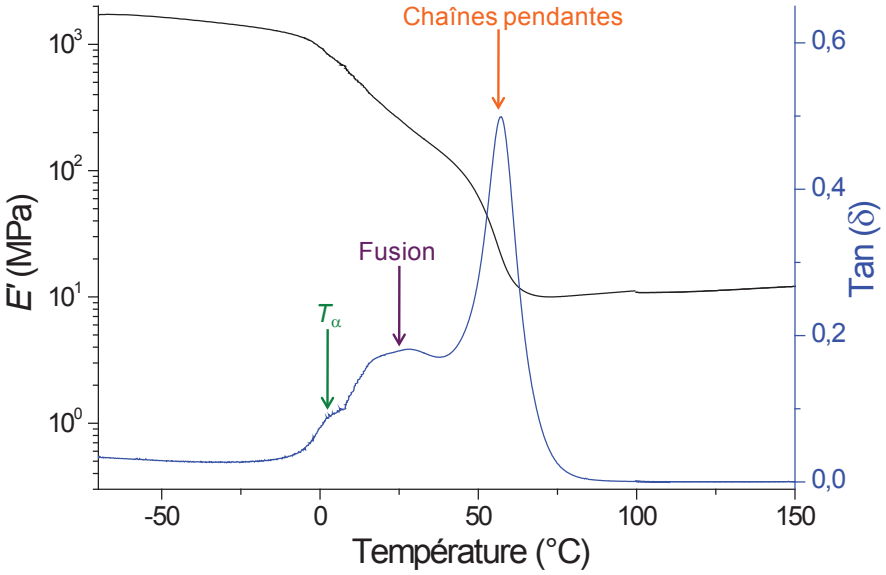


Figure IV.9: Courbes DMA (1 Hz) du réseau TPIL **1**+**2** avec $X = 1,0$.

Le réseau ionique obtenu à partir de **1** et **2** montre une température de transition vitreuse (T_g) de –11 °C et une stabilité thermique élevée avec une T_{d10} égale à 247 °C. Le module de conservation au plateau caoutchoutique (E') pris à 100 °C est d'environ 10 MPa ce qui reflète un réseau extrêmement réticulé. Une première inflexion sur la courbe de E' permet de déterminer la température de transition α (T_α = 3 °C), en accord avec la T_g car on retrouve généralement $T_\alpha \sim T_g + 10$ °C. On remarque qu'au-delà de la T_α la trace de E' présente un deuxième régime entre 20 et 50 °C avec une décroissance continue du signal associée à une deuxième relaxation visible sur Tan δ : nous pensons qu'il s'agit d'une fusion large entre 20 et 40°C, qui doit concerner une faible fraction massique de l'échantillon car aucun signal correspondant n'a pu être détecté par DSC. Cette hypothèse est confortée par des analyses de spectroscopie diélectrique, également plus sensibles que la DSC, mettant aussi en évidence des phénomènes restreints de cristallisation dans ces plages de température. Enfin, une troisième relaxation autour de 57 °C s'accompagne d'un pic intense de tan δ et d'une chute de E' jusqu'au plateau caoutchoutique. Nous attribuons ce dernier signal à la relaxation des chaînes pendantes du réseau (relativement nombreuses dans cet échantillon d'après nos estimations). La **Figure IV.10** schématise la manière dont ces différentes structures coexistent dans le réseau TPIL.

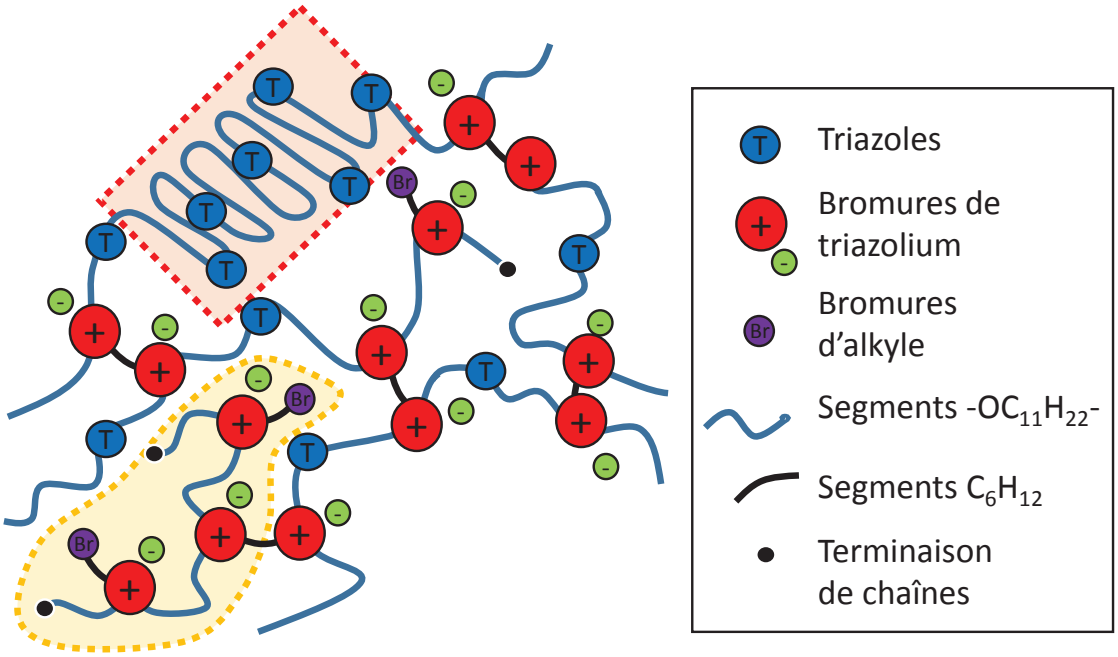


Figure IV.10: Représentation schématique des réseaux TPILs avec la coexistence de multiples structures : en pointillés rouge, domaines cristallins de segments poly(1,2,3-triazoles), en pointillés jaune, chaînes pendantes rattachées au réseau par une extrémité.

7. Tests de gonflements des réseaux dans divers solvants

Les tests de gonflements et fractions d'insolubles dans différents solvants sont des méthodes classiques de caractérisations des réseaux polymères afin d'avoir une estimation indirecte de leur densité de réticulation ainsi que de leur stabilité chimique. Ces mesures ont été effectuées sur le réseau **1**+**2**, recuit à 110 °C pendant 48 h, après immersion d'environ 300 mg de réseau pendant 72 heures à des températures allant de 25 à 80 °C en fonction du solvant, dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le chloroforme ($CHCl_3$), le méthanol (MeOH) ou le *N*,*N*-diméthylformamide (DMF) et aussi pendant 72 heures à 110 °C dans l'eau (H_2O), le 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) et le toluène ($PhCH_3$). Des réactifs halogénés comme le 1,6-dibromohexane **2**, le 1,8-diiodooctane **3** et le 1-bromopentane (n-$C_5H_{11}Br$) ont aussi été testés pendant 72 heures à 110 °C.

Les taux de gonflement et fractions solubles ont été mesurés. Les réseaux gonflés ont été pesés et ensuite séchés sous vide. La fraction soluble (w_s) a été calculée avec l'équation 13 :

$$w_s = 1 - m_d/m_0 \tag{13}$$

avec m_0 la masse initiale de l'échantillon et m_d la masse de celui-ci après extraction de la fraction soluble et séchage.

Le taux de gonflement ($1/q_2$) a été calculé avec l'équation 14 :

$$1/q_2 = \rho_p(q_1 - 1) / \rho_s \tag{14}$$

ou q_1 est le ratio des masses échantillon gonflé sur échantillon sec, ρ_s est la masse volumique du solvant (ρ_s = 1,325 g.cm^{-3} pour CH_2Cl_2, ρ_s = 1,492 g.cm^{-3} pour $CHCl_3$, ρ_s = 0,791 g.cm^{-3} pour MeOH, ρ_s = 0,944 g.cm^{-3} pour DMF, ρ_s = 1,000 g.cm^{-3} pour H_2O, ρ_s = 1,454 g.cm^{-3} pour TCB, et ρ_s = 0,865 g.cm^{-3} pour $PhCH_3$) et ρ_p la masse volumique du réseau polymère (ρ_p = 1,190 g.cm^{-3} calculée à partir de la masse volumique du monomère **1** ($\rho_{\mathbf{1}}$ = 1,000 g.cm^{-3}) et la masse volumique de l'agent réticulant **2** ($\rho_{\mathbf{2}}$ = 1,586 g.cm^{-3}) en fonction de la fraction massique initiale de chacun dans le mélange bi-composant neutre de départ).

Tableau IV.1: Taux de gonflements et fractions solubles d'un réseau TPIL **1**+**2** avec X = 1,0.

		CH_2Cl_2	$CHCl_3$	MeOH	H_2O	DMF	H_2O	TCB	$PhCH_3$	**2**	**8**	n-$C_5H_{11}Br$
	T [°C]	20	20	50	80	80	110	110	110	110	110	110
1+**2**	w_s [a] [%]	4,8	4,9	3,9	2,3	4,2	1,8	5,1	2,3	100	100	100
	$1/q_2$ [b]	2,5	2,7	1,8	1,3	2,0	1,3	1,5	1,4	24h[c]	96h[c]	24h[c]

[a] Calculé à partir de l'équation 13; [b] Calculé à partir de l'équation 14; [c] temps nécessaire pour la dissolution complète du réseau TPIL.

Le réseau TPIL **1**+**2** montre une stabilité chimique remarquable étant donné qu'il gonfle modérément ($1/q_2$ varie de 1,3 à 2,7) et que les fractions insolubles sont faibles (w_s varie de 2,3 à 5,1 %) dans une large gamme de solvants et à des températures allant de 25 à 80 °C. Même après chauffage à 110 °C pendant 72 heures dans l'eau, le 1,2,4-trichlorobenzène ou le toluène, les nœuds de réticulation covalents sont maintenus et le réseaux présente encore des taux de gonflement ($1/q_2 < 1,5$) ainsi que des fractions solubles ($w_s < 5\%$) relativement faibles. Ces valeurs sont caractéristiques de réseaux fortement réticulés, comme par exemple les résines époxy. Les valeurs de fractions solubles sont, comme on l'a vu précédemment, comparables aux résultats XPS qui concluaient en la présence de 4,0 wt% d'agent réticulant **2** n'ayant pas réagi.

En revanche, le réseau a un comportement totalement différent quand il est exposé à un excès d'alcane halogéné tel que le 1-bromopentane, ou les dihalogénures 1,6-dibromohexane (**2**) et 1,8-diiodooctane (**8**). On voit alors apparaître une complète dissolution du réseau dans les 24 à 96 heures à 110 °C (**Figure IV.11**). Dans ce cas, le temps nécessaire pour complètement dissoudre le réseau (t_d) a été reporté dans le **Tableau IV.1**.

On notera que cette dissolution est plus rapide en présence d'un excès de bromoalcanes comparé à un excès de iodoalcanes (24 h avec **2** et 1-bromopentane *vs* 96 h avec **8**).

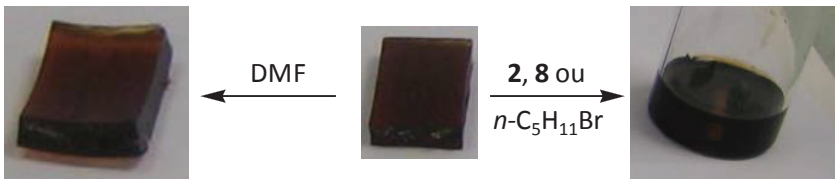


Figure IV.11: Photographies du gonflement dans le $CHCl_3$ (gauche) et de la dissolution dans un excès d'halogénoalcane (droite) du réseau équilibré (centre).

Etant donné la stabilité chimique des nœuds de réticulation 1,2,3-triazolium dans les autres solvants, la dissolution totale de ces derniers dans les alcanes halogénés est particulièrement surprenante et pose question. En effet, ce comportement intriguant indique une possible réaction de trans-*N*-alkylation entre les groupements 1,2,3-triazolium et les halogénures d'alkyle. Les substituants élastiquement actifs en position *N*-1 ou *N*-3 des nœuds de réticulation 1,2,3-triazolium semblent s'échanger avec des groupements alkyle élastiquement inactifs jusqu'à ce que le matériau soit complètement dé-réticulé et qu'il ne reste que des oligomères poly(1,2,3-triazolium), voire que des liquides ioniques 1,2,3-triazolium (**Schéma IV.3**). Les réactions de trans-*N*-alkylation de cette nature demeurent encore inexplorées bien que des interrogations similaires aient déjà été reportées pour les liquides ioniques à base imidazolium,[2] et les sels d'ammonium quaternaires.[3,4]

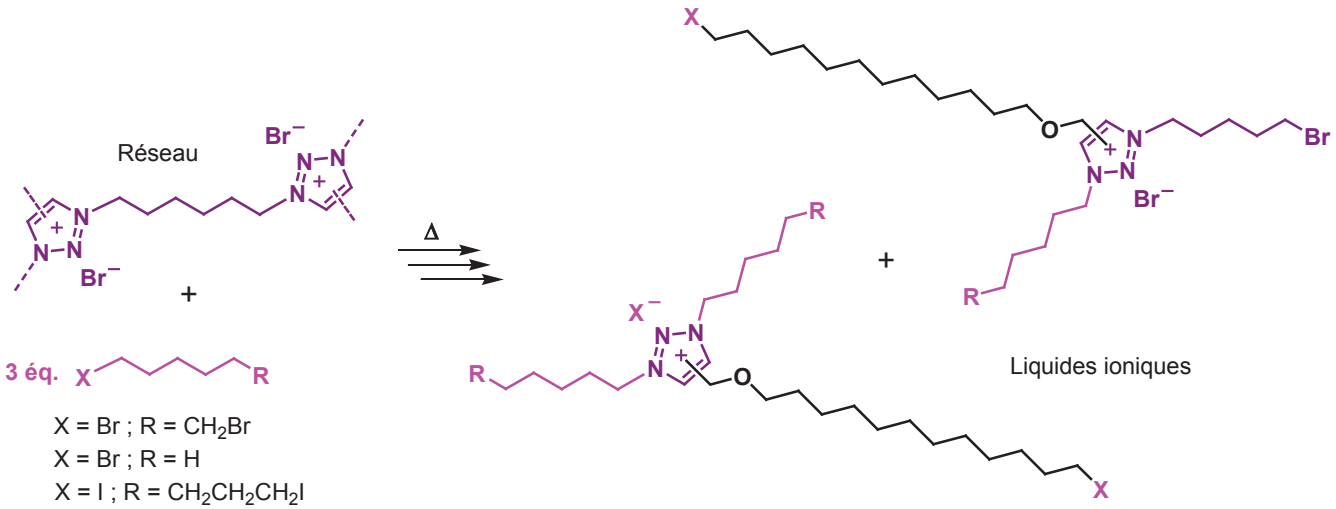


Schéma IV.3: Réactions de trans-*N*-alkylation entre les groupements 1,2,3-triazolium et les alcanes halogénés.

Avant de discuter de l'aspect mécanistique de cette réaction de trans-*N*-alkylation, de son implication au niveau de la dynamique des réseaux TPILs et des propriétés singulières de ces nouveaux matériaux (section B), nous avons tenté de mettre celle-ci en évidence sur des molécules modèles par spectroscopie RMN ^{1}H et ^{13}C.

8. Mise en évidence de la réaction de trans-*N*-alkylation par spectroscopie RMN

La réaction de trans-*N*-alkylation a été suivie par spectroscopie RMN ^{1}H et ^{13}C en utilisant deux composés modèles. Tout d'abord un TPIL linéaire **5** a été obtenu en deux étapes par polyaddition par CuAAC de **1** et quaternisation quantitative des groupements 1,2,3-triazole avec le iodométhane (CH_3I).[27] Ce composé macromoléculaire modèle purement 1,4-disubstitué a été choisi car sa structure en C_{11} est représentative de la structure du réseau et son spectre RMN est plus simple que celui de mélanges de dérivés 1,4- et 1,5-disubstitués. Ensuite, un composé modèle moléculaire IL à base 1,2,3-triazolium **7** a été synthétisé afin de réaliser cette fois-ci la réaction en masse (**Schéma IV.4**).

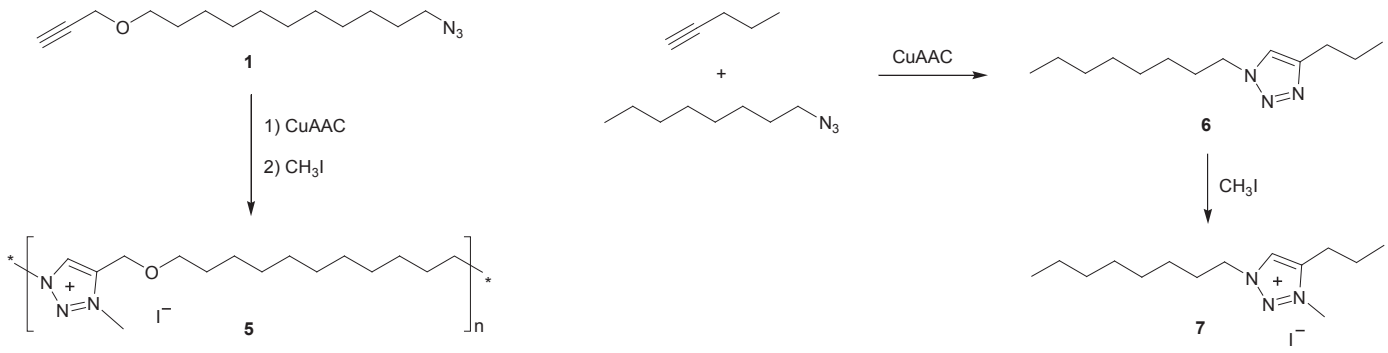


Schéma IV.4: Voies de synthèse du TPIL **5** et du TIL **7**.

8.1 Mise en évidence expérimentale de la réaction de trans-*N*-alkylation par spectroscopie RMN ^{1}H

Dans cette première étude, il est impératif de travailler en solution pour s'assurer de la miscibilité et de la compatibilité entre le TPIL et l'agent transalkylant CD_3I. Ainsi, des solutions dans le DMF de l'analogue linéaire **5** du réseau TPIL et de 5 équivalents de iodométhane deutérié (CD_3I) (25 wt% de TPIL) ont été répartis dans différents tubes scellés (le CD_3I étant volatile à la température d'étude) pour être chauffées à 110 °C pendant des temps allant de 15 à 70 heures. Les produits bruts obtenus ont été évaporés sous vide, dissous dans le DMSO-d_6 et caractérisés par RMN ^{1}H. Ce suivi du TPIL isolé après différents temps de réaction indique une

diminution graduelle du signal à 4,24 ppm qui est associé au méthyl en position *N*-3. L'absence de changement des intégrales des signaux des méthyles du cycle 1,2,3-triazolium confirme que cette disparition est due à une substitution partielle du CH_3 en position *N*-3 des groupements 1,2,3-triazolium par un groupement CD_3 (**Figure IV.12**). Dans le même temps on remarque que l'intégration du signal du 1,2,3-triazolium à environ 8,92 ppm reste constante malgré une légère diminution de son intensité. Cette légère évolution n'a pas d'influence sur l'amplitude du signal à 4,23 ppm étant donné que c'est le signal du CH_2 en positon *C*-4 qui a été utilisé pour normaliser l'ensemble de ces spectres aux différents temps de réaction. Cette valeur d'intégration constante prouve qu'il n'y a pas formation de groupement 1,2,3-triazole suite à des réactions de désalkylation ou d'élimination à 110 °C ce qui est aussi confirmé par l'absence de pic à environ 8 ppm. On notera que cette valeur demeure aussi constante lorsque l'on effectue un simple chauffage du TPIL **5** pendant une durée prolongée, ce qui atteste aussi de l'absence de désalkylation sous l'effet de la chaleur. Enfin, il faut garder à l'esprit que seul le CH_3 en position *N*-3 est échangé et non le CH_2 en position *N*-1 ce qui aurait conduit à une scission des chaînes qui n'a pas été décelée.

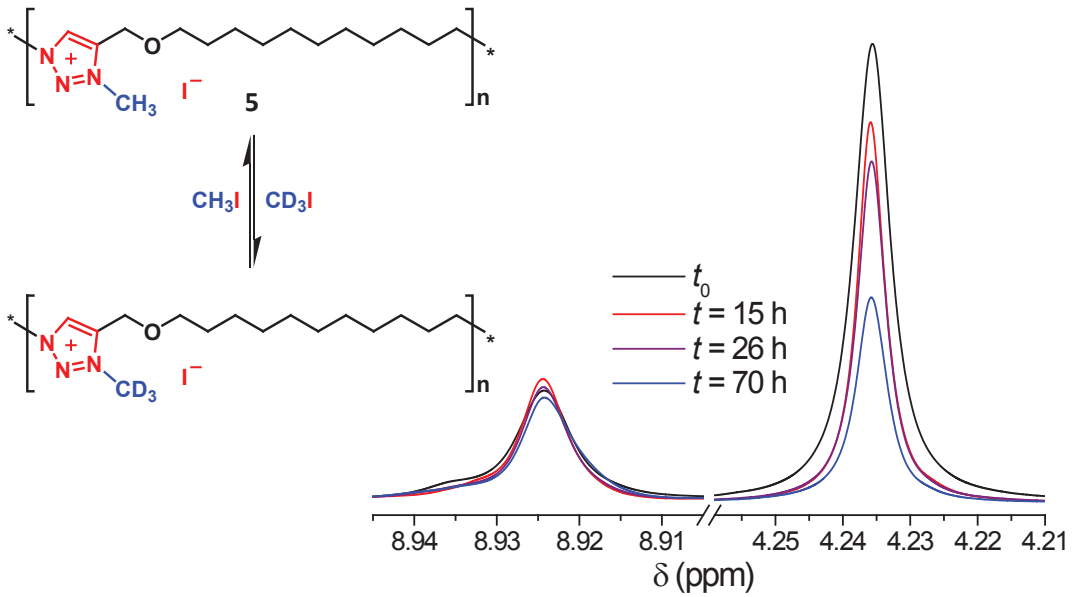


Figure IV.12: Suivi par RMN ^{1}H de la reaction de trans-*N*-alkylation dans le DMF entre le CD_3I et le iodure de poly(3-méthyl-1,2,3-triazolium) **5**.

8.2 Mise en évidence expérimentale de la réaction de trans-*N*-alkylation par spectroscopie RMN ^{13}C

Afin d'exclure toute possibilité de labilité des protons supposés légèrement acides du CH_3 en position *N*-3 des groupements 1,2,3-triazolium et ainsi de s'assurer que cette substitution n'est pas due à des échanges *C*-*H* mais bien à des échanges de liaison *C*-*N*, nous avons aussi effectué un suivi de la réaction de trans-*N*-alkyaltion par RMN ^{13}C quantitative. Un mélange homogène du TIL **7** et de 5 équivalents de iodométhane marqué au ^{13}C (40 wt% de **7** et 60 wt% de $^{13}CH_3I$) a été réparti dans différents tubes scellés sous vide. Ainsi, grâce à la miscibilité entre le TIL **7** et le $^{13}CH_3I$, on peut à présent travailler sans solvant additionnel ce qui permet de se rapprocher des conditions de mise en œuvre du réseau TPIL (bien que l'on puisse considérer le $^{13}CH_3I$ comme un réactif et un solvant de la réaction). Chaque tube a été chauffé à 110 °C pendant un temps allant de 24 à 188 heures. L'excès de CH_3I et de $^{13}CH_3I$ a été ensuite évaporé sous vide et le produit résultant dissous dans le DMSO-d_6 pour être caractérisé par RMN ^{13}C quantitative (**Figure IV.13**). L'augmentation forte et progressive du signal à 37,45 ppm (valeur de l'intégration du signal multipliée par 65) corrobore bien le remplacement des groupes CH_3 en position *N*-3 des groupements 1,2,3-triazolium par le $^{13}CH_3$ et confirme donc qu'une réaction de trans-*N*-alkylation s'est effectivement mise en place par des échanges covalents au niveau de la liaison *C*-*N*. Dans un même temps, l'intégration du signal du 1,2,3-triazolium à environ 143,9 ppm reste constante ce qui prouve qu'il n'y a pas formation de groupement 1,2,3-triazole suite à des réactions de désalkylation ou d'élimination à 110 °C. De même, le signal du CH_2 en position *N*-1 reste constant ce qui atteste bien que la réaction de trans-*N*-alkylation ne se déroule qu'au niveau du CH_3 en position *N*-3.

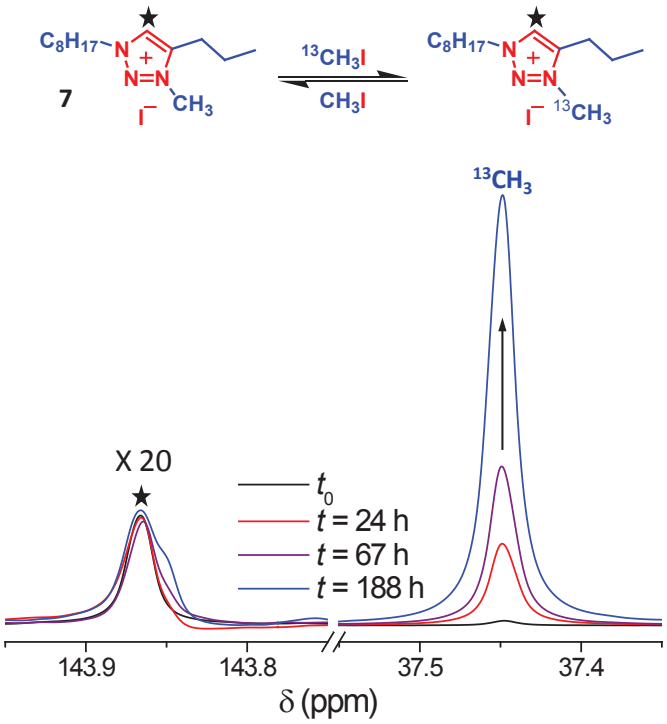


Figure IV.13: Suivi par RMN ^{13}C de la réaction de trans-*N*-alkylation en masse entre le $^{13}CH_3I$ et l'iodure de 1,2,3-triazolium **7**.

9. Conclusions

Nous avons efficacement transposé la combinaison de la synthèse monotope sans solvant ni catalyseur de TPILs à l'élaboration d'un réseau TPIL pouvant être obtenu aisément sous différentes formes, tailles et épaisseurs. Les aspects cinétiques de la synthèse de ce réseau ont été étudiés par spectroscopie RMN ^1H et ont montré que les réactions de polyaddition et de *N*-alkylation s'effectuent de manière concomitante et que le matériau se forme par la croissance successive de branchements ioniques menant par percolation au réseau final. Une étude originale par spectroscopie XPS a permis de calculer la composition précise de ce réseau comportant environ 87 % massique de branchements chargés. Les propriétés thermo-mécaniques, de gonflement et de stabilité en solvant de ce réseau ont été caractérisées. Ainsi, ce nouveau matériau présente une faible valeur de T_g (–11 °C), une bonne stabilité thermique (T_{d10} = 247 °C) et un module de conservation au plateau caoutchoutique élevé (E' = 10 MPa) ainsi que des taux de gonflement et des fractions solubles faibles ($1/q_2$ varie de 1,3 à 2,7 et w_s varie de 2,3 à 5,1 %) dans une large gamme de solvants ce qui est caractéristique d'un réseau hautement réticulé. En

revanche, la dissolution du matériau dans les alcanes halogénés nous a permis de découvrir l'existence d'un phénomène de trans-*N*-alkylation au sein des nœuds de réticulation 1,2,3-triazolium du réseau. Cette réaction de *N*-alkylation a été démontrée par des analyses de spectroscopie RMN ^{1}H et ^{13}C mettant en évidence des échanges covalents de substituants en position *N*-3 du groupement 1,2,3-triazolium. On notera cependant que les cinétiques d'échange mises en place avec les composés modèles sont relativement lentes et incomplètes (diminution de 60% en 70 h à 110 °C pour le TPIL **5** avec le CD_3I) ce qui peut être expliqué par le fait que la réaction de *N*-alkylation est effectuée en milieu dilué. On peut penser que cette réaction de trans-*N*-alkylation pourrait être transposée *in-situ* aux réseaux réticulés sans présence de solvants et à plus haute température. Par ailleurs, bien que la mise en évidence des trans-*N*-alkylation ait été réalisée avec des composés iodés (beaucoup plus faciles à manipuler car ils ont des températures d'ébullition plus élevée), les tests de solubilité semblent montrer que les réactions d'échanges sont plus rapides avec des composés bromés.

Nous allons donc étudier dans la partie suivante le comportement mécanique de réseaux TPILs réticulés par des agents dibromés. Les réactions de trans-*N*-alkylation devraient permettre de réorganiser les points de réticulation dans le matériau, et conférer une certaine malléabilité et plasticité à ces réseaux thermodurcissables (**Schéma IV.5**). Ces propriétés uniques ont déjà été démontrées pour quelques types de réactions d'échanges et la nouvelle classe de matériaux plastiques résultants a été dénommée vitrimères.

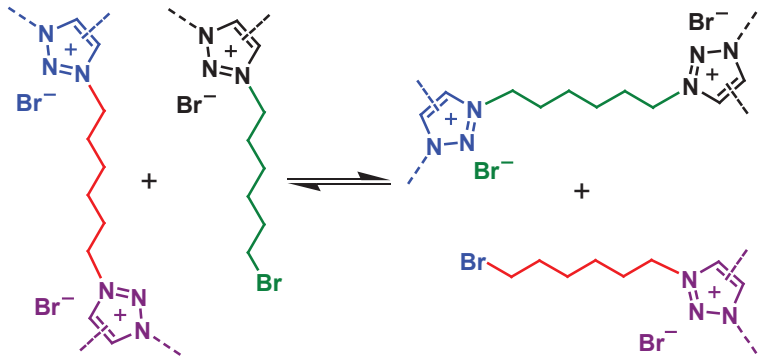


Schéma IV.5: Schéma réactionnel présentant les réactions de trans-*N*-alkylation, à l'origine des échanges de substituants entre 1,2,3-triazoliums et des réorganisation de points de réticulation.

B. Comportement vitrimère des réseaux TPILs

1. Introduction

Nous avons démontré dans la partie précédente la présence de réactions de trans-*N*-alkylation entre les cycles 1,2,3-triazolium et l'iodure de méthyle. L'extension de ce type de réaction avec des halogénures d'alkyle plus longs est également fortement suggérée par la solubilisation lente des réseaux TPILs dans des solvants halogénés à haute température (*n*-C_5H_{11}-Br, Br-C_6H_{12}-Br, I-C_8H_{16}-I). La détermination de la composition des réseaux TPILs réalisée à partir des analyses XPS nous a permis d'estimer qu'une fraction importante des réticulants halogénés restaient sous forme de chaînes pendantes et donc a priori disponibles pour des réactions d'échange par trans-*N*-alkylation *in-situ* avec des nœuds de réticulation 1,2,3-triazoliums. Ce type d'échange permettant de réorganiser de manière dynamique un réseau réticulé sans en changer la topologie correspond tout à fait à la classe de matériaux baptisés *vitrimères* par Ludwik Leibler en 2011.[5] Par rapport à la gamme de vitrimères développés depuis, les réseaux réticulés à base 1,2,3-triazolium décrits dans ces travaux de thèse constituent le premier exemple de vitrimère *fonctionnel* où les groupes échangeables ont une fonction supplémentaire, à savoir permettre la conduction ionique. Après un bref état de l'art sur les vitrimères, on s'attachera à décrire les caractéristiques et les propriétés du réseau TPIL étudié dans la partie précédente.

2. Etat de l'art sur les vitrimères

Depuis les vingt dernières années, des efforts considérables ont été faits par différentes communautés de chimistes des polymères afin de remplacer les points de réticulation permanents dans les réseaux polymères par des liaisons réversibles. L'objectif est de maintenir les excellentes propriétés des réseaux réticulés quand les liaisons sont associées, puis de pouvoir rompre temporairement les liaisons (typiquement par une augmentation de la température) afin de remettre en forme le matériau. Un nombre croissant d'exemples peut être trouvé dans la littérature, faisant usage de liaisons réversibles plus ou moins fortes, des liaisons hydrogène aux liaisons covalentes réversibles. Dans le dernier cas de figure, le comportement de ces matériaux

peut être illustré par l'exemple précurseur de Wudl et al : les réactions de Diels-Alder entre un tri-maléimide et un tétra-furfuryl sont fortement déplacées vers la formation d'un adduit à basse température (T < 80 °C), ce qui se traduit par la formation d'un réseau avec une forte densité de réticulation, et des propriétés similaires à une résine époxy-amine. A haute température (T > 120 °C), l'équilibre de Diels-Alder se retrouve déplacé en faveur des maléimides et furfuryls de départ, et le réseau se dépolymérise en monomères liquides.[6]

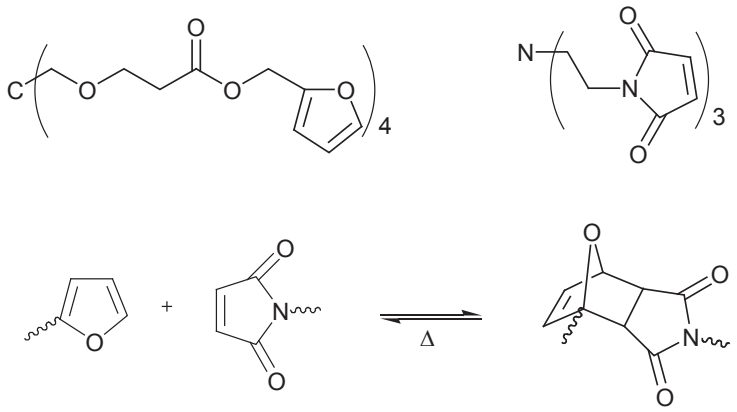


Schéma IV.6: Réaction de Diels-Alder entre un tri-maléimide et un tétra-furfuryl.

Les vitrimères introduits par l'équipe de Leibler et 2011 constituent un cas particulier de réseaux réversibles où l'équilibre de réaction se fait entre espèces de même nature chimique, et donc uniquement par échange d'un substituant.[5] Les changements de température ne modifient donc pas les équilibres de populations ni la topologie des réseaux. Cependant, les réactions d'échange permettent de réorganiser l'agencement de points de réticulation, typiquement de manière à relaxer les contraintes quand le matériau est soumis à une déformation extérieure. Le matériau possède donc une certaine malléabilité tout en gardant à tout instant une structure tridimensionnelle permanente (**Figure IV.14**).

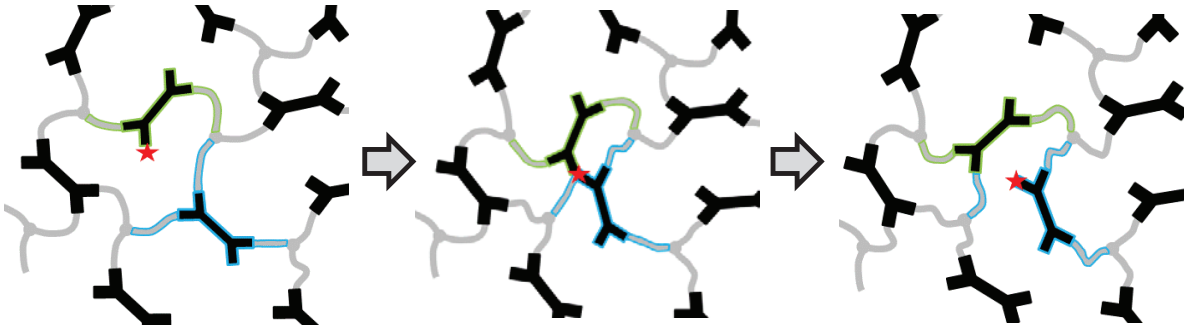


Figure IV.14: Principe de la réorganisation de points de réticulation conférant une malléabilité sans dépolymérisation. Le nœud de réticulation bleu (trifonctionnel) est transféré sur le segment vert par échange de substituants.

Le concept a été initialement démontré à partir de réseaux époxy-acides qui réagissent en formant des groupes β-hydroxyl-ester (**Schéma IV.7**). Les équilibres de transestérification entre hydroxyls et esters, dont les cinétiques peuvent être contrôlées par la catalyse (notamment avec divers sels métalliques), contrôlent alors les temps de relaxation du matériau réticulé.

Ce changement représente une avancée conceptuelle et pratique importante en ce qui concerne les propriétés physiques de matériaux polymères. Alors que les propriétés dynamiques des polymères classiques en fondu sont contrôlées par la diffusion des chaînes polymères dans le fondu et se traduisent par des variations rapides de la viscosité au voisinage de la température de transition vitreuse (loi Williams-Landel-Ferry (WLF)),[7] les dynamiques des vitrimères sont contrôlées par la cinétique des réactions chimiques d'échange, et de ce fait suivent une dépendance en température Arrhénienne, c'est-à-dire beaucoup plus lente et régulière sur une large gamme de température.

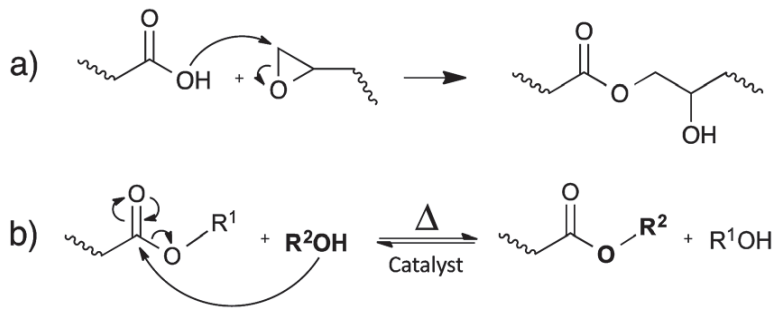


Schéma IV.7: a) Réaction entre époxyde et acide carboxylique résultant en une unité de répétition contenant des fonctions ester et hydroxyle ; b) Réaction catalysée de transestérification pouvant opérer à haute température.

La **Figure IV.15** montre la dépendance de la viscosité en température de plusieurs matériaux selon une présentation utilisée par Angell (log(η) en fonction de T_g/T, en prenant pour définition de la température de transition vitreuse : $\eta(T_g) = 10^{12}$ Pa.s).[8] Alors que la viscosité des polymères organiques classiques varie fortement au voisinage de la T_g, et plus lentement aux hautes températures, les verres de silice (dits verres forts) ainsi que les vitrimères ont un comportement Arrhénien (soit une droite selon cette représentation).

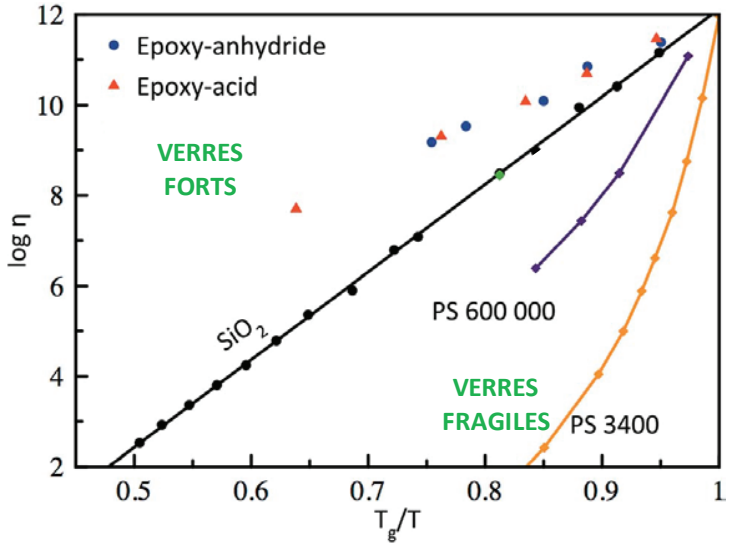


Figure IV.15: « Angell fragility plot » montrant la viscosité en fonction de l'inverse de la température normalisée avec T_g (ou $T_{vitrification}$ pour les vitrimères quand $T_v > T_g$). Les thermoplastiques tels que le polystyrène (PS) sont caractérisés par une chute sévère de leur viscosité au voisinage de la T_g suivant un modèle WLF et font partie des verres dits fragiles, contrairement aux vitrimères (époxy-acide en triangle rouge et époxy-anhydride en rond bleu) qui montrent une dépendance Arrhénienne de leur viscosité qui résulte en une diminution progressive de celle-ci similaire à la silice et font donc partie des verres dits forts.

Contrairement aux verres de silice ou aux polymères organiques linéaires qui ne possèdent qu'un seul mode de relaxation (l'échange de ponts Si-O dans les verres de silice ou les diffusions de chaines dans les polymères linéaires), les vitrimères présentent ces deux modes de relaxation à la fois. Le premier mode est lié à la diffusion des chaines maintenues dans un réseau permanent, il lui correspond la température de transition vitreuse T_g, déterminant le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique (mesurée classiquement par DSC dans les polymères réticulés). Le second mode de relaxation dérive de la réaction d'échange des nœuds de réticulation du réseau, il se passe à des temps plus longs (ou à des températures plus élevées) et

est *terminal* i.e. correspond à une transition entre un état caoutchoutique et un état liquide avec une viscosité associée. Lorsque la vitesse de déformation du matériau est plus faible que le temps de relaxation du matériau, le réseau a le temps de réarranger sa topologie et se déforme en fluant, i.e. sans stocker de contraintes élastiques. A ce temps de relaxation *terminal* correspond une seconde température de transition vitreuse T_v au sens d'Angell, à savoir :

$\eta(T_v) = E'.\tau^* = 10^{12}$ Pa.s avec E' le module de conservation dans l'état caoutchoutique en Pa et τ^* le temps de relaxation terminal en s.

Du Prez et al. ont récemment proposé une revue répertoriant les différents matériaux vitrimères, ainsi que les chimies impliquées dans leurs synthèses et dans les réactions d'échanges à l'œuvre.[9] On peut proposer ici un classement selon les différents types de réactions d'échanges :

- Trans-estérifications (dont esters boroniques) (**Schéma IV.8 A**),[5,7,10-13]
- Métathèses croisées : alcènes,[14,15] disulfures,[16-22] imines,[23] (**Schéma IV.8 B**),
- Echanges siloxane/silanols (**Schéma IV.8 C**),[24]
- Trans-carbamoylations (**Schéma IV.8 D**),[25]
- Trans-aminations (**Schéma IV.8 E**),[26]

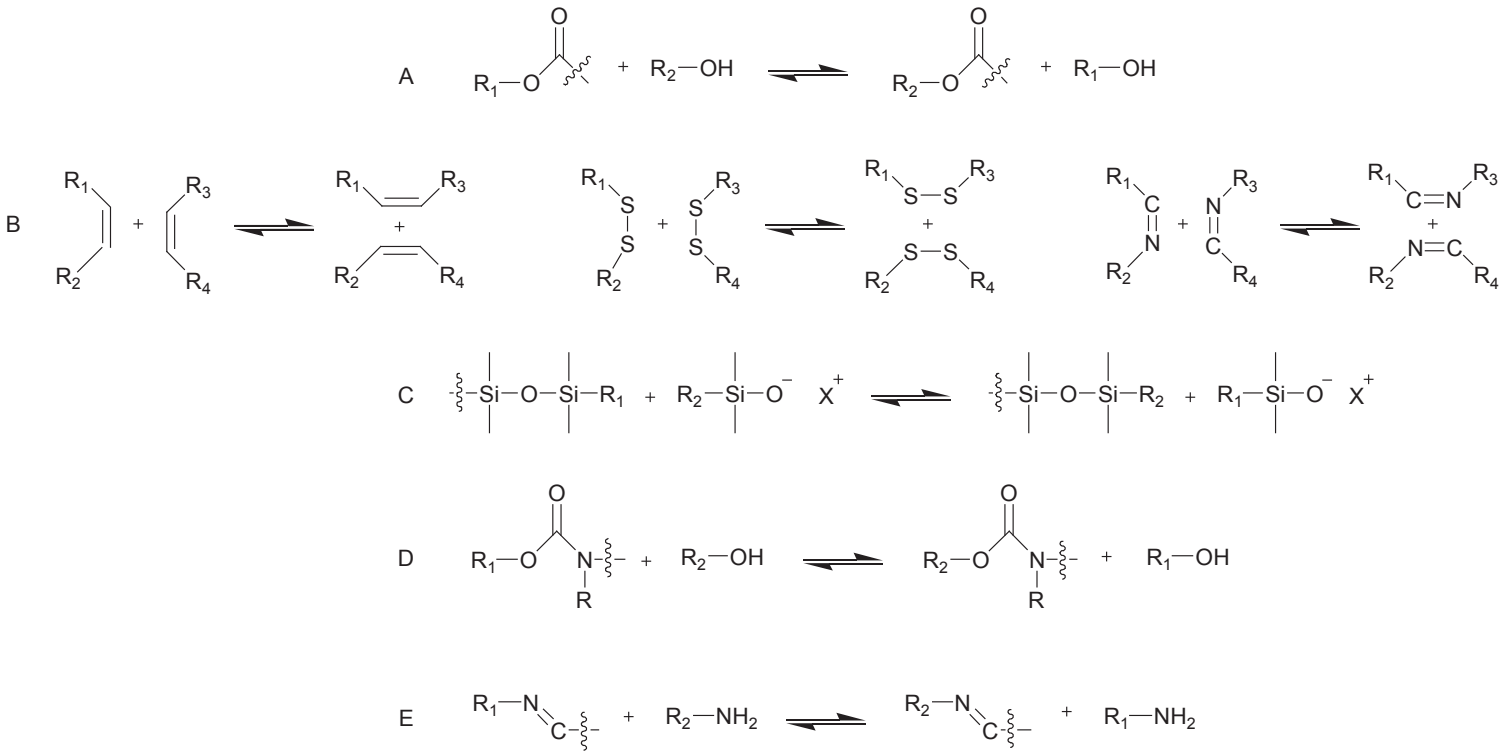


Schéma IV.8: Différents types de réaction d'échange appliquées aux vitrimères.[8]

Dans beaucoup de cas, ces équilibres d'échanges avec des substituants « classiques » (alkyls, aromatique) se font très lentement, même à températures élevées. L'utilisation de catalyseurs ou de dérivés avec des réactivités exacerbées permet de diminuer drastiquement les temps de relaxation de manière à remettre en forme le matériau sans dégradation thermique. Nous ne procéderons pas au sein de cette thèse à une description exhaustive des systèmes cités ci-dessus, mais allons par la suite mentionner quelques exemples pertinents.

Guan et al. réticulent des polybutadiènes 1,4-cis par voie peroxyde, et introduisent un catalyseur additionnel de Grubbs II.[14,15] Le catalyseur s'insère dans le réseau par scission d'une insaturation, et permet par la suite des réactions de métathèse croisée avec d'autres insaturations du réseau. Les réactions d'échange sont suffisamment rapides pour apporter une malléabilité à température ambiante (avec des temps de relaxation pouvant atteindre 20 min). La stabilité thermique et chimique à long terme des catalyseurs de métathèse restant problématique, ce type de système semble avant tout utile pour apporter une malléabilité limitée dans le temps : par exemple faire pénétrer le catalyseur dans une pièce en caoutchouc réticulée de manière à la

déformer de manière plastique, puis « tuer » le catalyseur pour rendre la forme permanente. On peut aussi penser à de nombreuses applications en tant que colles.

Une alternative aux équilibres contrôlés par un catalyseur est illustrée par la trans-amination via une addition de Michael d'uréthanes vinylogues à partir de de 100 °C, proposée par Du Prez et al. en 2015.[26] Ce type d'équilibre a été utilisé dans des réseaux denses de propriétés comparables à des résines époxy-amine, les faibles temps de relaxation à haute température (85 secondes à 170 °C) permettent de mettre en forme le matériau par compression ou moulage.

Odriozola et al. ont développé plusieurs systèmes utilisant la métathèse de disulfures aromatiques, sans catalyseurs, dans des réseaux poly(urée-uréthane) ou époxy. Dans un article récent, ils ont notamment développé des diamines aromatiques contenant un pont disulfure : ces molécules peuvent être utilisées en tant que durcisseurs dans des résines époxy, tout en étant re-moulables et déformables à haute température. De manière très intéressante, ces travaux font aussi état de recyclage de matériaux composites thermodurs, en séparant les fibres et la matrice à l'aide d'un dissolvant contenant une fonction thiol.[22]

En résumé, les vitrimères combinent les avantages des matériaux thermodurcissables et des thermoplastiques. Les propriétés « d'auto-réparation » mises en avant par certains auteurs découlent directement de la plasticité de ces réseaux à haute température. Les modes de mise en forme des vitrimères peuvent varier en fonction du temps de relaxation atteignable, sachant que de manière générale, les temps de relaxation restent longs par rapport aux polymères thermoplastiques usuels. Les mises en forme par moulage ou compression sont adaptées aux temps de relaxation longs et conviennent à la plupart des vitrimères. Les méthodes d'extrusion-injection plus intéressantes d'un point de vue industriel nécessitent des temps de relaxation très courts (< 1 s) et demeurent encore difficilement accessibles avec les systèmes reportés jusqu'à présent. Finalement, dans la mesure où la structure tridimensionnelle des réseaux nécessite l'application d'une contrainte extérieure pour déformer plastiquement le matériau, les modes de mise en forme faisant intervenir uniquement l'écoulement du matériau sous son propre poids (ex : rotomoulage) resteront probablement inapplicables.

Les équilibres de réaction dynamiques apportant une certaine malléabilité à ces matériaux permettent de fait de dépolymériser ces matériaux en présence de petites molécules ou de solvants capables d'interférer dans les réactions d'échange. Ceci peut être un avantage en matière de recyclabilité, mais aussi un fort inconvénient, en particulier pour les vitrimères basés sur des trans-estérifications qui vont dépolymériser en présence d'eau ou d'alcools.

Par rapport aux premiers systèmes époxy-acide et époxy-anhydride décrits par l'équipe de Leibler, où les vitesses d'échanges peuvent être contrôlées par la présence de catalyseurs, les innovations apportées ultérieurement se sont donc focalisées sur trois stratégies distinctes : i) réduire les temps de relaxation de manière à mettre en forme plus facilement les matériaux, ii) supprimer l'utilisation de catalyseurs (en particulier l'utilisation de sels métalliques) soit en passant à des catalyseurs organiques, soit en développant ou réutilisant des réactions d'échanges plus rapides et iii) développer des équilibres d'échange avec des réactifs « atypiques » parfaitement orthogonaux aux solvants usuels, afin d'obtenir une meilleure résistance chimique aux solvants et de développer des agents « dé-réticulants » très spécifiques.

Les équilibres de trans-*N*-alkylation mis en évidence dans les réseaux poly(1,2,3-triazoliums) ouvrent donc la voie sur une nouvelle gamme de vitrimères innovants sur de nombreux points : sans catalyseurs, inertes dans une très large gamme de solvants. Par ailleurs, les visées applicatives des vitrimères restent actuellement centrées sur des matériaux de structure, que ce soit en tant que matériaux massifs ou en tant que matrices dans des matériaux composites. Les réseaux à base 1,2,3-triazolium décrits dans cette thèse constituent de ce fait une réelle innovation, dans la mesure où les unités échangeables sont des cations offrant de plus une *fonction* au matériau, par exemple la conductivité ionique ou la possibilité d'échanger des ions. Ce sont les propriétés mécaniques et rhéologiques typiques des matériaux vitrimères qui seront examinées plus en détails dans la suite de ce chapitre.

3. Mise en évidence du comportement vitrimère des réseaux TPILs par étude rhéologique des temps de relaxations

La mesure rhéologique des temps de relaxation est le test de référence pour caractériser et mettre en évidence le comportement vitrimère d'un matériau réticulé. Ainsi, la capacité de nos matériaux à fluer et relaxer les contraintes par échanges constants des nœuds de réticulation des groupements 1,2,3-triazolium a été étudiée par des expériences de relaxation de contrainte. Une série d'une dizaine d'échantillons a été effectuée en utilisant un moule en téflon directement adapté à la géométrie du rhéomètre (disques de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur). Pour cela nous sommes partis d'une quantité totale d'environ 15 g de matière. On notera que ces expériences de relaxation de contrainte peuvent être relativement délicates à mettre en place car les modules élevés des matériaux dans l'état caoutchoutique (10 MPa) sont peu adaptés à des mesures en géométrie plan-plan sur un rhéomètre rotationnel. Par exemple, afin d'assurer un bon contact entre l'échantillon et les géométries il est primordial d'appliquer une force normale proche des limites de fonctionnement du rhéomètre. Lors d'une mesure avec un entrefer (gap) constant, cette force normale relaxe à la même vitesse que la contrainte tangentielle et peut, à terme, à nouveau engendrer des glissements du matériau par rapport aux géométries. Il est donc nécéssaire d'adapter constamment la mesure par un fonctionnement en mode « gap variable et force normale constante ».

La reproductibilité des résultats peut parfois être problématique car la planéarité de chaque échantillon joue beaucoup sur la qualité du contact avec la géométrie et est assez fluctuante. Cela est dû au retrait lors de la synthèse de l'échantillon.

Ainsi, pour le réseau **1**+**2** et des températures allant de 130 à 200 °C une contrainte de départ de 1% a été appliquée à l'échantillon. Lors du suivi, le module de relaxation $G(t)$ a été normalisé par le module de relaxation initial G_0 et tracé en fonction du temps selon une échelle semi-logarithmique (**Figure IV.16**).

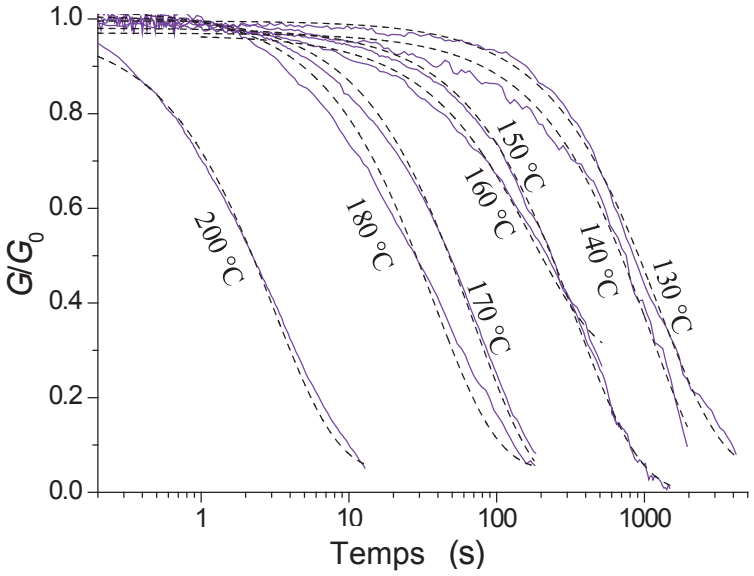


Figure IV.16: Relaxation de contrainte normalisée à différentes températures pour un réseau obtenu à partir de $X = 2[\mathbf{2}]/[\mathbf{1}] = 1{,}0$ chauffé à 110 °C pendant 48 h.

Les temps caractéristiques de relaxation (τ^*) pour chaque température ont été obtenus en modélisant la variation du module de relaxation normalisé par une fonction monoexponentielle décroissante : $G(t) = G_0.\exp(-t/\tau^*)$. Le bon accord montre que le mode de relaxation terminal est monomodal, i.e. caractérisé par un seul temps de relaxation caractéristique (τ^*) qui varie d'une heure et demie environ à 130 °C à quelques secondes à 200 °C.

- Détermination de l'énergie d'activation (*E*a) de la réaction de trans-*N*-alkylation

Les temps de relaxation caractéristiques ont été tracés en fonction de l'inverse de la température (**Figure IV.17**). On voit qu'ils suivent une variation Arrhénienne. De manière identique aux vitrimères décrits auparavant, ceci correspond à un contrôle des relaxations par des échanges chimiques (l'équilibre de trans-*N*-alkylation) plutôt que par des mécanismes physiques.[5,7,11-13,27,28]

La variation des temps de relaxation τ* a été modélisée selon la loi d'Arrhénius décrite par l'équation 15 afin de pouvoir calculer l'énergie d'activation de la réaction de trans-*N*-alkylation,

$$\ln \tau^*(T) = \ln \tau_0 + E_a/RT \qquad (15)$$

avec E_a l'énergie d'activation de la réaction de trans-*N*-alkylation ($J.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température à laquelle la relaxation de contrainte a eu lieu (T varie de 373 à 473 K).

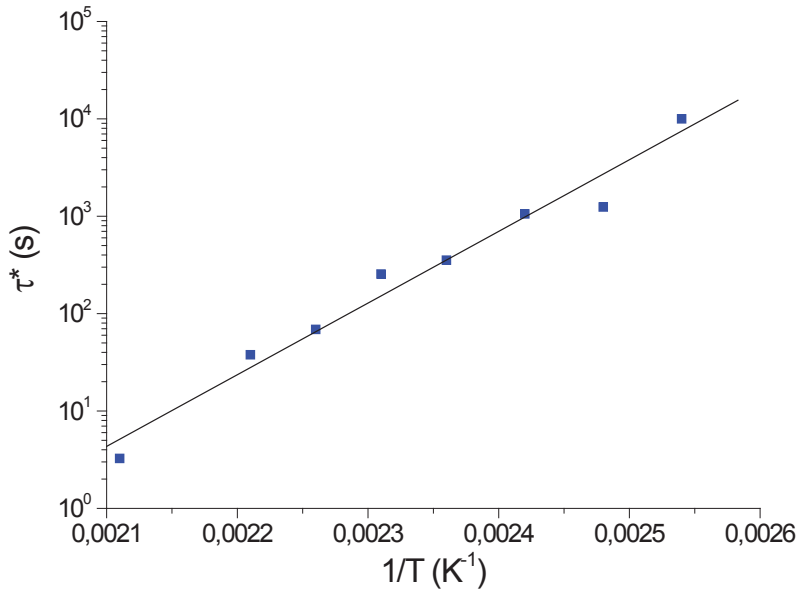


Figure IV.17: Evolution des temps de relaxation caractéristiques en fonction de l'inverse de la température pour le réseau TPIL obtenu à partir de X = 2[**2**]/[**1**] = 1,0 chauffé à 110 °C pendant 48 h.

On calcule ainsi, via une régression linéaire, une énergie d'activation de 140 $kJ.mol^{-1}$. La valeur extrapolée du temps de relaxation à 80 °C est de $\tau_{80°C} = 1,1 \times 10^6$ s (soit environ 13 jours) et de 250 ans à 25°C… ce qui correspond en pratique à un réseau permanent indéformable en conditions d'utilisations ambiantes. La valeur de l'énergie d'activation est essentielle pour estimer le compromis entre bonnes propriétés mécaniques et remise en forme facile du matériau : elle traduit l'écart entre le temps de relaxation à basse température (qu'on veut le plus long possible pour éviter que le matériau flue en conditions d'utilisation) et le temps de relaxation à haute température (qu'on veut le plus court possible pour remettre en forme le matériau). En comparaison, les énergies d'activation reportées dans la littérature pour d'autres équilibres chimiques sont significativement plus faibles : pour les trans-estérifications les énergies d'activation peuvent varier de 43 kJ/mol (pour un catalyseur PPh_3) à 102 kJ/mol (pour un catalyseur triazabicyclodecène),[7] pour les matrices époxy contenant des ponts disulfure échangeables, les énergies d'activation sont de 55 kJ/mol : les temps de relaxation sont

effectivement courts à 200 °C (10 s), mais pas suffisamment longs à 80 °C (20 min) pour justifier d'une utilisation en conditions réelles dans un matériau composite.[22] Cela confirme la singularité et l'intérêt applicatif potentiel des réseaux TPILs.

- Détermination de la température de vitrification (T_V)

Les valeurs expérimentales de la viscosité (η) lors de la transition caoutchoutique-liquide ont été déterminées en utilisant la relation de Maxwell (équation 16) et les valeurs expérimentales de E' au plateau caoutchoutique (i.e. à 100 °C) déterminées précédemment par DMA.

$$\eta = E' \cdot \tau^* \qquad (16)$$

Les valeurs obtenues de η ont alors été tracées en fonction de l'inverse de la température afin de pouvoir déterminer par la suite la température de vitrification (T_V) du réseau. En effet, la T_V est définie comme étant la température à laquelle le matériau présente une viscosité égale à 10^{12} Pa.s. Une régression linéaire des valeurs de η en fonction de l'inverse de T nous a donc permis d'extrapoler la valeur de $1/T$ pour η égale à 10^{12} Pa.s et de déterminer ainsi une température de vitrification de 98 °C (**Figure IV.18**).

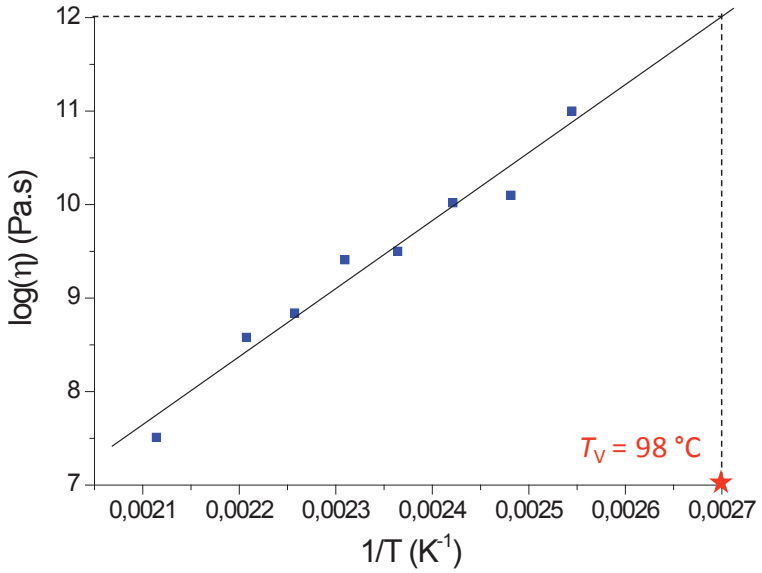


Figure IV.18: Dépendance logarithmique de la viscosité en fonction de la température réciproque pour le réseau obtenu à partir de X = 2[**2**]/[**1**] = 1,0. La température de vitrification (T_V) du réseau a été calculée par extrapolation de la viscosité à 10^{12} Pa.s.

La dépendance de la viscosité avec la température a ensuite été tracée en utilisant une convention de type « Angell fragility plot ». Les températures réciproques sont alors normalisées par la T_V (**Figure IV.19**).

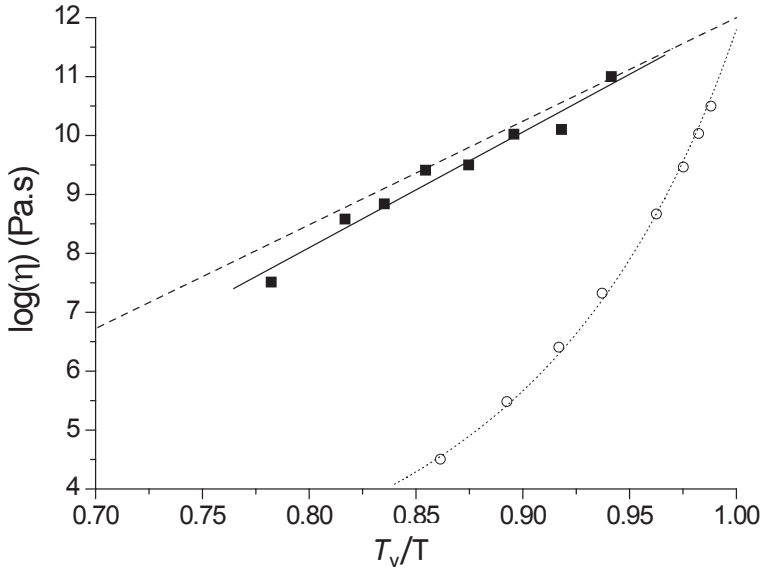


Figure IV.19: Angell fragility plot montrant la viscosité en fonction de l'inverse de la température normalisée à T_v pour un réseau TPIL (carré plein) et la silice[13] (ligne pointillée) et à T_g pour un polystyrène de 47 kDa[13] (cercle ouvert).

Tout d'abord, la droite en pointillé représente le comportement typique dit de verre fort illustré ici par un verre de silice. Comme la viscosité varie lentement avec l'augmentation de température, on peut atteindre une viscosité suffisamment faible et modeler le matériau sans nécéssiter un contrôle trop précis des températures. A contrario, les viscosités des polymères conventionnels varient rapidement avec la température : la courbe représentée par les cercles ouverts illustre le comportement typique dit de verre faible commun à tous polymères linéaires conventionnels comme le polystyrène illustré ici.[13] Un écart de quelques degrés peut être suffisant pour perdre tout contrôle sur la viscosité et soit appliquer des déformations très inhomogènes, soit faire complètement couler le matériau que l'on veut modeler. Dans les faits ceci impose l'utilisation de moules quand on veut déformer les plastiques.

Le réseau TPIL **1+2** montre donc un comportement typique de verre fort comme c'est le cas pour les autres matériaux vitrimères. On pourra donc travailler notre réseau comme le verre : l'étirer, le souder et même lui donner ainsi des formes complexes que l'on ne pourrait pas obtenir par simple moulage.

4. Extension du procédé monotope par la synthèse de réseaux TPILs à partir d'autres éléments constitutifs

Afin de démontrer le caractère modulable et généralisable de notre approche de synthèse de réseaux TPILs, deux autres analogues possédant des contre-anions différents ont été préparés en utilisant les agents réticulant difonctionnels 1,8-diiodooctane **8** ou triéthylène glycole bis-mésylate **9** en quantités stœchiométriques avec **1** (X = 2[**8** ou **9**]/[**1**] = 1,0) qui présentent des espaceurs de tailles différentes (C_8 ou TEG) et donnent des contre-anions de nature chimique différentes (iodure ou mésylate) (**Schéma IV.9**). Les réseaux ont été préparés selon les mêmes procédures : réticulation sous presse, puis recuits en étuve sous vide. La réticulation du réseau **1**+**8** a été mis en œuvre dans les mêmes conditions que **1**+**2**. En revanche la réticulation de **1**+**9** est significativement plus lente et a donc été effectuée à 125 °C afin d'obtenir un temps de gel comparable.

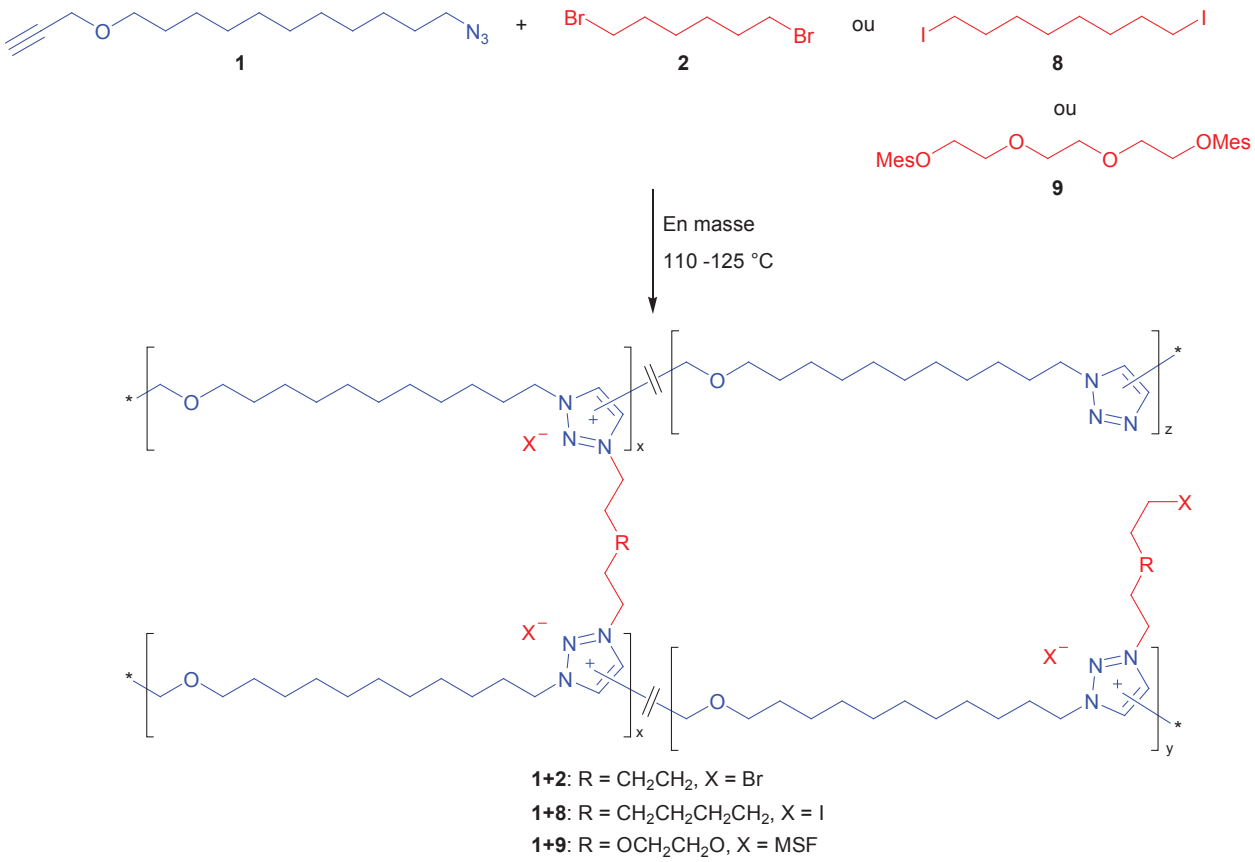


Schéma IV.9: Structures du monomère **1** et des différents agents réticulants difonctionnels **2**,**8**,**9**.

L'influence du contre-anion provenant des agents réticulants **8** et **9** sur les propriétés thermo-mécaniques des réseaux synthétisés, a tout d'abord été étudiée par DSC, ATG (**Figure IV.20**) et DMA (**Figure IV.21**) et comparée au réseau **1**+**2**.

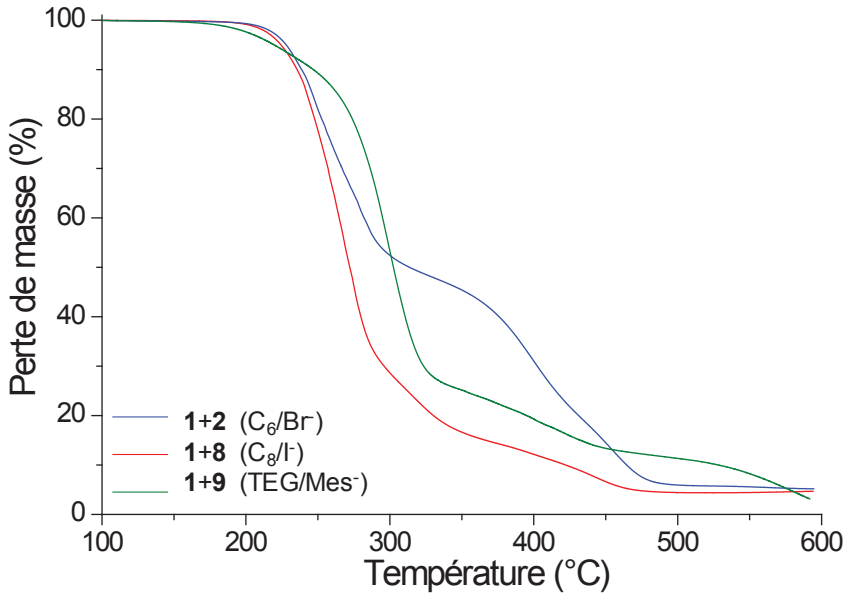


Figure IV.20: Courbes ATG des réseaux TPILs obtenus à partir des différents agents réticulants **2**,**8**,**9** avec $X = 1,0$.

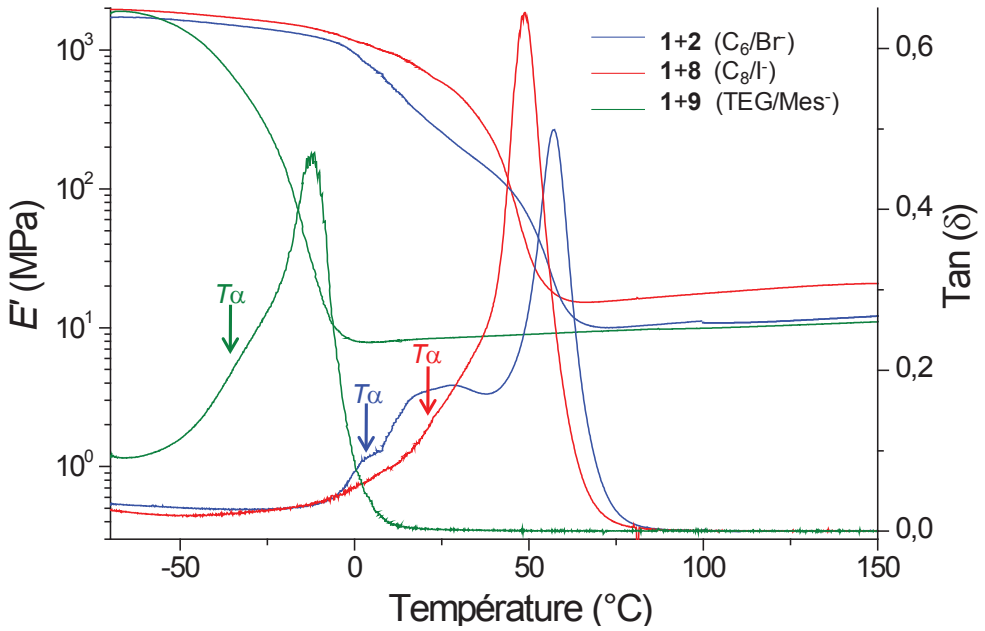


Figure IV.21: Courbes DMA (1 Hz) des réseaux TPILs obtenus à partir des différents agents réticulants **2**,**8**,**9** avec $X = 1,0$.

Tableau IV.2: Propriétés physico-chimiques des différents réseaux TPILs.

	Espaceur réticulant	Contre-anion	X	T_{d10} [a)] [°C]	T_{gDSC} [b)] [°C]	T_{α} [c)] [°C]	E' [d)] [MPa]
1+**2**	C_6	Br^-	1,0	239	–11	3	10
1+**8**	C_8	I^-	1,0	255	23	26	15
1+**9**	TEG	Mes^-	1,0	247	–39	–29	10

[a)] Determiné par ATG; [b)] Determiné par DSC; [c)] Determiné par DMA de la valeur du maximum de tan δ; [d)] Determiné par DMA de la valeur du module au plateau caoutchoutique (à environ 100 °C).

Par rapport aux réseaux de référence réticulés par un agent dibromé, on remarque tout d'abord que la T_g du réseau peut être augmentée considérablement en changeant le contre-anion bromure par un iodure ($T_{g\mathbf{1}+\mathbf{3}}$ = 23 °C) ou largement diminuée en utilisant le réticulant plus flexible à base TEG **9** ($T_{g\mathbf{1}+\mathbf{9}}$ = –39 °C). On remarque aussi que le réseau ayant le contre-anion mésylate issu du réticulant **9** présente la même valeur de module au plateau caoutchoutique (E'). En revanche un gain de 5 MPa est obtenu sur ce module dans le cas du réseau à contre-anion iodure. On notera que les températures de transition α suivent l'évolution des T_g et que les E' sont stables jusqu'à plus de 150 °C pour les trois réseaux. Au-dessus des T_{α}, les pics de Tan δ correspondent aux relaxations des chaînes pendantes. On notera que contrairement au réseau **1**+**2**, les réseaux **1**+**8** et **1**+**9** sont totalement amorphes, aucune fusion ni cristallisation n'ayant été détectées par DSC ou par DMA. L'écart de température entre relaxation de transition α et relaxation des chaînes pendantes est caractéristique de l'hétérogénéité du réseau.[29] Plus l'écart est grand, plus la taille des défauts de réseaux est grande : ceci semble indiquer que l'utilisation de réticulants à base de di-iodoalkyles ou de di-mésylates mène à une structure de réseau plus dense et mieux contrôlée que dans le cas des di-bromoalkyles. Dans le cas des réseaux obtenus à partir du diiodoctane, ceci sera confirmé par des mesures XPS détaillées dans la partie C.

Enfin, les stabilités thermiques sont élevées et comparables pour les trois types de réseaux étudiés (T_{d10} varie de 239 à 255 °C). Les tests de gonflements et de fractions solubles dans différents solvants ont aussi été effectués pour les deux autres réseaux et comparés au premier (**Tableau IV.3**).

Tableau IV.3: Taux de gonflements et fractions solubles des différents réseaux TPILs.

	ρ_p [a)]	Espaceur	Contre-		$CHCl_3$	H_2O	TCB	$PhCH_3$	**2**	**3**	n-$C_5H_{11}Br$
	[$g.ml^{-1}$]	réticulant	anion	T [°C]	20	110	110	110	110	110	110
1+**2**	1,190	C_6	Br^-	w_s [a)] [%]	4,9	1,8	5,1	2,3	100	100	100
				$1/q_2$ [c)]	2,7	1,3	1,5	1,4	24h [d)]	96h	24h
1+**8**	1,350	C_8	I^-	w_s [%]	3,6	1,7	3,4	2,4	100	100	100
				$1/q_2$	2,4	1,2	1,4	1,5	24h	72h	24h
1+**9**	1,130	TEG	Mes^-	w_s [%]	5,0				100	100	100
				$1/q_2$	2,8				24h	96h	24h

[a)] Masse volumique du réseau polymère calculée à partir de la masse volumique du monomère **1** ρ_1 = 1,000 et la masse volumique de l'agent réticulant **2** ρ_2 = 1,586, **8** ρ_8 = 1,840 ou **9** ρ_9 = 1,340 en fonction de la fraction massique initiale de chacun; [b)] Calculé à partir de l'équation 13; [c)] Calculé à partir de l'équation 14; [d)] Temps nécessaire pour la dissolution complète du réseau TPIL.

Les different réseaux étudiés montrent aussi des stabilités chimiques remarquables étant donné qu'ils gonflent modérément et que leurs fractions solubles sont relativement faibles dans le chloroforme. De même, après chauffage à 110 °C pendant 72 heures dans l'eau, le 1,2,4-trichlorobenzène ou le toluène les nœuds de réticulation covalents sont maintenus et les réseaux présentent encore des taux de gonflement ($1/q_2 < 1,5$) ainsi que des fractions solubles faibles ($w_s < 3,4$ %). En revanche, la même observation est faite que précédemment : les réseaux ont un comportement totalement différent quand ils sont exposés à un excès d'alcane halogéné tel que le 1-bromopentane, ou les dihalogénures **2** et **8**. On voit alors apparaître une complète dissolution des réseaux dans les 24 à 96 heures à 110 °C. On peut donc penser que la même réaction de trans-*N*-alkylation prend place au sein des deux nouveaux réseaux étudiés. Pour valider cette hypothèse des expériences de relaxation de contrainte à 150 °C ont aussi été menées sur ces deux réseaux (**Figure IV.22**).

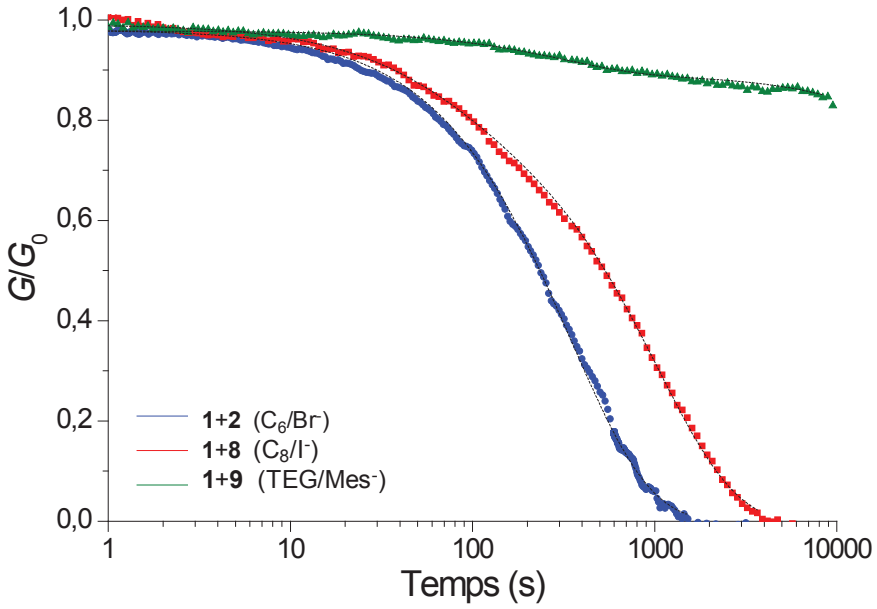


Figure IV.22: Expériences de relaxation de contrainte à 150 °C pour les réseaux TPILs obtenus avec les différents agents réticulants **2**,**8**,**9** et $X = 1,0$.

La cinétique de relaxation de contrainte des réseaux TPILs étudiés est clairement influencée par la nature chimique du contre-anion comme on peut le voir sur la **Figure IV.22** qui présente les relaxations de contrainte à 150 °C des trois matériaux étudiés.

Les courbes de relaxation ont été modélisées par une mono-exponentielle décroissante pour les réseaux **1**+**2** (τ^* = 347 s) et **1**+**8**. Pour le réseau **1**+**4**, un modèle bi-exponentiel est nécessaire avec un premier temps de relaxation à des temps courts suivi par une relaxation *terminale* à des temps considérablement plus longs relative aux échanges de trans-*N*-alkylation. Par rapport au réseau de référence à contre-anions bromure, les échanges sont un peu plus longs avec les iodures (τ^* = 4 000 s) et extrêmement longs avec les mésylates (τ^* = 180 000 s). Ce dernier réseau va donc s'avérer difficile à remettre en forme à une température inférieure à 200 °C. Notons que des températures plus élevées entraîneraient probablement des dommages dans la structure du réseau ainsi que des réactions secondaires indésirables. Enfin, on notera que la dissolution des réseaux est indépendante de la nature chimique du contre-anion du groupement 1,2,3-triazolium et est plus rapide dans un excès de bromoalkyls que dans un excès de iodoalkyls (24 h avec **2** et 1-bromopentane *vs* 72 ou 96 h avec **8**) (**Tableau IV.3**).

5. Propriétés de conduction ionique des réseaux TPILs

Nos réseaux TPILs représentent le premier exemple de vitrimères *fonctionnels* étant donné qu'en plus de leurs bonnes propriétés thermo-mécaniques et de remise en forme, ils présentent des propriétés de conduction ionique du fait de leur forte fraction massique de paires d'ions. Les propriétés de conduction ioniques en conditions anhydres de nos matériaux ont donc été évaluées par spectroscopie diélectrique d'impédance (BDS) en faisant réticuler le réseau directement sur l'électrode de platine pendant 48 h à 110 °C puis séchage de celui-ci sous vide à 110 °C pendant 12 heures.

Les échantillons ont ensuite été recuits à 110 °C pendant environ 4 heures au sein du cryostat du spectromètre diélectrique sous courant d'azote. Comme on peut le voir sur la **Figure IV.23**, un balayage en fréquence (de 10^{-1} à 10^{7} Hz) de la conductivité ionique σ' est effectué à différents isothermes variant de 110 à –30 °C et sous flux constant d'azote.

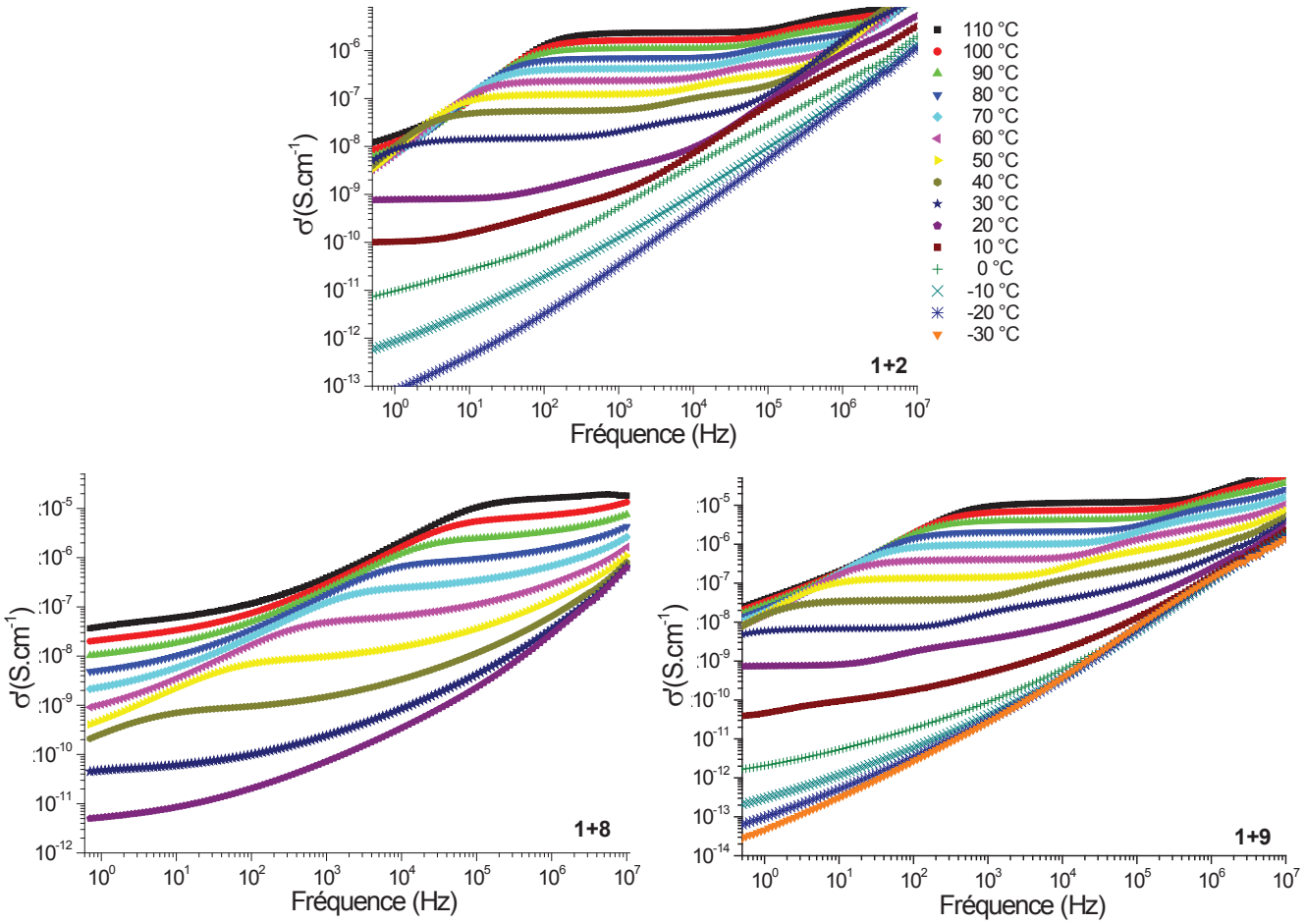


Figure IV.23: Conductivité ionique en fonction de la fréquence pour différentes températures des réseaux TPILs.

Pour chaque type de réseau, l'évolution de σ_{DC} a été ajustée avec l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), qui tient compte de la corrélation entre le transport de charge des espèces ioniques et la mobilité des chaînes de la matrice polymère (**Figure IV.24**).

$$\sigma_{DC} = \sigma_{\infty} \times \exp(-B/(T - T_0)) \qquad (17)$$

avec σ_{∞} la conductivité ionique limite aux hautes températures, B un paramètre d'ajustement lié à l'énergie d'activation de la conduction ionique et T_0 la température de Vogel.

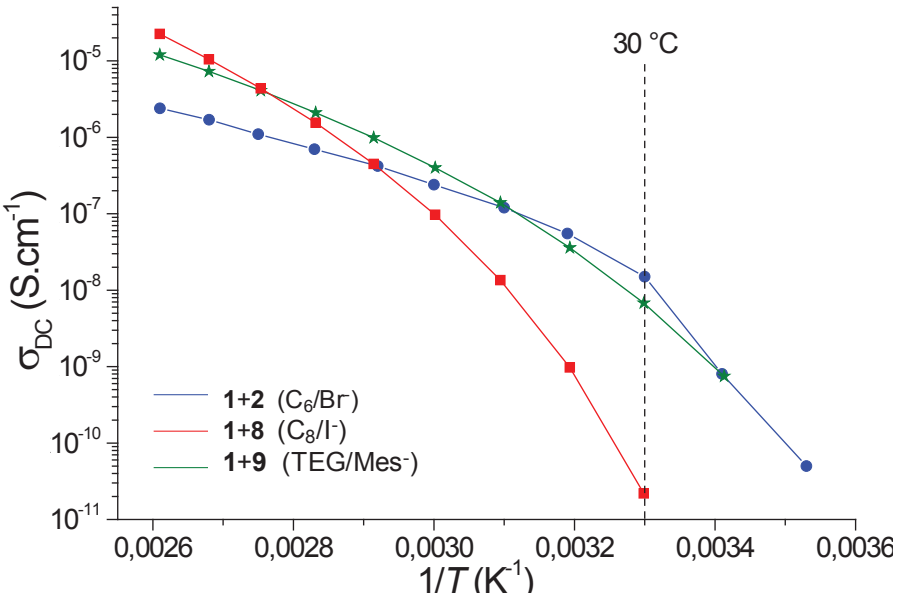


Figure IV.24: Conductivité en courant direct en fonction de l'inverse de la température pour les réseaux obtenus à partir de différents agents réticulants **2**,**8**,**9** et X = 1,0.

On peut voir que σ_{DC} est significativement impactée par la nature chimique de l'agent réticulant et donc du contre-anion et de la taille des jonctions 1,2,3-triazolium, étant donné qu'une diminution d'environ trois ordres de grandeurs est observée à température ambiante selon l'ordre suivant : **1**+**2** (C_6/Br$^-$) > **1**+**9** (TEG/Mes$^-$) >> **1**+**8** (C_8/I$^-$). On peut clairement penser que la valeur faible de σ_{DC} du réseau **1**+**8** est due à sa T_g élevée de 23 °C. La plus grande valeur de conductivité ionique dans des conditions anhydres (σ_{DC} = 1,5 × 10^{-8} S.cm^{-1} à 30 °C) est obtenue avec le contre-anion bromure, i.e. le vitrimère qui flue le plus rapidement (**Tableau IV.4**). On remarque tout de même une rupture de pente en dessous de 30 °C que nous attribuons à la cristallisation partielle du matériau, ce qui corrobore les observations faites sur la courbe DMA (**Figure IV.9** page 167). La valeur de σ_{DC} du réseau **1**+**2** est typique des réseaux ioniques hautement réticulés et non-dopés et est due à la mobilité réduite de la paire d'ions par rapport aux systèmes constitués de PILs linéaires (σ_{DC} ~ 10^{-5} S.cm^{-1} à 30 °C) ou de ILs (σ_{DC} ~ 10^{-2} S.cm^{-1} à 30 °C).

Tableau IV.4: Propriétés de conduction ionique des réseaux TPILs obtenus à partir de $X = 2[\mathbf{2},\mathbf{8},\mathbf{9}]/[\mathbf{1}] = 1{,}0$.

	X	σ_{DC} [a)] à 30 °C [S.cm^{1}]	σ_{∞} [b)] [mS.cm^{-1}]	B [b)] [K]	T_0 [b)] [K]	$T_g - T_0$ [K]
1+**2**	1,0	$1{,}5 \times 10^{-8}$	253	1387	184	78
1+**8**	1,0	$2{,}2 \times 10^{-11}$	289	1279	248	48
1+**9**	1,0	$6{,}8 \times 10^{-9}$	234	1221	222	12

[a)] Obtenu par BDS; [b)] Obtenu par l'ajustement VFT des valeurs expérimentales de BDS.

6. Démonstrations de malléabilité et de remise en forme des réseaux TPILs

Une des principales particularités des vitrimères est la possibilité de remise en forme sous contrainte à haute température. On peut envisager deux modes de mise en forme de vitrimères :

- La déformation rapide du matériau engendrant immédiatement des contraintes élastiques et le maintien dans cette nouvelle forme. Après relaxation complète des contraintes, la nouvelle forme devient permanente. Ce type de déformation correspond en tous points aux expériences de relaxation de contraintes vues en rhéologie plus haut.
- La déformation lente du matériau, de manière à ce que les contraintes relaxent plus rapidement qu'elles ne se créent. La déformation est complètement plastique.

Le premier mode de mise en œuvre est beaucoup plus facile à réaliser, mais nécessite que les matériaux puissent supporter la déformation élastique sans se rompre. Dans le cas des TPILs avec des modules très élevés, l'élongation à la rupture est au grand maximum de 20% ce qui limite fortement l'ampleur des déformations réalisables. Nous allons donc privilégier le second mode de déformation plastique.

Afin d'évaluer les vitesses de déformation accessibles à notre matériau nous avons réalisé des expériences de fluage par DMA en mode tension de film : après avoir équilibré la température à 170 °C, nous appliquons pour chaque échantillon une contrainte nominale constante et mesurons la déformation du matériau dans le temps (**Figure IV.25**).

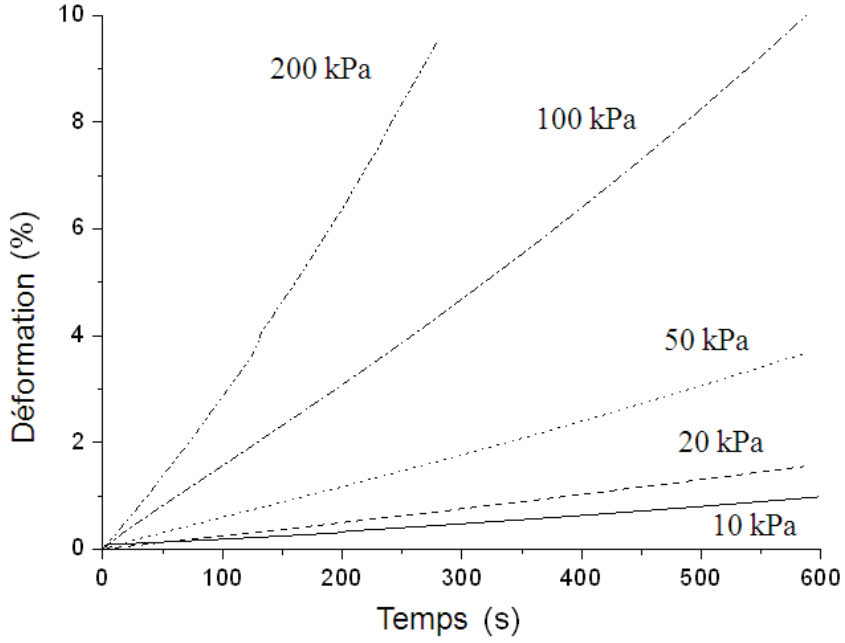


Figure IV.25: Expérience de fluage à 170 °C pour différentes contraintes nominales sur le réseau TPIL obtenu à partir de $X = 2[\mathbf{2}]/[\mathbf{1}] = 1{,}0$.

Pour chaque contrainte nominale étudiée (σ = 10 à 200 kPa), la vitesse de déformation ε̇ est calculée à partir de la première pente de la droite. L'accélération de la déformation qu'on peut apercevoir au-delà de 5% de déformation est due à la réduction de la section des échantillons : la contrainte vraie est de plus en plus élevée.

En supposant que le matériau suit le modèle viscoélastique de Maxwell (équation 18) :

$$\dot{\varepsilon}\,(t) = \frac{1}{E}\,.\,\dot{\sigma}(t) + \frac{1}{\eta}\,.\,\sigma(t) \qquad (18)$$

avec ε̇ la vitesse de déformation en s^{-1}, E le module d'Young (déterminé par DMA au plateau caoutchoutique), σ̇(t) nulle car la contrainte est constante au cours du temps, η la viscosité du matériau en Pa.s et σ la contrainte nominale en Pa.

On peut calculer la viscosité η pour chaque vitesse de déformation avec l'équation 19:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}} \qquad (19)$$

Il est intéressant de voir sur la **Figure IV.26** que le matériau présente un comportement Newtonien (i.e. que la viscosité est indépendante de la vitesse de déformation).

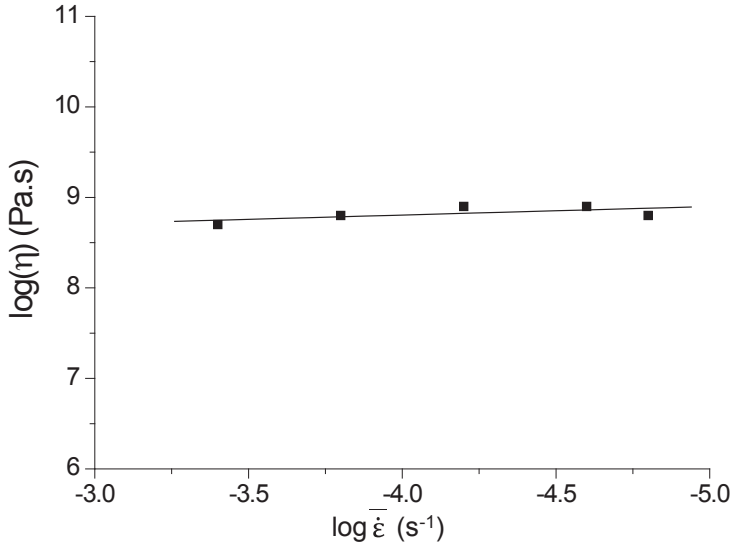


Figure IV.26: Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de déformation en fluage pour le réseau TPIL **1**+**2** à 170 °C.

Cette expérience de fluage nous permet donc de connaître les vitesses de déformation maximales pouvant être utilisées si l'on veut déformer plastiquement le matériau. Par exemple on peut exercer une déformation jusqu'à 1,5 %.min^{-1} à 170 °C, les contraintes dans le matériau ne dépasseront pas 200 kPa. Ce type de déformation plastique d'un TPIL hautement réticulé est illustré par plusieurs tours de torsion d'un ruban plat pour obtenir une forme de type fusilli (**Figure IV.27**). Après équilibration du matériau de départ à 170 °C dans les mors de torsion d'un rhéomètre, une déformation angulaire constante de 60°.min^{-1} a été appliquée pendant 20 min (i.e. trois tours et demi environ) pour obtenir le réseau en forme de fusilli. On notera que cette nouvelle forme est exempte de contraintes résiduelles, la nouvelle forme du matériau restant inchangée après un passage à l'étuve à 170 °C pendant plusieurs heures.

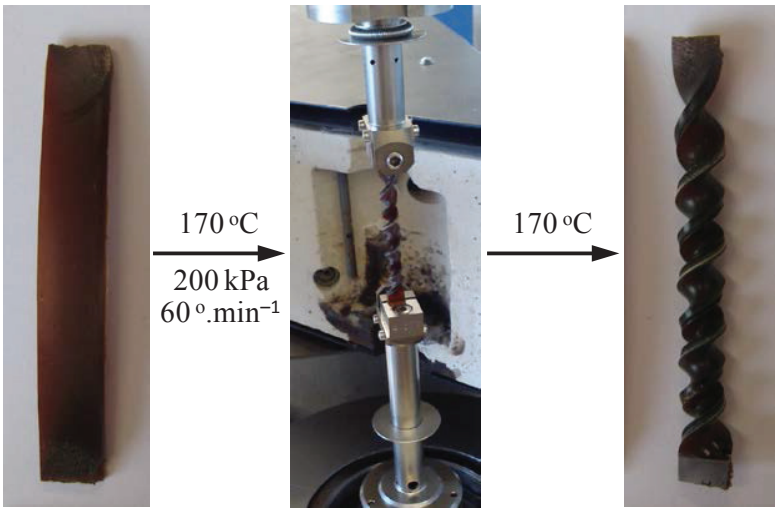


Figure IV.27: Démonstration de la malléabilité vitrimère par remise en forme d'un ruban plan en un fusilli par application d'une déformation angulaire constante de 60°.min^{-1} à 170 °C du réseau obtenu à partir de X = 2[**2**]/[**1**] = 1,0.

7. Démonstration des capacités de recyclage des réseaux TPILs

Nous allons maintenant examiner une autre caractéristique propre aux matériaux vitrimères, à savoir leur capacité à être recyclés *via* la reconstitution de liaisons covalentes sous pressage à chaud sans apport de matière. Différents échantillons obtenus selon la même procédure de synthèse des réseaux TPILs ont été récupérés et broyés afin d'être recyclés plusieurs fois sous presse chauffante. Des essais de traction uniaxiale ont été mis en place afin de comparer le module d'Young et l'allongement à la rupture de réseaux initiaux, recyclés une fois et recyclés une deuxième fois après le premier essai de traction.

7.1 Essai de remise en forme d'un échantillon recyclé

Différents échantillons de réseaux TPILs **1**+**2** ou **1**+**3** ont été coupés en petits morceaux de 2-3 mm et déposés dans des plaques percées de 2 mm d'épaisseur (disques de Ø = 25 mm et rectangles de 7 mm × 30 mm) pour un moulage sous presse hydraulique à 160 °C sous une pression constante de 200 MPa pendant 60 min. Après retour à température ambiante, les échantillons ont été démoulés et des réseaux sans défauts macroscopiques ont été obtenus même après avoir répété la procédure deux fois (**Figure IV.28**).

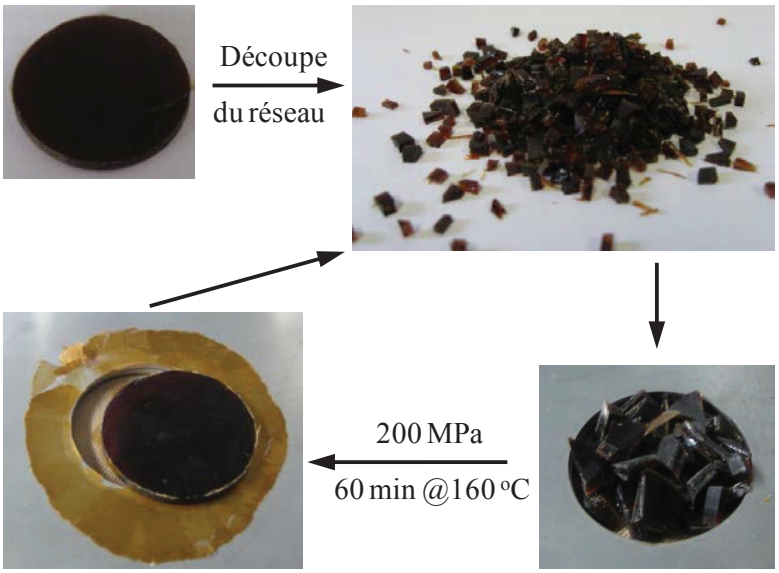


Figure IV.28: Recyclage de réseaux TPILs par remoulage sous pression et à chaud.

On notera que le débordement de matière que l'on voit sur la photo en bas à gauche de la **Figure IV.28** montre que le matériau s'est écoulé pendant l'étape de recyclage par remise en œuvre sous hautes pression et température. La recyclabilité des réseaux TPILs **1**+**2** ou **1**+**8** peut être considérée comme la conséquence prévisible d'une déformation plastique à haute température et sous pression.

7.2 Comparaison des propriétés mécaniques des réseaux TPILs avant et après recyclage

Les essais de traction uniaxiale ont été mis en place afin de comparer le module d'Young et l'allongement à la rupture d'un réseau initial et après deux cycles de recyclage. Ceci nous permettra de savoir si l'étape de recyclage par remise en œuvre du réseau sous hautes pression et température permet bien de récupérer un réseau de propriétés mécaniques comparables à celles du réseau fraichement synthétisé ou si au contraire les propriétés se détériorent au fur et à mesure des étapes de recyclage. On choisit de mener cette étude sur le réseau TPIL **1**+**8** (à contre-anions iodure) qui présente le module au plateau caoutchoutique mesuré par DMA (E' = 15 MPa) et la stabilité thermique (T_{d10} = 255 °C) les plus élevés par rapport aux deux autres réseaux (à contre-anions bromure et mésylate).

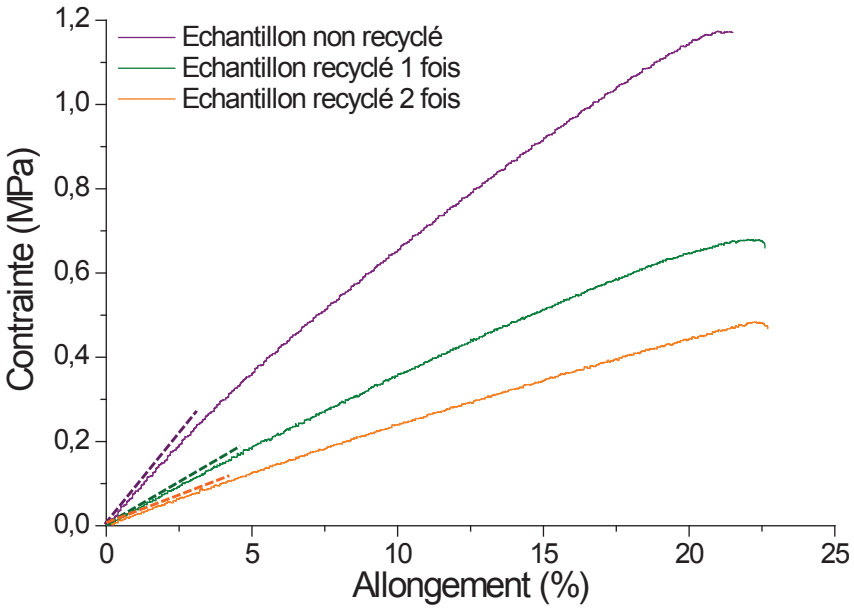


Figure IV.29: Courbes de traction à température ambiante et 2 mm.min^{-1} pour les réseaux TPILs obtenu à partir de X = 2[**8**]/[**1**] = 1,0 et différentes itérations de procédés de recyclage.

Sur la **Figure IV.29** représentant la contrainte en fonction de l'allongement des trois échantillons de réseau **1**+**8** testés, on voit tout d'abord que l'allongement à la rupture, comparable pour le réseau fraichement synthétisé et les réseaux recyclés une ou deux fois, est environ égal à 20 %. Ceci dénote une cohésion efficace entre les fragments grâce à la création de liaisons covalentes entres les interfaces lorsque le matériau a été recyclé sous température et contrainte.

En revanche, on note une diminution substantielle du module d'Young (E) (i.e. pente initiale) de 8 à 4 puis 3 MPa après les étapes successives de recyclage. Plusieurs hypothèse peuvent être avancées pour expliquer cette perte indésirée de propriétés mécaniques, même si les valeurs de E restent tout à fait acceptables pour ce type de matériau.

L'explication la plus probable vient de la scission de liaisons covalentes dans le réseau. La quantité réelle de liaisons « coupées » lors de la découpe du matériau en fragments de 2-3 mm est clairement négligeable en regard de la densité de réticulation du matériau. Par contre, l'opération de presse à 200 MPa des fragments provoque un broyage beaucoup plus fin et donc une scission de liaisons beaucoup plus extensive. Les réactions de trans-*N*-alkylation permettent de reconstituer un matériau homogène par échange de points de réticulation, mais ne peuvent restaurer des liaisons rompues. Il est également possible que des scissions de chaînes soient dues

à des réactions secondaires qui se mettent en place lors des chauffages prolongés à haute température (à 160 °C, une étape de recyclage de 1 heure représente environ 5 fois le temps caractéristique de relaxation). Cependant, aucune réaction de ce type n'a pu être mise en évidence par ATG couplée à la spectrométrie de masse dans des conditions de température identiques.

L'efficacité du recyclage pourrait cependant être sans doute améliorée par une application plus progressive des contraintes lors de la presse des échantillons afin de réduire l'endommagement des réseaux.

8. Considérations mécanistiques de la réaction de trans-*N*-alkylation

Les analyses XPS sur les réseaux réticulés au dibromohexane nous ont révélé la présence au sein des réseaux de différentes entités fonctionnelles 1,2,3-triazole, 1,2,3-triazolium (segments élastiquement actifs et chaînes pendantes) et bromure (en terminaison des chaînes pendantes). Les expériences de relaxation de contraintes ont permis de faire le lien entre les propriétés vitrimères et la présence d'une réaction de trans-*N*-alkylation à l'origine du ré-équilibrage dynamique des jonctions réticulantes sous contrainte et température.

Deux mécanismes réactionnels sont possibles pour expliquer les réactions de trans-*N*-alkylation se produisant dans les réseaux 1,2,3-triazolium (**Schéma IV.10**). Ces mécanismes ont été débattus lors d'échanges nourris entre notre équipe et celle du Professeur F. Du Prez.

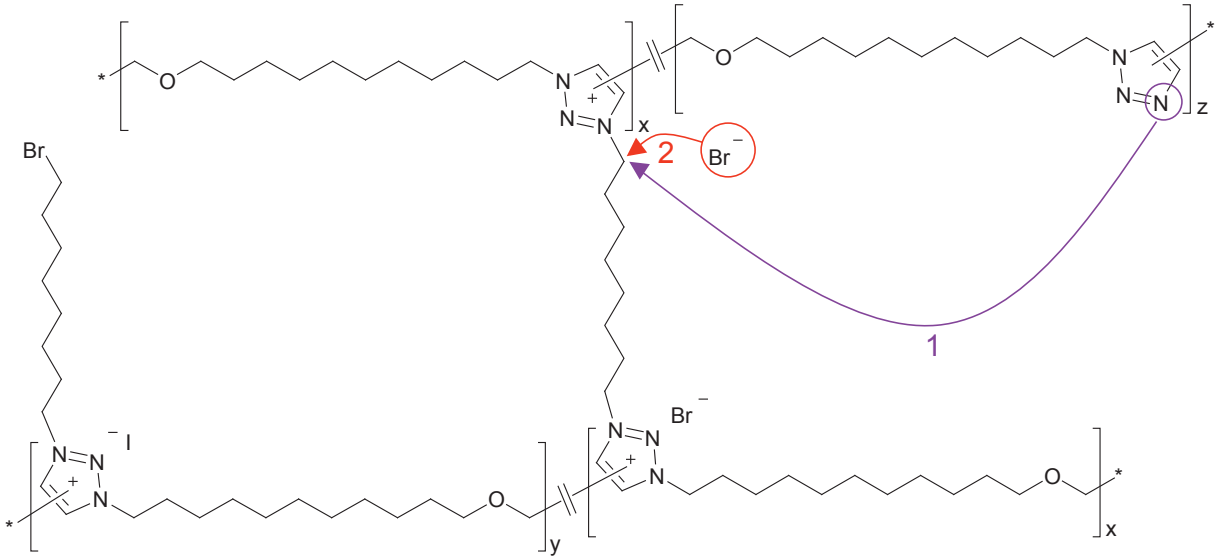


Schéma IV.10: Différents mécanismes de trans-*N*-alkylation permettant le réarrangement de la topologie des réseaux TPILs.

Hypothèse 1 : Cette hypothèse consiste en une attaque nucléophile d'un groupement 1,2,3-triazole sur le carbone en α de la position *N*-3 d'un groupement 1,2,3-triazolium conduisant à une réaction de désalkylation qui produit un groupement 1,2,3-triazole et la création simultanée d'un nouveau groupement 1,2,3-triazolium. Nous ne sommes pas en mesure d'écarter totalement cette hypothèse bien que le chauffage d'un mélange de 1,2,3-triazoles moléculaires et de ILs 1,2,3-triazolium n'ait pas montré l'apparition d'échange de substituants entre les différentes molécules. De plus, cette hypothèse n'explique pas la dissolution des réseaux TPILs dans des halogénures d'alcanes.

Hypothèse 2 : Cette seconde hypothèse fait intervenir une attaque nucléophile du contre-anion Br^- sur le carbone en α de la position *N*-3 conduisant à la désalkylation du groupement 1,2,3-triazolium pour produire un groupement 1,2,3-triazole et une chaîne pendante portant un bout de chaîne bromure. La réaction de ré-alkylation du groupement 1,2,3-triazole ainsi formé – soit avec la même chaîne pendante bromure, soit avec une autre chaîne pendante bromée présente dans l'environnement proche – est alors beaucoup plus rapide que la désalkylation.

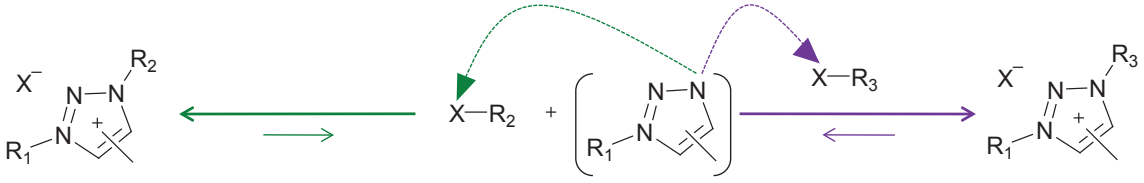


Schéma IV.11: Détails du mécanisme 2 impliquant une réaction de désalkylation.

Ce mécanisme semble mieux correspondre aux observations expérimentales :

- Les réseaux sont uniquement dissous par des composés halogénés : dans ce cas de figure, la ré-alkylation se produit avec le solvant, ce qui a pour effet de dé-réticuler le réseau.
- Le caractère nucléophile des halogénures dans un milieu aprotique va en décroissant dans l'ordre $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Les mésylates sont d'excellents groupes partants, mais de très mauvais nucléophiles (trop gros et charge négative trop délocalisée). On retrouve ainsi le classement des temps d'échange mesurés par relaxation de contrainte dans les différents réseaux : $\tau_{Br-} < \tau_{I-} << \tau_{Mes-}$.
- Les comparaisons de dissolution des réseaux dans les halogénures d'alcane sont plus difficiles à expliquer de manière directe : les vitesses de dissolution sont en effet peu dépendantes des contre-anions du réseau (que ce soit Br^-, I^- ou Mes^-) par contre les échanges avec les solvants iodés sont clairement plus lents que les solvants bromés. Il est très probable, bien que difficile à prouver expérimentalement, que des échanges halogènes (réactions de Finkelstein) aient lieu entre ions halogénure et solvants halogénure d'alkyle. De fait, en présence d'un large excès de solvant, la nature du contre-ion permettant les échanges par trans-*N*-alkylation serait plutôt déterminée par le solvant que par le réseau préparé initialement. On retrouverait donc un échange plus rapide avec des solvants bromés (ions bromure) que iodés (ions iodure).

Une simultanéité des deux mécanismes présentés serait également possible. Il est important de souligner que ces mécanismes réactionnels sont très probablement valables uniquement pour les groupements 1,2,3-triazolium 1,3,4-trisubstitués. En effet, l'étude modèle de la réaction de trans-*N*-alkylation par RMN ^{1}H et ^{13}C (avec les iodométhanes deutériés et marqués ^{13}C) a montré que c'était sélectivement le groupement situé sur l'azote en α du carbone substitué (la position *N*-3 pour un groupement 1,2,3-triazolium 1,3,4-trisubstitué) qui était soumis à un échange par trans-*N*-alkylation de la liaison *C*-*N*. Or, il faut garder à l'esprit que les réseaux sont constitués d'un mélange de groupements 1,2,3-triazolium 1,3,4- et 1,3,5-trisubstitués. Il est donc fortement probable que dans le cas d'une trans-*N*-alkylation impliquant un segment élastiquement actif 1,3,5-trisubstitué, ce soit une rupture de la liaison *C*-*N* en position *N*-1 qui ait lieu car c'est la position la plus proche du carbone substitué en position *C*-5. Cela conduirait donc à une nouvelle chaîne pendante en C_{11}. Il ne faut donc pas oublier, en regardant les mécanismes proposés sur la **Figure IV.10**, l'aspect « symétrique » des mécanismes faisant intervenir respectivement des groupements 1,2,3-triazolium 1,3,4- et 1,3,5-trisubstitués.

9. Conclusions

Dans cette section nous avons étudié les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques ainsi que mis en évidence le comportement vitrimère des réseaux TPILs conducteurs ioniques possédant différentes structures chimiques, contre-anions et tailles de jonctions 1,2,3-triazolium. Leurs propriétés de conduction ionique sont typiques de réseaux extrêmement réticulés. C'est le réseau à contre-anion bromure qui présente la meilleure σ_{DC} dans des conditions anhydres (σ_{DC} = 1,5 × 10^{-8} S.cm^{-1} à 30 °C). Nous avons aussi vu que ces matériaux sont capables de fluer et de relaxer les contraintes grâce à un échange dynamique des nœuds de réticulation des groupements 1,2,3-triazolium. La cinétique de cette relaxation de contrainte est aussi clairement influencée par la nature du contre-anion avec un temps caractéristique de relaxation qui varie de 347 s pour le contre-anion bromure, puis 4 000 s pour le contre-anion iodure et enfin 180 000 s pour le contre-anion mésylate. Similairement aux vitrimères, les réseaux TPILs ont pu être remis en forme et recyclés sous température et pression tout en gardant leur aspect macroscopique et une perte minime de leurs propriétés initiales.

Le contrôle des propriétés des vitrimères conducteurs ioniques est indissociablement lié aux paramètres cinétiques des réactions de trans-*N*-alkylation mises en évidences. Afin d'améliorer la compréhension de ces systèmes nous proposons dans la partie suivante d'étudier l'un de ces réseaux TPILs en variant le ratio entre le monomère α-azoture-ω-alcyne et l'agent réticulant (le ratio *X* sera varié entre 0,4 et 2,0). Sans changer la nature chimique des constituants, nous serons donc en mesure de faire varier la composition des différentes espèces chimiques en présence ainsi que la structure des réseaux formés. De même, la variation de la quantité de charges ioniques entraînera une variation de la conductivité ionique qui pourrait ultérieurement influer sur la capacité de dopage des réseaux en vue d'applications ciblées.

C. Influence du ratio *X* sur les propriétés des réseaux TPILs **1**+**8**

Afin d'approfondir la connaissance et le mécanisme de trans-*N*-alkykation de nos réseaux nous avons étudié une série de réseaux issus d'un mélange du monomère α-azoture-ω-alcyne **1** et de l'agent quaternisant difonctionnel diiodooctane **8** avec un ratio $X = 2[\mathbf{8}]/[\mathbf{1}]$ variant de 0,4 à 2,0. Cela devrait permettre de varier la composition des différents groupements constituant les réseaux, i.e. majoritairement des 1,2,3-triazoles pour les ratios *X* faibles et majoritairement des chaînes pendantes avec extrémités iodure pour les ratios *X* élevés. On décide de choisir ce système parmi les trois étudiés précédemment car il s'est avéré être le plus stable lors des essais de recyclage du fait de sa stabilité thermique la plus élevée (T_{d10} = 255 °C) et il présente un temps de relaxation caractéristique intermédiaire (τ* = 1030 s à 150 °C). On espère pouvoir ainsi comprendre l'aspect mécanistique des échanges dynamiques de notre réseau et discriminer ou valider les différentes hypothèses émises quant à la réaction de trans-*N*-alkylation, à savoir une attaque nucléophile du contre-anion du groupement 1,2,3-triazolium ou du groupement 1,2,3-triazole. Ainsi, six réseaux TPILs de ratio *X* variant de 0,4 à 2,0 ont été synthétisés, leurs propriétés thermo-mécaniques ainsi que leurs gonflements et fractions solubles ont été caractérisés. La composition molaire de chaque espèce présente au sein de ces réseaux a été évaluée par XPS et les temps caractéristiques de relaxation déterminés par des expériences de relaxation de contrainte.

1. Synthèse de réseaux TPILs avec variation du ratio *X*

L'influence du ratio *X* sur les propriétés de nos matériaux a donc été étudiée à partir de six réseaux TPILs, synthétisés avec un ratio $X = 2[\mathbf{8}]/[\mathbf{1}]$ = 0,4 ; 0,7 ; 1,0 ; 1,4 ; 1,6 et 2,0 par réaction du mélange liquide neutre du monomère α-azoture-ω-alcyne **1** avec l'agent réticulant difonctionnel diiodooctane **8** à 110 °C pendant 4 h, démoulage, puis équilibration du réseau TPIL résultant 44 h à 110 °C en étuve sous vide) (**Schéma IV.12**).

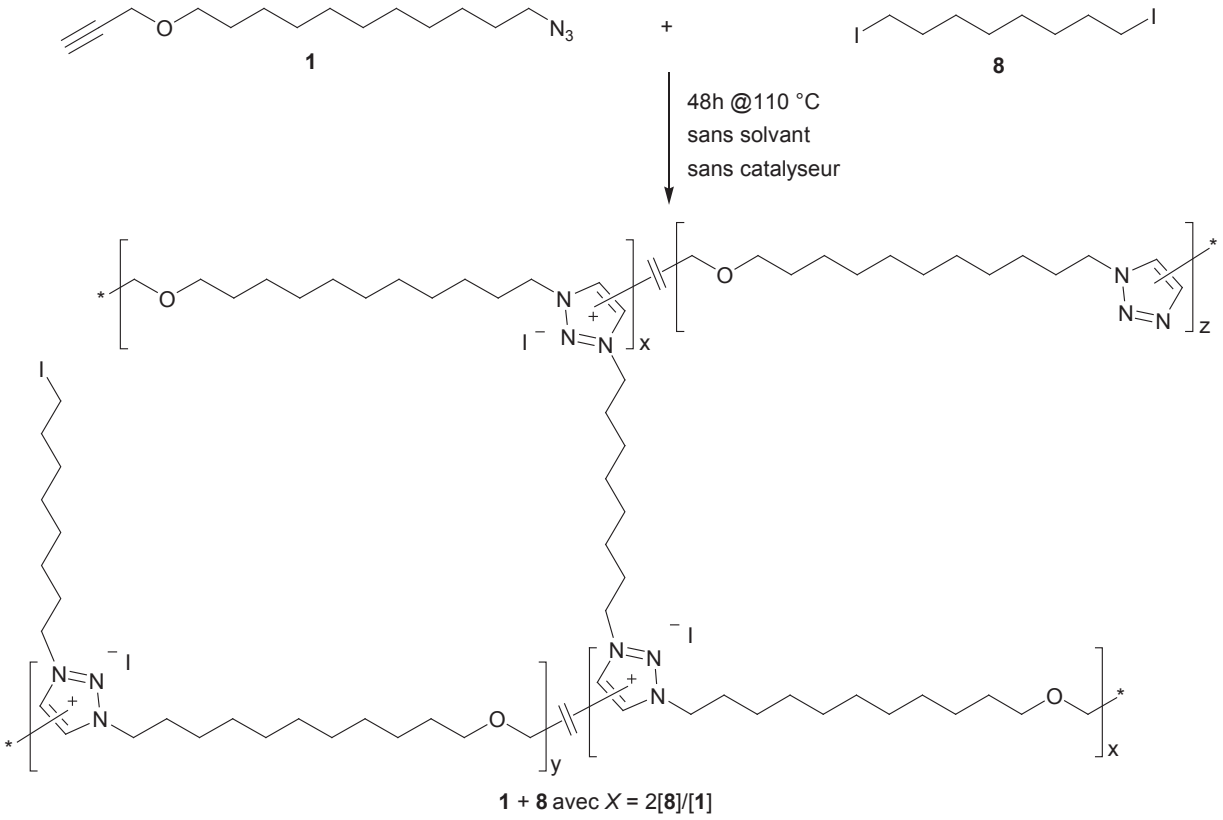


Schéma IV.12: Préparation de réseaux conducteurs ioniques par polyaddition simultanée de **1** et quaternisation du poly(1,2,3-triazole) résultant par l'agent réticulant difonctionnel **8** avec différents ratios $X = 2[\mathbf{8}]/[\mathbf{1}]$.

Pour chaque ratio, les analyses DMA et rhéologiques nécessitent un barreau de 7 × 33 mm × 2 mm^3 (soit environ 700 mg de matière par échantillon), obtenu par cuisson du mélange bi-composant dans un moule en téflon ouvert, et un disque de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur (soit environ 2.0 g de matière par échantillon), obtenu par chauffage d'un mélange prépolymérisé dans un moule percé sous presse hydraulique (110 °C, 100 MPa pendant 60 min). Tous les échantillons ont été ensuite équilibrés sous vide à 110 °C pendant 44 h.

2. Propriétés physico-chimiques et thermo-mécaniques des réseaux TPILs

- Taux de gonflement et fraction soluble

Les taux de gonflement et fractions solubles des différents réseaux ont été mesurés à température ambiante afin de caractériser les réseaux pour comparer de manière indirecte leur densité de réticulation et leur stabilité chimique. Ces mesures ont été effectuées après immersion de 300 mg environ de chaque type d'échantillon pendant 72 heures à 25 °C dans le chloroforme ($CHCl_3$). Les réseaux gonflés ont été pesés et ensuite séchés sous vide.

La fraction soluble (w_s) a été calculée avec l'équation 13 (section A.7 page 169) et le taux de gonflement ($1/q_2$) a été calculé avec l'équation 14 (section A.7 page 169).

Les valeurs obtenues pour les taux de gonflement et les fractions insolubles sont reportées dans la **Figure IV.30** et le **Tableau IV.6** page 226.

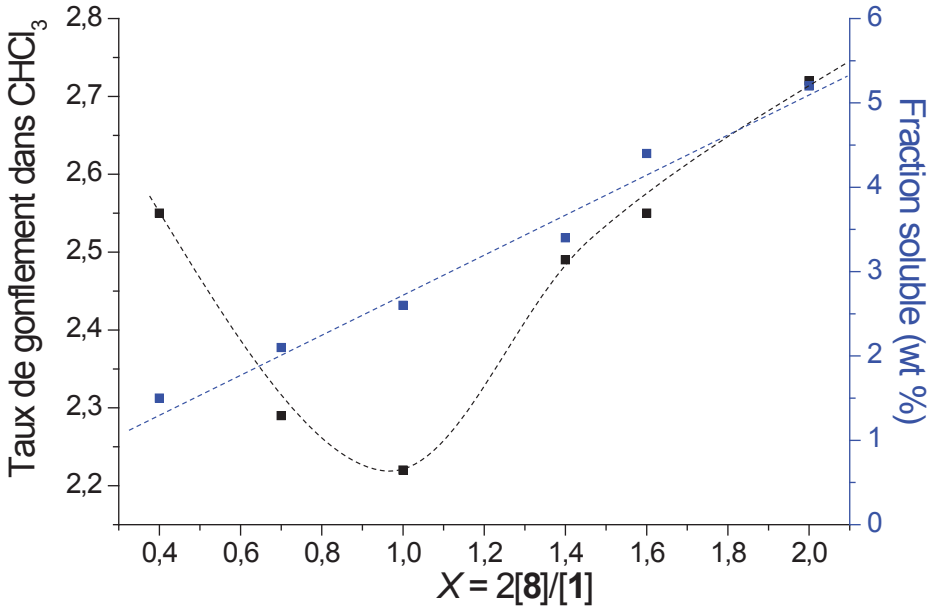


Figure IV.30: Taux de gonflement dans le chloroforme et fraction soluble des réseaux TPILs en fonction du ratio $X = 2[\mathbf{8}]/[\mathbf{1}]$.

On remarque une courbe « en cloche » pour les taux de gonflement en fonction du ratio avec un minimum pour X = 1,0. Les réseaux atteignent donc une densité de réticulation maximale pour une quantité stœchiométrique de réactifs. Pour un défaut de réticulant ($X < 1,0$), il y a peu de chaînes pendantes et il subsiste un nombre important de groupements 1,2,3-triazole

non quaternisés. En revanche pour un excès de réticulant (X > 1,0), un nombre plus ou moins important d'agent réticulant n'est attaché au réseau que par une seule extrémité, l'autre extrémité halogénure restant disponible pour le mécanisme de trans-*N*-alkylation sous forme de chaîne pendante. La fraction soluble augmente de manière continue avec le ratio et correspond essentiellement à la fraction de réticulants n'ayant réagi à aucune extrémité ainsi que l'attestent les modèles tirés ultérieurement des analyses par XPS (**Figure IV.35** page 220).

Les propriétés thermiques des réseaux en fonction du ratio ont ensuite été étudiées par ATG (**Figure IV.31**), DMA (**Figure IV.32**) et DSC (**Figure IV.33**). Les valeurs obtenues sont reprises dans le **Tableau IV.6** page 226.

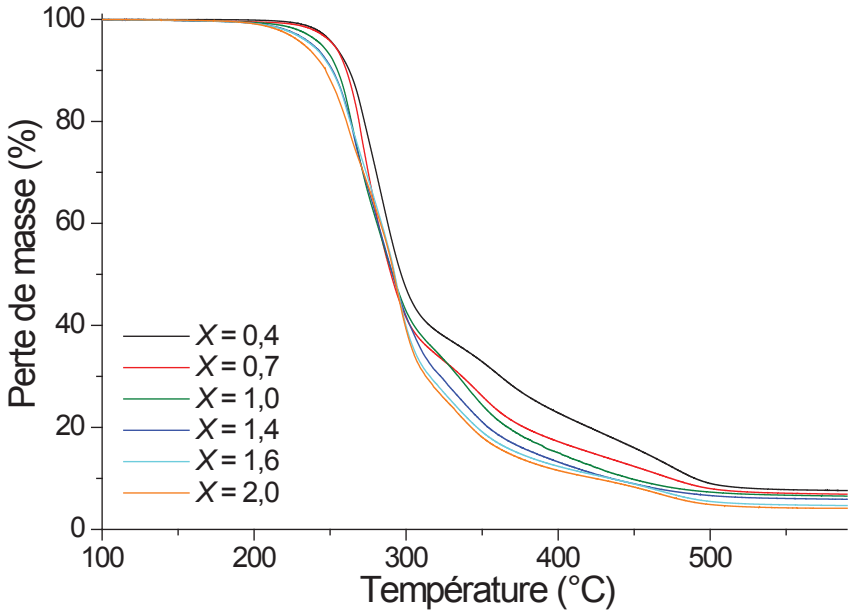


Figure IV.31: Courbes ATG des réseaux TPILs obtenus à partir de X = 2[**8**]/[**1**] = 0,4-2,0.

Les stabilités thermiques sont comparables même si elles diminuent de 16 °C quand X varie de 0,4 à 2,0 (T_{d10} varie de 263 à 247 °C).

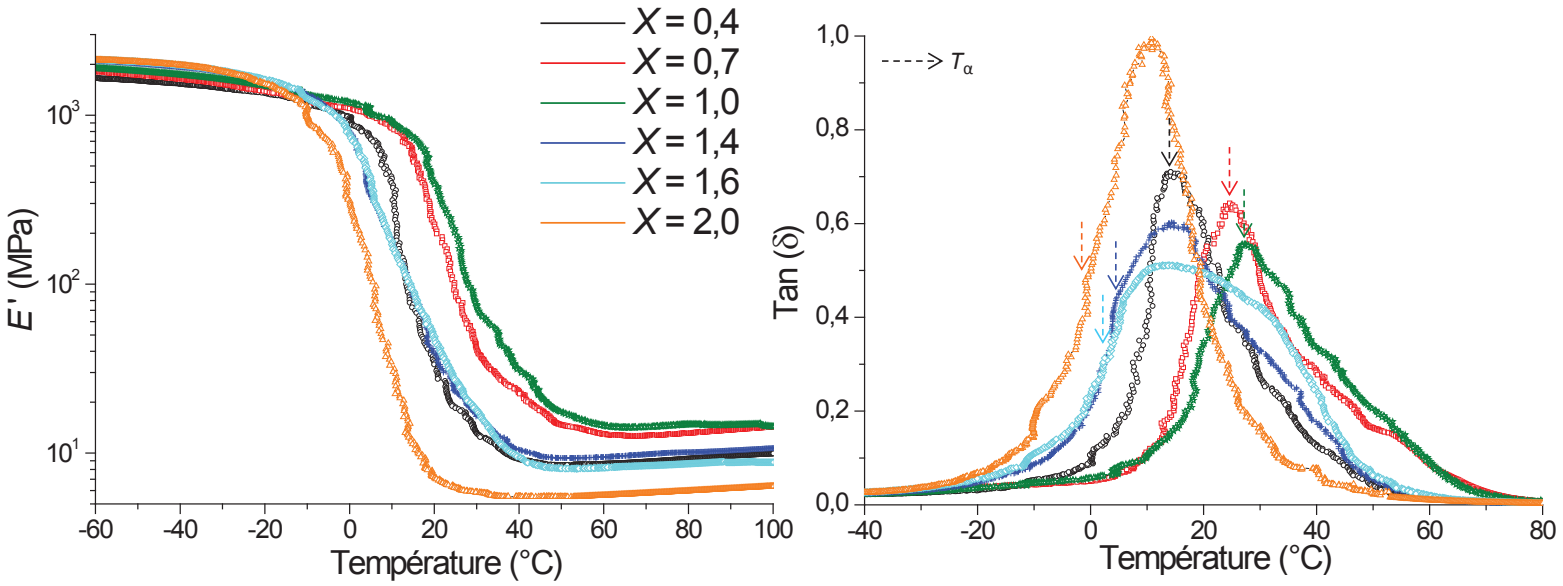


Figure IV.32: Courbes DMA (1 Hz) des réseaux TPILs en fonction de X = 2[**8**]/[**1**] : Module élastique (E') (à gauche) et Tan δ (à droite) en fonction de la température. Les positions des T_α sont indiquées par des flèches pointillées.

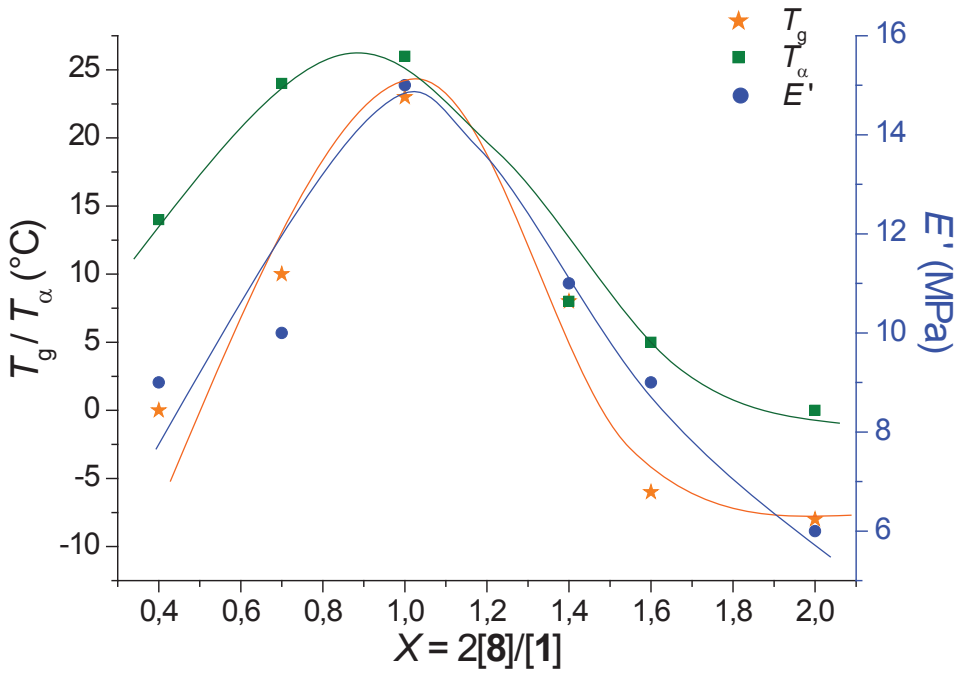


Figure IV.33: T_g, T_α et E' des réseaux TPILs en fonction du ratio X = 2[**8**]/[**1**].

Tout d'abord on voit que la T_g augmente de 0 à 23 °C avec un maximum pour un ratio de X = 1,0, puis rediminue progressivement jusqu'à –8 °C pour X = 2,0. De même, la T_α augmente de 14 à 26 °C jusqu'au ratio optimal de X = 1,0 pour ensuite redescendre progressivement jusqu'à 0 °C pour X = 2,0 (**Tableau IV.6** page 226). Ces variations sont corrélées à la densité de réticulation du réseau, caractérisée par le module au plateau caoutchoutique qui atteint au maximum 15 MPa pour un réseau avec un ratio X = 1,0. Au-delà de la stœchiométrie, l'ajout progressif de réticulant mène à la formation de quantités croissantes en chaînes pendantes et donc à une diminution graduelle de la densité de réticulation. La présence de chaînes pendantes se traduit sur le graphe tan δ par une augmentation et un élargissement du signal.

3. Caractérisation de la composition des réseaux TPILs par XPS

La détermination de la composition des réseaux ioniques après réaction (i.e. fractions des groupements 1,2,3-triazole, 1,2,3-triazolium et iodure) est cruciale car elle permet de savoir quels sont les avancements des réactions mises en jeu (i.e. fractions de segments 1,2,3-triazole et de réticulant n'ayant pas réagi) et de déterminer la structure du réseau formé (i.e. fraction de chaînes pendantes et de segments élastiquement actifs). Des coupes représentatives du cœur du matériau pour chaque réseau ont été collées sur des substrats de silicium à l'aide d'un scotch carbone. Tous les échantillons ont été dégazés sous vide à 110 °C pendant 24 heures avant d'être analysés par XPS (**Figure IV.34**).

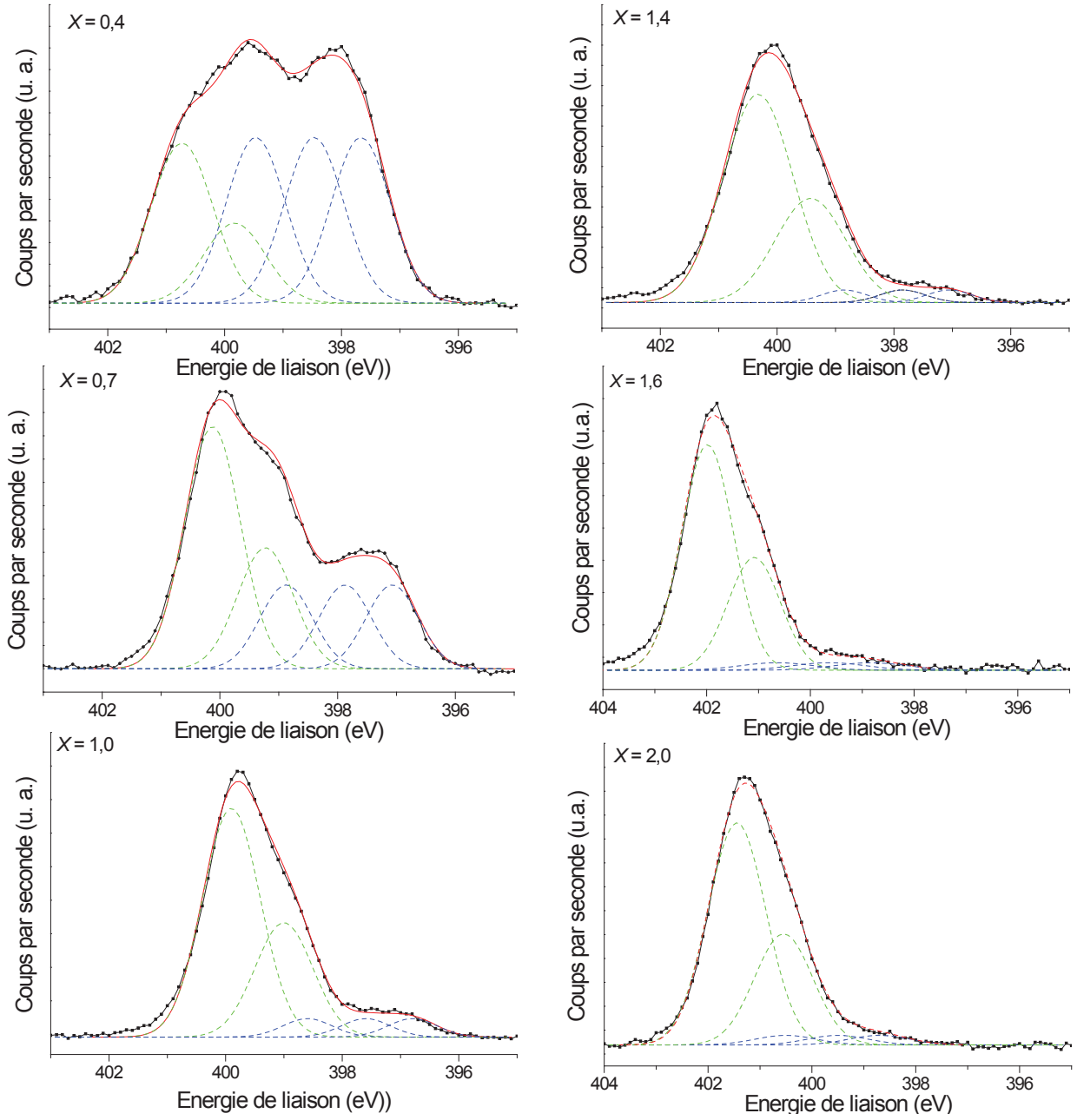


Figure IV.34: Spectres N1s haute résolution des réseaux TPILs obtenu par réaction de **1** et **8** selon différentes stœchiométries (X = 2[**8**]/[**1**] = 0,4-2,0) à 110 °C pendant 48 h ainsi que leur modélisation. La décomposition de spectres (données expérimentales en noir) a été réalisée suivant la méthode décrite précédemment (Section A.4 page 163) en assignant 3 signaux avec des ratios d'aires identiques A_3:A_3:A_3 pour les groupements 1,2,3-triazole (en bleu) et deux signaux avec des ratios d'aires 2*A_1:A_1 pour les groupements 1,2,3-triazolium (en vert). Les lignes rouges correspondent à la somme des différentes contributions.

Le ratio molaire des groupements 1,2,3-triazolium et 1,2,3-triazole après réaction a été noté α et calculé par $\alpha = \frac{A1}{A1+A3}$. Les six avancements de réaction notés ξ ont été calculés par :

- $\xi = \alpha/X$ pour $X \leq 1{,}0$ car l'agent limitant est alors le réticulant difonctionnel,
- $\xi = \alpha$ pour $X \geq 1{,}0$ quand l'agent limitant est alors le poly(1,2,3-triazole) (**Tableau IV.6** page 226).

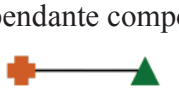
On peut remarquer que les avancements de la réaction sont très bons (entre 82 % et 94 %), un excès de réactifs favorise une réaction plus complète. Il est à noter que ces réticulations avec un dérivé iodé sont beaucoup plus efficaces que pour les dérivés bromés ($\xi = 0{,}41$ pour $X = 1{,}0$, voir section A.4 page 164), ce qui est probablement dû au fait que les iodures sont de meilleurs groupements partants que les bromures.

La composition molaire des différentes espèces constituant les réseaux TPILs a ensuite été calculée comme décrit ci-dessous. Le démarche est un peu plus compliquée que pour la partie précédente car elle implique des calculs et expressions différentes selon que le système initial se trouve au-dessus ou en-dessous de la stœchiométrie.

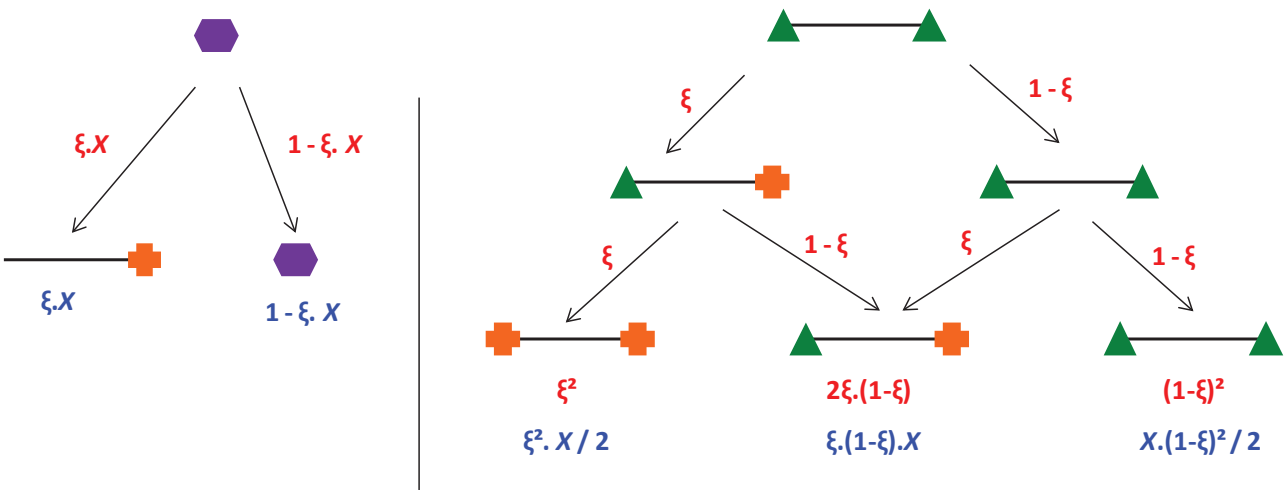
Ainsi l'on considère les structures initiales suivantes :

- groupement 1,2,3-triazole (T) 
- agent réticulant difonctionnel (I_2) 

et les quatre espèces résultantes :

- segment élastiquement actif composé de 2 groupements 1,2,3-triazolium ($2T^+$) 
- chaîne pendante composée d'un groupement 1,2,3-triazolium et d'un bout de chaîne iodure (T^+I) 
- segment non-quaternisé composé d'un groupement 1,2,3-triazole (T) 
- agent réticulant difonctionnel n'ayant pas réagi (I_2) .

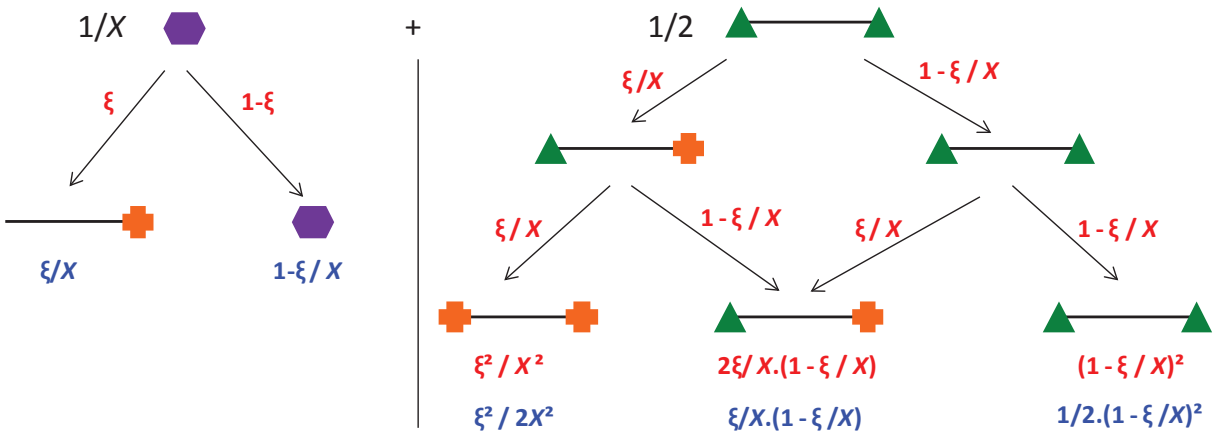
Dans le cas d'un excès de groupements 1,2,3-triazole (pour $X \leq 1{,}0$), on peut représenter le système comme ci-dessous avec les probabilités de former chaque espèce notée en rouge. On peut alors en déduire la quantité de chaque espèce formée en multipliant cette probabilité par la quantité d'espèce de départ (1 groupement 1,2,3-triazole ou $X/2$ agent réticulant difonctionnel) notée en bleu :



En utilisant la somme des quantités de chaque espèce dont le détail du calcul est noté ci-dessous, on peut alors calculer le ratio molaire de chaque espèce en divisant chaque quantité d'espèces (en bleu) par la somme totale calculée ci-dessous (**Tableau IV.5**).

$$1 - \xi.X + \frac{\xi^2.X}{2} + \xi.(1-\xi).X + \frac{X.(1-\xi)^2}{2} = \frac{(X+2-2.X.\xi)}{2}$$

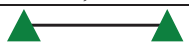
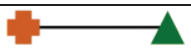
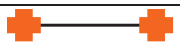
Dans le cas d'un excès d'agent réticulant (pour $X \geq 1{,}0$), on peut représenter le système comme ci-dessous avec les probabilités de former chaque espèce notée en rouge. On peut alors en déduire la quantité de chaque espèce formée en multipliant cette probabilité par la quantité d'espèce de départ ($1/X$ groupement 1,2,3-triazole ou 1/2 agent réticulant difonctionnel) notée en bleu :



En utilisant la somme des quantités de chaque espèce dont le détail du calcul est noté ci-dessous, on peut alors calculer le ratio molaire de chaque espèce en divisant chaque quantité d'espèces (en bleu) par la somme totale calculée ci-dessus (**Tableau IV.5**).

$$\frac{1-\xi}{X}+\frac{\xi^2}{2X^2}+\frac{\xi}{X.(1-\xi/X)}+\frac{1}{2.(1-\xi/X)^2}=\frac{X+2-2\xi}{2X}$$

Tableau IV.5: Ratio molaire de chaque espèce formée lors de la création du réseau selon un ratio $X = 2[\mathbf{8}]/[\mathbf{1}] \geq$ ou $\leq$ à 1,0.

				
$X \leq 1{,}0$	$\frac{X(1-\xi)^2}{X+2-X\xi}$	$\frac{2X\xi(1-\xi)}{X+2-2X\xi}$	$\frac{X\xi^2}{X+2-2X\xi}$	$\frac{2(1-X\xi)}{X+2-2X\xi}$
$X \geq 1{,}0$	$\frac{X(1-\xi/X)^2}{X+2-2\xi}$	$\frac{2\xi(1-\xi/X)}{X+2-2\xi}$	$\frac{\xi^2}{X+2-2\xi}$	$\frac{2(1-\xi)}{X+2-2\xi}$

Ces formules nous permettent alors de calculer l'évolution de la composition molaire de chaque espèce en fonction du ratio X du réseau étudié et des paramètres d'avancement mesurés par XPS (**Figure IV.35**).

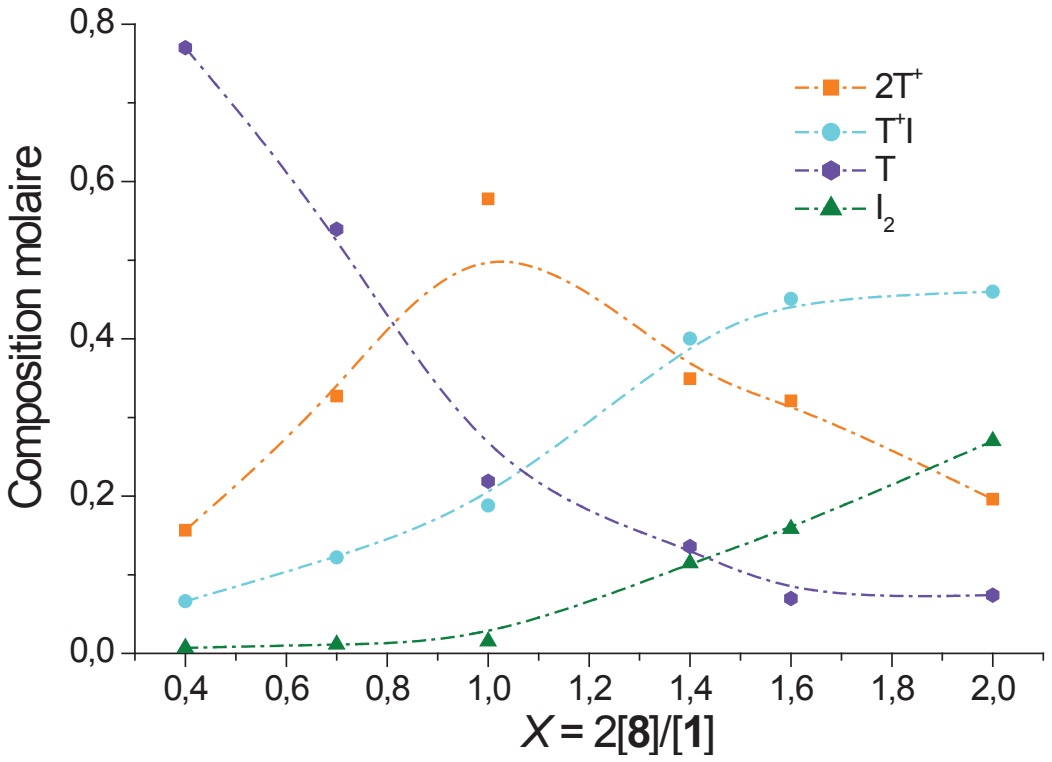


Figure IV.35: Compositions molaires relatives des réseaux TPILs en fonction du ratio X = 2[**8**]/[**1**] (■ segments élastiquement actifs ; ● chaînes pendantes; ⬢ segments non-quaternisés; ▲ agents réticulants difonctionnels n'ayant pas réagi).

Tout d'abord, comme attendu la fraction molaire d'agent réticulant difonctionnel est quasi-nulle jusqu'à X = 1,0 (c'est le réactif limitant) puis augmente par la suite car il devient le réactif en excès. Ensuite, on remarque la diminution progressive du nombre de groupements 1,2,3-triazole jusqu'à un ratio d'environ X = 1,4 puis l'obtention d'un palier ce qui montre bien que la réaction de *N*-alkylation n'est pas quantitative et atteint une limite maximum d'environ 90 % à partir de X = 1,4. Le nombre de segments élastiquement actifs augmente jusqu'à X = 1,0 puis rediminue alors que le nombre de chaînes pendantes continue d'augmenter ce qui montre bien que la densité de réticulation maximale est obtenue pour X = 1,0. Se placer en excès d'agent réticulant difonctionnel ne permet donc pas d'augmenter la densité de réticulation du réseau ce qui a été confirmé précédemment par les mesures de gonflements, de T_g, de T_α et de E'. Cela permet par contre d'augmenter la quantité de chaînes pendantes qui sont impliquées dans les réactions de trans-*N*-alkylation.

4. Comportement vitrimère des réseaux TPILs **1**+**8** à ratio *X* variable

Forts de la connaissance de la composition des réseaux pour différents ratios *X*, nous avons ensuite tenté de corréler les proportions relatives des différentes espèces aux temps de relaxations mesurés par rhéologie, afin d'évaluer le rôle des espèces dans le mécanisme de trans-*N*-alkylation. Ainsi, pour une température de 150 °C (température suffisemment basse afin de limiter la présence de réactions secondaires ou de dégradations thermiques mais permettant d'avoir un temps de relaxation assez rapide tout de même) une contrainte de départ de 1% a été appliquée à des échantillons de 25 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur dans une géométrie plan-plan pour différents réseaux TPILs obtenus avec des ratios variant de 0,4 à 2,0. Lors du suivi, le module de relaxation $G(t)$ a été normalisé par le module de relaxation initial G_0 et tracé en fonction du temps (**Figure IV.36**).

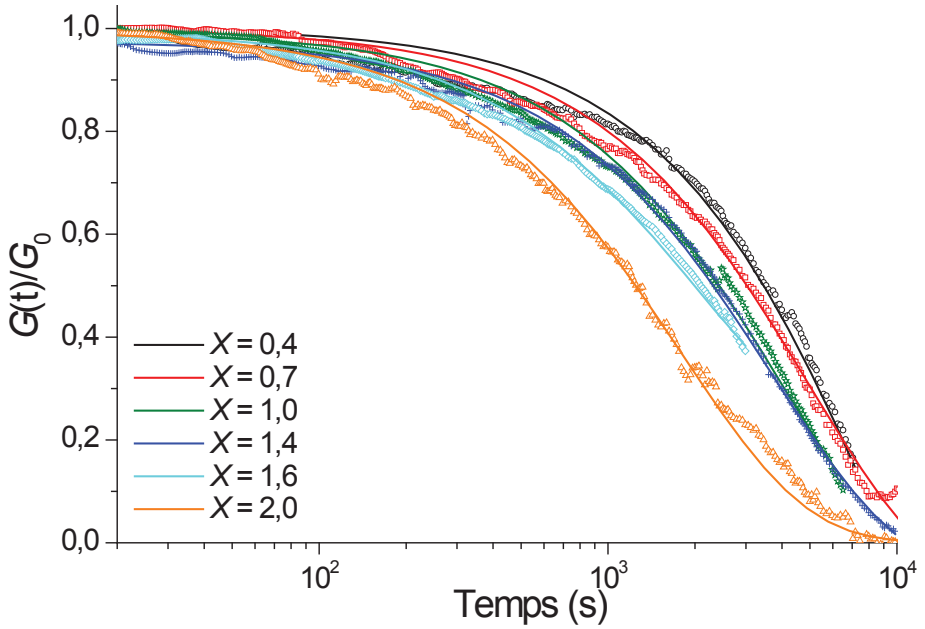


Figure IV.36: Expériences de relaxation de contrainte à 150 °C pour les réseaux TPILs obtenus avec X = 2[**8**]/[**1**] = 0,4-2,0. Les courbes de relaxation ont été ajustées avec une équation monoexponentielle décroissante.

Les temps caractéristiques de relaxation pour chaque température ont été obtenus par la modélisation du module de relaxation normalisé par une fonction monoexponentielle décroissante : $G(t) = G_0.\exp(-t/\tau^*)$. Ainsi, les réseaux sont capables de relaxer les contraintes en suivant une relaxation unique et donc un seul temps de relaxation caractéristique qui varie de deux heures et demie environ pour X = 0,4 à 30 min pour X = 2,0 (**Figure IV.37** et **Tableau IV.6**).

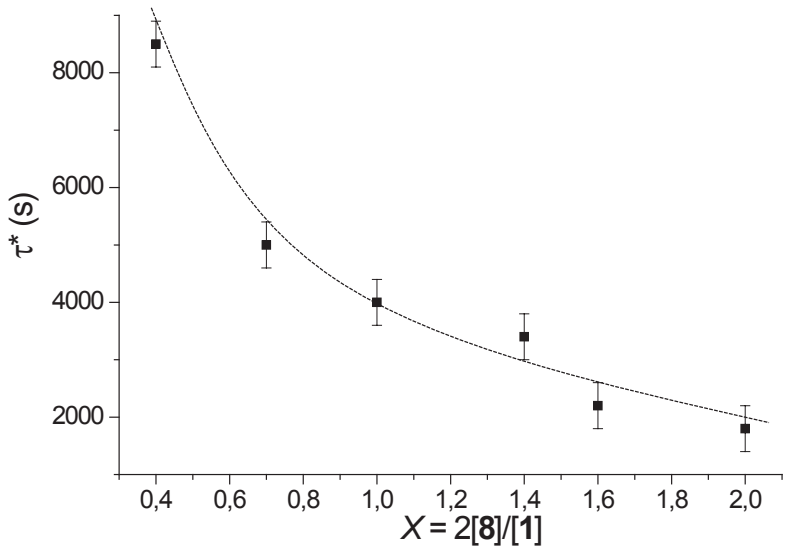


Figure IV.37: Evolution des temps caractéristiques de relaxation à 150 °C des réseaux TPILs en fonction du ratio X = 2[**8**]/[**1**] = 0,4-2,0.

On voit que τ* diminue (donc la réaction de trans-*N*-alkylation accélère) avec l'augmentation du ratio X. On va donc pouvoir relier l'évolution de τ* avec l'évolution de la composition molaire des réseaux en fonction du ratio afin de discuter les deux hypothèses émises quant à l'explication du mécanisme de trans-*N*-alkylation (section B.8 page 206).

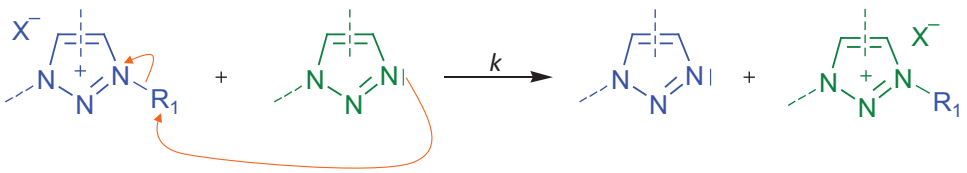


Schéma IV.13: Détails du mécanisme de l'hypothèse 1.

Hypothèse 1 : ce mécanisme est basé sur l'attaque nucléophile d'un groupement 1,2,3-triazole sur le carbone en α de la position *N*-3 conduisant à un échange de nœud de réticulation par désalkylation d'un groupement 1,2,3-triazolium pour conduire à la formation d'un groupement 1,2,3-triazole et la création d'un nouveau groupement 1,2,3-triazolium (**Schéma IV.13**).

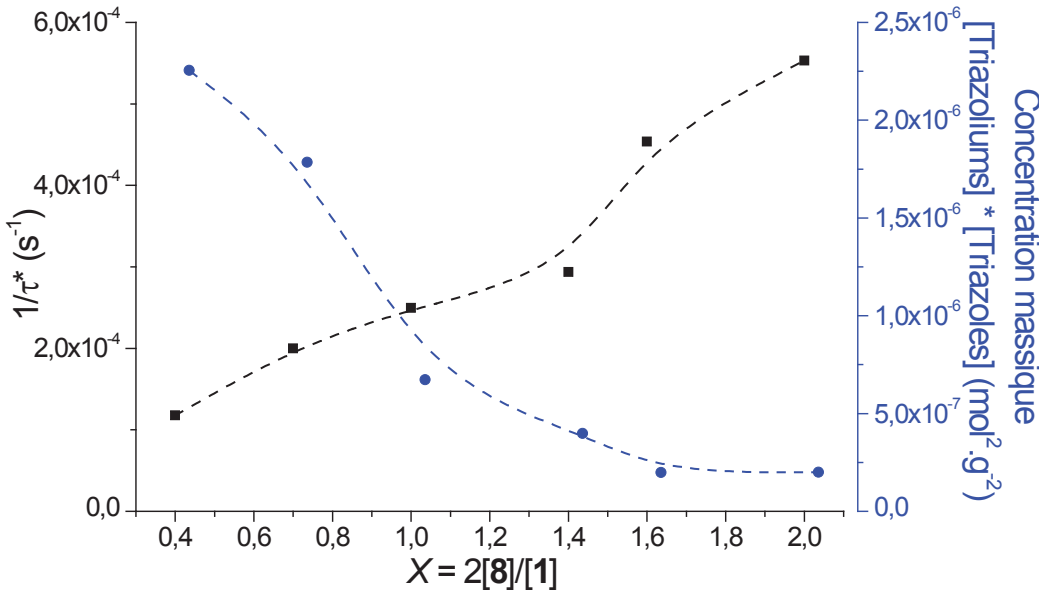


Figure IV.38: Variation de la vitesse d'échange (1/τ*) et de la concentration massique des groupements 1,2,3-triazolium multipliée par celle des groupements 1,2,3-triazole en fonction du ratio $X = 2[\mathbf{8}]/[\mathbf{1}] = 0{,}4\text{-}2{,}0$.

La réaction se traduit par un déplacement du point de réticulation : selon cette hypothèse, on aurait donc une vitesse de relaxation liée à cette vitesse de réaction :

$$v \sim k \cdot [\mathrm{T}^+] \cdot [\mathrm{T}]$$

avec $[\mathrm{T}^+] = 2 \times$ [segments élastiquement actifs] + [chaînes pendantes].

On voit sur la **Figure IV.38** que la vitesse de relaxation et $[\mathrm{T}^+] \cdot [\mathrm{T}]$ varient de manière opposée avec le ratio *X*. Cette hypothèse semble donc extrêmement peu probable.

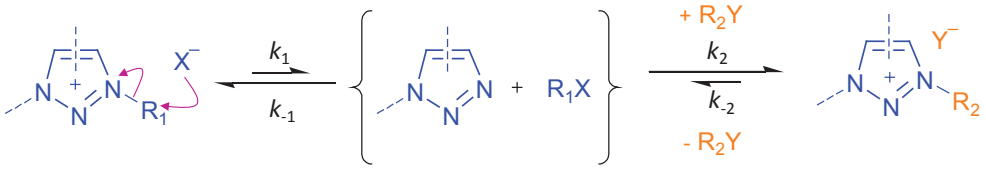


Schéma IV.14: Détails du mécanisme de l'hypothèse 2.

Hypothèse 2 : ce mécanisme est basé sur une attaque nucléophile d'un contre-anion halogénure X^- sur le carbone en α de la position *N*-3 conduisant à la désalkylation du groupement 1,2,3-triazolium et la formation d'un groupement 1,2,3-triazole et d'une chaîne pendante portant un bout de chaîne halogénure ($T{\cdot}R_1X$). Celle-ci est suivie par une réaction ultérieure de ré-alkylation. Afin que cette réaction mène à un échange de réticulation et une relaxation, il faut que la ré-alkylation soit effectuée avec un autre halogénure d'alkyle provenant d'une chaîne pendante environnante ou d'un agent réticulant non réagi (R_2Y) (**Schéma IV.14**). La vitesse de relaxation est alors liée à la vitesse de formation du nouveau groupement 1,2,3-triazolium triazolium T^+Y^-.

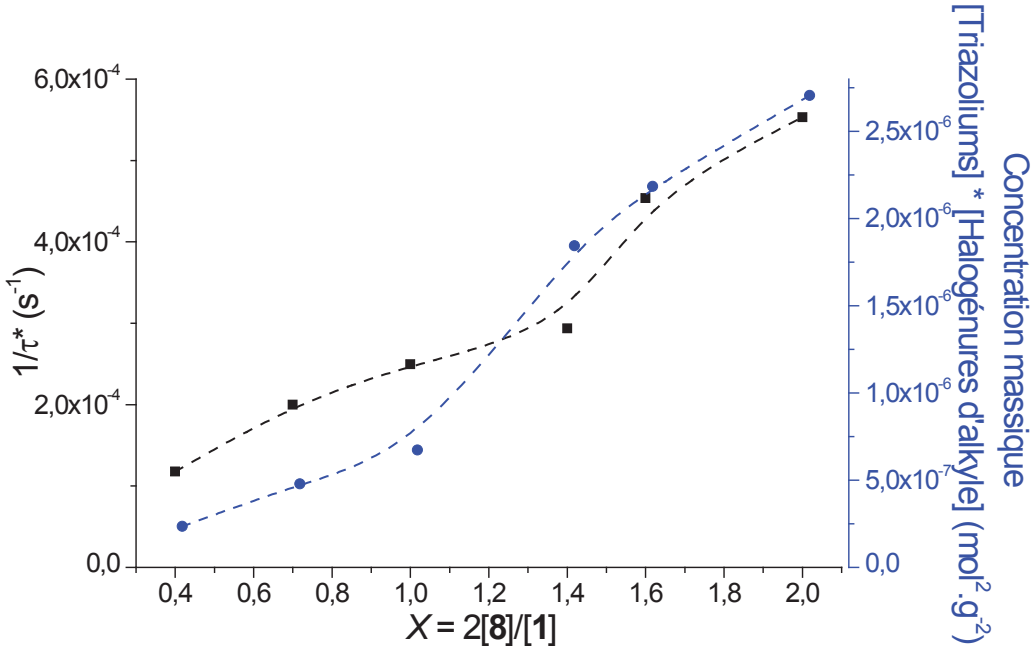


Figure IV.39: Variation de la vitesse d'échange ($1/\tau^*$) et de la concentration massique des groupements 1,2,3-triazolium multipliée par celle des halogénures d'alkyle en fonction du ratio $X = 2[\mathbf{8}]/[\mathbf{1}] = 0{,}4\text{-}2{,}0$.

La désalkylation peut être considérée comme un seul processus élémentaire :

$$\frac{d[\mathrm{T}\cdot\mathrm{R_1X}]}{dt} = k_1[\mathrm{T^+X^-}] - k_{-1}[\mathrm{T}\cdot\mathrm{R_1X}] \approx 0\ (AEQS)$$

$$\Rightarrow [\mathrm{T}\cdot\mathrm{R_1X}] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\mathrm{T^+X^-}]$$

$$v_{relax} \approx \frac{d[\mathrm{T^+Y^-}]}{dt} \approx k_2[\mathrm{T}\cdot\mathrm{R_1X}]\cdot[\mathrm{R_2Y}] \approx \frac{k_2\cdot k_1}{k_{-1}}[\mathrm{T^+X^-}]\cdot[\mathrm{R_2Y}]$$

avec $[R_2Y]$ = 2 × [agents réticulants difonctionnels n'ayant pas réagi] + [halogénures d'alkyl pendants].

Selon cette seconde hypothèse, la vitesse de relaxation serait reliée aux concentrations de groupements 1,2,3-triazolium et d'halogénures d'alkyle : on voit sur la **Figure IV.39** que la vitesse de relaxation et $[T^+]\cdot[T]$ varient de manière très similaire, ce qui semble confirmer ce mécanisme de trans-*N*-alkylation en deux étapes comprenant un processus limitant de désalkylation suivi d'une ré-alkylation rapide d'un groupement 1,2,3-triazole permis par une diminution des contraintes stériques du réseau.

Le **Tableau IV.6** regroupe l'ensemble des propriétés et valeurs caractéristiques mesurées au cours de ce chapitre pour les réseaux TPILs en fonction de $X = 2[\mathbf{8}]/[\mathbf{1}] = 0{,}4\text{-}2{,}0$.

Tableau IV.6: Propriétés et compositions molaires des réseaux TPILs en fonction de $X = 2[\mathbf{8}]/[\mathbf{1}]$.

X	w_s [a] (%)	$1/q_2$ [b]	T_g [c] (°C)	T_{d10} [d] (°C)	E' [e] (MPa)	T_α [f] (°C)	ξ [g] (%)	$2T^+$ [h] (mol %)	T^+I^- [i] (mol %)	T [j] (mol %)	I_2 [k] (mol %)	τ* (s)
0,4	1.5	2.6	0	263	9	14	82	2	8	81	9	8 500
0,7	2.1	2.3	10	260	10	24	84	13	18	63	6	5 000
1,0	2.6	2.2	23	255	15	26	86	57	19	22	2	4 000
1,4	3.4	2.5	8	252	11	8	89	35	40	14	11	3 400
1,6	4.1	2.6	-6	251	9	5	94	32	45	7	16	2 200
2,0	5.2	2.7	-8	247	6	0	92	20	46	7	27	1 800

[a] Calculé de l'équation 13; [b] Calculé de l'équation 14; [c] Déterminé par DSC; [d] Température déterminée à 10 wt% de perte par ATG; [e] Déterminé par DMA de la valeur du module au plateau caoutchoutique à environ 80°; [f] Déterminé par DMA; [g] Avancement de la réaction obtenu par XPS calculé par α / X pour $X \leq 1{,}0$ et égal à α pour $X \geq 1{,}0$, [h] Ratio molaire des segments actifs élastiquement déterminé par XPS; [i] Ratio molaire des chaînes pendantes déterminé par XPS, [j] Ratio molaire des segments non-quaternisés déterminé par XPS; [k] Ratio molaire de l'agent réticulant résiduel déterminé par XPS.

D. Conclusions

Cette dernière partie a permis d'étudier en détails l'influence de la variation du ratio *X* des réseaux TPILs à contre-anion iodure sur leurs propriétés physico-chimiques et thermo-mécaniques. On voit que c'est pour un ratio $X = 1,0$ que l'on atteint une densité de réticulation optimale. Cela se traduit par une T_g, une T_α et un *E*' maximum ainsi qu'un gonflement minimum avec des valeurs caractéristiques d'un réseau extrêmement bien réticulé. La composition molaire de chaque espèce constitutive du réseau a été calculée pour chaque ratio grâce à des mesures d'XPS. Ainsi, c'est bien pour $X = 1,0$ que l'on trouve la fraction molaire en segments élastiquements actifs la plus élevée. Si l'on se place en excès d'agent réticulant difonctionel c'est alors la fraction molaire en chaînes pendantes qui prend le dessus. Enfin, la corrélation entre l'évolution des temps caractéristiques de relaxation, déterminés par des expériences de relaxation de contrainte, et les fractions molaires de chaque espèces constitutives du réseau déterminées par XPS nous a permis de discrimer les deux hypothèses avancées dans la partie B.8 pour expliquer la réaction de trans-*N*-alkylation. Cela nous a permis de conclure que c'est l'attaque nucléophile d'un halogénure sur le carbone en position α du *N*-3, qui entraîne une désalkylation de celui-ci. La réalkylation avec un autre halogénure d'alkyle voisin permet le réarrangement des points de réticulation selon une nouvelle confomation du réseau tridimensionnel.

Bien qu'ayant au sein de ce chapitre varié la nature du réticulant (segment et contre-anion) un design structural bien plus large est encore possible afin de varier la structure et les propriétés des vitrimères à base TPIL. Ainsi, en ce qui concerne l'agent réticulant, d'autres types seraient aussi envisageables (e.g. bis-TFSI, bis-phosphonate, bis-mésylate, autres halogénures difonctionnels voire même réticulants tri- ou tétra-fonctionnels), de même que pour le monomère de départ α-azoture-ω-alcyne qui pourrait par exemple présenter une base TEG. On notera que ces variations structurales auront sûrement un impact sur les propriétés (i.e. T_g, σ_{DC}, τ^*…) qu'il serait intéressant d'étudier. On pourrait également exploiter des échanges d'anions pour optimiser les propriétés des vitrimères. Par exemple, lors de la formation initiale du réseau, il est préférable de privilégier des agents réticulants précurseurs munis de très bons groupes partants pour assurer une bonne réticulation (par exemple, les iodés sont plus efficaces que les bromés). Une fois le réseau formé, il est préférable d'avoir des contre-ions très nucléophiles pour faciliter

les réactions d'échanges, par exemple des ions Cl^-. On pourrait facilement en introduire dans les réseaux réticulés par échanges d'anions.

Les échanges de trans-*N*-alkylation opérant au sein des réseaux hautement réticulés à base 1,2,3-triazolium sont une particularité sans précédent et extrêmement prometteuse pour la malléabilité, la remise en forme et le recyclage de ces électrolytes solides conducteurs ioniques. Cela pourrait être particulièrement intéressant dans les procédés sans solvants de fabrication de membranes électrolytes et dans le développement d'électrolytes solides réparables ou recylables pour des applications dans les batteries, les super-capacités ou les membranes pour les piles à combustibles ou la récupération du CO_2. De plus, les propriétés optiques, mécaniques et de conductions ioniques de ces réseaux TPILs pourraient aussi être aisément ajustées par l'addition de différentes charges organiques ou inorganiques au mélange de départ avant réticulation. De manière alternative, l'étude et l'amélioration de la compréhension de ces échanges de trans-*N*-alkylation dans les matériaux à base imidazolium ou ammonium ainsi que dans les ILs analogues pourrait s'avérer être un outil précieux pour la synthèse de nouveaux matériaux et le développement futur du domaine des vitrimères fonctionnels.

Cette approche sans précédent constitue un procédé pratique et extrêmement ajustable d'obtention de matériaux thermodurcissables présentant une quantité d'espèces ioniques élevée ainsi qu'un faible taux de constituants solubles. L'intérêt de la quantité élevée d'espèces chargées contenues dans ces réseaux réside dans le fait qu'il sera alors possible de compatibiliser aisément une quantité importante de dopants ioniques afin d'augmenter les propriétés de conductions ioniques de ces derniers qui sont intrinsèquement plus faibles du fait de leur structure tridimensionnelle dense, et d'accéder aux applications traitant du stockage électrochimique.

E. Références bibliographiques

1 J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1009.

2 N. Meine, F. Benedito, R. Rinaldi, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1711.

3 R. B. Wilson, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 361.

4 C. M. Leir, J. E. Stark, *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *38*, 1535.

5 D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, *334*, 965.

6 X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science (80-.)* **2002**, *295*, 1698.

7 M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac, L. Leibler, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 789.

8 C. A. Angell, *Science (80-.)* **1995**, *267*, 1924.

9 W. Denissen, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 30.

10 O. R. Cromwell, J. Chung, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6492.

11 M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7664.

12 J. P. Brutman, P. A. Delgado, M. A. Hillmyer, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 607.

13 F. I. Altuna, V. Pettarin, R. J. J. Williams, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3360.

14 Y.-X. Lu, F. Tournilhac, L. Leibler, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8424.

15 Y.-X. Lu, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14226.

16 R. Martin, A. Ruiz de Luzuriaga, G. Cabañero, H. J. Grande, I. Odriozola, *J. Mater. Chem. A.* **2014**, *2*, 5710.

17 A. Rekondo, R. Martin, A. Ruiz de Luzuriaga, G. Cabañero, H. J. Grande, I. Odriozola, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 237.

18 M. Pepels, I. Filot, B. Klumperman, H. Goossens, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4955.

19 L. Imbernon, E. K. Oikonomou, S. Norvez, L. Leibler, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4271.

20 B. T. Michal, C. A. Jaye, E. J. Spencer, S. J. Rowan, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 694.

21 Z. Q. Lei, H. P. Xiang, Y. J. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2038.

22 A. R. De Luzuriaga, R. Martin, N. Markaide, A. Rekondo, G. Cabañero, J. Rodriguez, I. Odriozola, *Materials Horizons* **2016**.

23 Z. Q. Lei, P. Xie, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *J. Mater. Chem. A.* **2015**, *114*, 078104.

24 P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2024.

25 D. J. Fortman, J. P. Brutman, C. J. Cramer, M. A. Hillmyer, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14019.

26 W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J. M. Winne and F. E. Du Prez, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2451.

27 Z. Pei, Y. Yang, Q. Chen, E. M. Terentjev, Y. Wei, Y. Ji, *Nature Mat.* **2014**, *13*, 36.

28 K. Yu, P. Taynton, W. Zhang, M. L. Dunn, J. Qi, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 10108.

29 K. Urayama, T. Kawamura, S. Kohjiya, *Polymer* **2009**, *50*, 347.

Conclusion Générale et Perspectives

Les travaux de cette thèse se sont attachés à développer de nouvelles méthodes accélérées pour l'obtention de matériaux polymères conducteurs ioniques à base 1,2,3-triazolium de structures et de propriétés variées.

Le **premier chapitre** a permis de souligner la variété structurale étendue des poly(liquides ioniques) (PILs) ainsi que leurs larges domaines d'applications.

Le **second chapitre** constitue un état des lieux exhaustif des travaux ayant conduit au développement d'une nouvelle classe de PILs basée sur un cation de type 1,2,3-triazolium (TPILs) qui combine : le concept de chimie « Click » par CuAAC, la *N*-alkylation des groupements 1,2,3-triazole et différentes techniques de polymérisation. Ces stratégies de synthèse de TPILs, bien que récentes, ont conduit au développement d'une large librairie de polymères conducteurs ioniques fonctionnels dépassant l'état de l'art actuel du domaine des PILs. L'aisance synthétique et la quantitativité des réactions à l'origine des TPILs a permis d'obtenir des polymères et des réseaux dont la variété d'architectures, de fonctionnalité et de propriétés physiques dépasse déjà les PILs classiques utilisant d'autres cations. De même, les performances de conductivité ionique ou de résistance thermique des TPILs ont rapidement égalé celles des meilleurs PILs développés jusqu'à présent. Le domaine des TPILs est donc promis à des développements ultérieurs significatifs notamment en termes d'applications.

Le **troisième chapitre** a conduit au développement d'une voie de synthèse de TPILs accélérée et originale, afin d'obtenir des analogues non-régiospécifiques des TPILs obtenus par polyaddition CuAAC décrits dans la partie bibliographique qui nécessitent des voies de synthèse multi-étapes. Cette méthode s'appuie sur la combinaison simultanée de la croissance des chaînes polymères par polyaddition thermique non-catalysée d'un monomère α-azoture-ω-alcyne et de la création des groupements ioniques 1,2,3-triazolium par *N*-alkylation des poly(1,2,3-triazoles) résultants. Ceci en une seule étape qui ne nécessite ni catalyseur de cuivre, ni solvant ou agent de polymérisation. Nous avons ensuite élargi la librairie de TPILs accessibles par ce procédé

monotope en combinant des monomères α-azido-ω-alcyne à base C_{11} ou TEG avec différents agents alkylants commerciaux (halogénures, sulfonimides, sulfonates et phosphates). Les TPILs à contre-anion TFSI ont, comme souvent pour d'autres architectures PILs, démontré des performances optimales en termes de stabilité thermique et de conductivité ionique. Cependant, un TPIL à base C_{11} et contre-anion diméthylphosphate, bien qu'ayant une stabilité thermique limitée, a conduit à la valeur de conductivité ionique la plus élevée mesurée jusqu'à présent pour un TPIL ($\sigma_{DC} = 2.8 \times 10^{-5}$ S/cm). Les résultats de ce chapitre sont extrêmement encourageants car ils permettent la synthèse aisée et en grande quantité de TPILs possédant d'excellentes propriétés applicatives.

En termes de perspectives, il serait possible d'étendre le champ d'application de cette méthode de synthèse originale en utilisant d'autres types de monomères α-azido-ω-alcyne ou l'extension de ce procédé monotope à la polyaddition AA+BB de monomères diazoture et dialcyne, ou encore d'autres types d'agents alkylants conduisant à des substituants latéraux et des contre-anions de structures chimiques variées. D'autre part, compte tenu du degré de polymérisation limité des polymères obtenus, il serait intéressant d'optimiser celui-ci en modifiant les conditions de synthèse, notamment à partir de suivis cinétiques détaillés en fonction de la température ou de l'ajout de solvant. L'accès rapide aux TPILs permis par cette méthode devrait aussi faciliter le développement de nouvelles structures aux propriétés encore améliorées. Ces TPILs de faible T_g et de conductivité ionique élevée pourraient être utilisés dans de nombreuses applications courantes des PILs telles que par exemple les liants pour les cathodes de batteries, les agents stabilisants pour la synthèse de colloïdes, les agents d'interface pour la dispersion de nanostructures carbonées (e.g. nanotubes de carbone ou graphène) ainsi qu'en tant que plastifiants ou additifs dans des membranes pour la séparation gazeuse. Il serait aussi intéressant au sein de collaborations appropriées d'étudier l'utilisation de ces TPILs linéaires dans des technologies avancées telles que les dispositifs électrochimiques, les capteurs, les actionneurs, les diodes électroluminescentes ou les transistors organiques.

Enfin, le **quatrième chapitre** a proposé l'extension de la synthèse monotope de TPILs à la formation de réseaux réticulés conducteurs ioniques à partir d'agents *N*-alkylants difonctionnels de natures chimiques variées. Il a ainsi été possible d'obtenir de manière aisée, sans solvant et sans catalyseur, des polymères conducteurs ioniques hautement réticulés dont une

partie des groupements 1,2,3-triazolium constituent les nœuds de réticulation chimique des réseaux. L'influence du ratio entre le monomère α-azoture-ω-alcyne à base C_{11} et l'agent alkylant diiodure sur les propriétés structurales, physico-chimiques et thermo-mécaniques des réseaux a été étudiée en détail. La composition molaire de chaque espèce constituant le réseau a été estimée pour chaque ratio grâce à des mesures XPS et c'est pour un ratio stoechiométrique qu'une densité de réticulation maximale est obtenue ce qui se traduit par une T_g, une T_α et un E' maximum ainsi qu'un gonflement minimum, valeurs qui s'avèrent caractéristiques de réseaux polymères hautement réticulés. Enfin, nous avons mis en évidence des réactions de trans-*N*-alkylation permettant l'échange de substituants entre groupements triazoliums, et conférant de ce fait une malléabilité à ces réseaux réticulés à l'instar des matériaux *vitrimères.* Les propriétés rhéologiques et mécaniques de ces matériaux ont été étudiées en faisant varier la structure des réseaux, et nous nous sommes efforcés de corréler les propriétés de relaxation (issues des trans-*N*-alkylations) et les fractions molaires de chaque espèce constitutive du réseau afin de proposer un mécanisme réactionnel pour ces réactions d'échanges inattendues et non reportées jusqu'ici. Ces échanges dynamiques opérant au sein des réseaux TPILs sont une particularité sans précédent et extrêmement prometteuse pour la malléabilité, la remise en forme et le recyclage de polymères conducteurs ioniques.

En terme de perspectives, il serait intéressant de varier davantage la structure et les propriétés des vitrimères à base TPIL en utilisant d'autres types de monomères α-azido-ω-alcyne et d'agents réticulants difonctionnels. Ces variations structurales devraient certainement permettre de moduler les propriétés des réseaux TPILs (i.e. températures de transition vitreuse, conductivité ionique, temps de relaxation, conditions de remise en forme et de recyclage…). Il serait également possible d'exploiter des échanges ioniques pour à partir d'un même réseau initial varier la nature des contre-anions et étudier son impact sur les trans-*N*-alkylations. La malléabilité des réseaux TPILs et leur procédé d'obtention sans solvant ni catalyseur pourraient être exploités dans les technologies nécessitant des électrolytes solides réparables ou recylables (e.g. batteries, super-condensateurs ou membranes pour les piles à combustible ou pour la séparation gazeuse). Il serait donc indispensable d'étudier les propriétés de ces réseaux en fonction de l'ajout de différents plastifiants ou dopants ioniques tels que des sels de lithium pour une application en tant qu'électrolytes (quasi)solides pour le domaine des batteries.

Partie Expérimentale

Partie expérimentale du Chapitre III

Produits commerciaux et intermédiaires synthétiques

L'iodométhane (CH_3I, 99%), le *N*-méthyl bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide (CH_3TFSI, **6**, >90%), le phosphate de triméthyle (**15**, 97%), le méthanesulfonate de méthyle (**16**, 99%), le 18-crown-6 (99%), le bromure de propargyle (80% dans le toluène), l'iodure de triéthyle phosphate de cuivre(I) ($CuIP(OEt)_3$, 97%), la triéthylamine (99%), la *N*,*N*,*N*′,*N*″,*N*″-pentaméthyldiéthylènetriamine (PMDETA, 99%) ainsi que les solvants (qualité HPLC ou anhydre) ont été achetés chez Aldrich et utilisés sans purification ultérieure. Le 6-azido-hexan-1-ol **8**, le 2-(2-azidoéthoxy)éthanol **9**, 11-azido-undécan-1-ol, et le 2-[2-(2-azidoéthoxy)éthoxy]éthanol ont été synthétisés tels que décrit préalablement dans la littérature.[1,2]

Méthodes de caractérisations

Les spectres de **spectroscopie à résonnance magnétique nucléaire** (**RMN**) ^{1}H (400 MHz), ^{13}C (100 MHz) et ^{19}F (376.5 MHz) ont été effectués à l'aide un spectromètre Bruker DRX400 dans le $CDCl_3$ pour les monomères α-azido-ω-alcyne et à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 300 dans le DMSO-d_6 pour les spectres ^{1}H des poly(1,2,3-triazole) et poly(1,2,3-triazolium)s. La multiplicité des pics est désignée comme suit: m pour multiplet, s pour singlet, bs pour large singulet, d pour doublet, t pour triplet, q pour quadruplet, dd pour doublet dédoublé. Les spectres ont été réalisés avec une sonde QNP de 5-mm à 363 K. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm en référence aux solvants utilisés pour le ^{1}H (δ = 7,26 ppm pour le singulet du $CHCl_3$ résiduel, δ = 2,50 ppm pour le quintuplet du DMSO résiduel) et le ^{13}C (δ = 77,0 ppm pour le centre du triplet du $CDCl_3$). Les déplacements chimiques du fluor sont donnés à partir d'une calibration interne de l'appareillage.

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 électronébulisateur. Les échantillons ont été injectés avec un débit de 150 $\mu.L.h^{-1}$ 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.

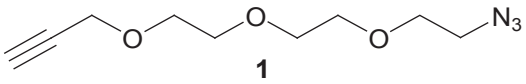
Les expériences de **Calorimétrie différentielle à balayage** (**DSC**) ont été réalisées avec un appareillage de type DSC Q200 (TA Instrument) calibré avec un étalon d'indium. Les échantillons (5 à 10 mg) ont été préparés à l'aide de capsules hermétiques et mesurés sous un flux d'hélium de 25 $mL.min^{-1}$. Les échantillons ont tout d'abord été chauffés à 120 °C avec une vitesse de chauffe de 10 $°C.min^{-1}$ puis maintenus à cette température pendant 2 min. Ensuite, la température a été amenée à –80 °C avec une vitesse de refroidissement de 10 $°C.min^{-1}$ avant de chauffer à nouveau, après un isotherme de 2 min, jusqu'à 200 °C avec une vitesse de chauffe de 10 $°C.min^{-1}$. 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 expériences d**'Analyse thermogravimétrique (ATG)** ont été réalisées avec un appareillage de type TGA Q500 (TA Instruments). Une montée en température à 20 $°C.min^{-1}$ suivie d'un isotherme à 110 °C pendant 8 min a été effectuée pour s'affranchir de la perte de masse due à la présence d'eau. Après retour à l'ambiante, un chauffage de 20 à 600 °C à une vitesse de 10 $°C.min^{-1}$ sous flux continu d'hélium à 60 $mL.min^{-1}$ a été appliqué à des échantillons de réseaux TPILs d'environ 8 mg.

La dépendance en température de la **conductivité ionique** des TPILs a été étudiée par spectroscopie d'impédance diélectrique (BDS) 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. Des solutions des TPILs dans l'acétone, l'acétonitrile ou le dichlorométhane selon la solubilité du TPIL, ont été déposées sur une électrode de platine puis évaporées et séchées à 110 °C sous vide pendant 24 h afin d'éliminer les solvants résiduels et d'éventuelles traces

d'eau. Une seconde électrode de platine a ensuite été placée au-dessus du film polymère formé en utilisant des espaceurs de téflon de 200 µm d'épaisseur permettant ainsi de créer une cellule de mesure de configuration parallèle et de distance inter-électrodes contrôlée. Les échantillons ont été recuits à 110 °C pendant environ 4 h au sein du cryostat du spectromètre diélectrique sous courant d'azote. Durant ce deuxième recuit, la conductivité complexe $\sigma^*(\omega,T) = \sigma'(\omega,T) + i\sigma''(\omega,T)$ a été mesurée en continu afin de s'assurer que les TPILs étaient stables dans ces conditions (absence de dégradation pendant la mesure) et qu'une valeur constante de conductivité ionique était atteinte avant d'initier la mesure de celle-ci en fonction de la température. Cette procédure permet la préparation d'échantillons équilibrés et s'avère essentielle pour obtenir des mesures fiables et reproductibles. La mesure de la conductivité ionique ($\sigma' = \omega\varepsilon''\varepsilon_0$, où ε_0 est la permittivité du vide et ε'' la perte diélectrique) se fait par balayage en fréquence (de 10^{-1} à 10^7 Hz) par application d'une tension sinusoïdale de 0,1 V à différents isothermes variant de –30 à 110 °C, sous flux constant d'azote pour contrôler la température et exclure la présence d'oxygène ou d'humidité dans la cellule de mesure. La stabilité thermique était d'au minimum 0,1 K en valeur absolue avec une variation relative inférieure à 0,2 $K.min^{-1}$.

Protocoles de synthèse et données analytiques



1

Synthèse du monomère α-azido-ω-alcyne à base triéthylène glycole (TEG) 1.[2]

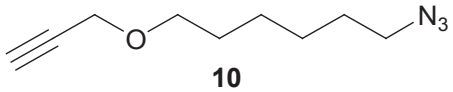
De l'hydrure de sodium (13,1 g, 327 mmol) est introduit en petites proportions dans une solution sous agitation de 2-[2-(2-azidoéthoxy)éthoxy]éthanol (22,9 g, 131 mmol) et de 18-crown-6 (0,07 g, 0,26 mmol) dans du tétrahydrofurane anhydre (250 mL) maintenue à 0 °C sous bullage d'argon. Après émission complète du dihydrogène, une solution de bromure de propargyle (29 mL, 262 mmol) dans le THF anhydre (50 mL) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est alors agité pendant 16 heures à température ambiante. Après neutralisation de l'excès d'hydrure de sodium par ajout d'eau ditillée (50 mL) dans le milieu réactionnel maintenu à 0 °C, le produit est extrait au dichloromethane (CH_2Cl_2, 3 × 150 mL). Après séchage de la

phase organique par du sulfate de magnésium et évaporation des solvants, le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice en éluant avec un mélange 85:15 (v/v) d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle pour conduire après évaporation du solvant au monomère α-azido-ω-alcyne **1** sous forme de liquide légèrement jaune (26,4 g, 94,6 %).

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 4.19 (d, C**H**$_2$C≡CH, J = 2.4 Hz, 2H), 3.70-3.67 (m, OC**H**$_2$C**H**$_2$O, OC**H**$_2$CH$_2$N$_3$, 10H), 3.39 (t, C**H**$_2$N$_3$, J = 5.3 Hz, 2H), 2.42 (t, CH$_2$C≡C**H**, J = 2.4 Hz, 1H).

RMN ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 79.6 (CH$_2$**C**≡CH, 1C), 74.6 (CH$_2$C≡**C**H, 1C), 71.4–69.1 (O**C**H$_2$**C**H$_2$O, O**C**H$_2$CH$_2$N$_3$, 5C), 58.4 (**C**H$_2$C≡CH, 1C), 50.7 (**C**H$_2$N$_3$, 1C).

HRMS (ESI, m/z) : $[M + H]^+$ calculé pour $C_9H_{16}N_3O_3$: 214,1192; trouvé : 214,1192.



10

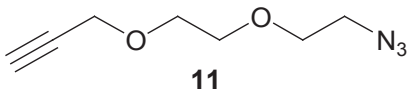
Synthèse du monomère α-azido-ω-alcyne à base *n*-hexyle (C_6) 10.[3]

De l'hydrure de sodium (1,62 g, 67,5 mmol) est introduit en petites proportions dans une solution sous agitation de 6-azido-hexanol (3,86 g, 27,0 mmol) et de 18-crown-6 (10 mg, 0,04 mmol) dans du tétrahydrofurane anhydre (50 mL) maintenue à 0 °C sous bullage d'argon. Après émission complète du dihydrogène, une solution de bromure de propargyle (6,0 mL, 54,0 mmol) dans le THF anhydre (25 mL) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est alors agité pendant 16 heures à température ambiante. Après neutralisation de l'excès d'hydrure de sodium par ajout d'eau ditillée (10 mL) dans le milieu réactionnel maintenu à 0 °C, le produit est extrait au dichloromethane (CH_2Cl_2, 2×100 mL). Après séchage de la phase organique par du sulfate de magnésium et évaporation des solvants, le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice en éluant avec de l'éther de pétrole pour conduire après évaporation du solvant au monomère α-azido-ω-alcyne **10** sous forme de liquide légèrement jaunâtre (2,90 g, 59,3 %).

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 4.12 (d, OC**H**$_2$C≡CH, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.50 (t, C**H**$_2$OCH$_2$C≡CH, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.25 (t, C**H**$_2$N$_3$, *J* = 6.8 Hz 2H), 2.41 (t, C≡C**H**, *J* = 2.4 Hz, 1H), 1.66-1.54 (m, OCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$N$_3$, 4H), 1.44-1.33(m, OCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$N$_3$, 14H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 79.91 (**C**≡CH), 74.06 (C≡**C**H), 69.89 (**C**H_2OCH_2C≡CH), 57.98 (O**C**H_2C≡CH), 51.31 (**C**H_2N_3), 29.29 (OCH_2**C**$H_2CH_2CH_2CH_2CH_2N_3$), 28.71 (O$CH_2CH_2CH_2CH_2$**C**$H_2CH_2N_3$), 26.44 (O$CH_2CH_2CH_2$**C**$H_2CH_2CH_2N_3$), 26.10 (OCH_2CH_2**C**$H_2CH_2CH_2CH_2N_3$).

HRMS (ESI, m/z) : $[M + Na]^+$ calculé pour $C_9H_{15}N_3NaO$: 204,1107 ;trouvé : 204,1104.



11

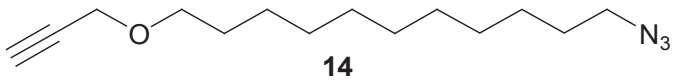
Synthèse du monomère α-azido-ω-alcyne à base diéthylène glycole (DEG) 11.[3]

De l'hydrure de sodium (3,86 g, 161 mmol) est introduit en petites proportions dans une solution sous agitation de 2-(2-azidoéthoxy)éthanol (8,42 g, 64,3 mmol) et de 18-crown-6 (20 mg, 0,08 mmol) dans du tétrahydrofurane anhydre (75 mL) maintenue à 0 °C sous bullage d'argon. Après émission complète du dihydrogène, une solution de bromure de propargyle (14,4 mL, 129 mmol) dans le THF anhydre (25 mL) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est alors agité pendant 16 heures à température ambiante. Après neutralisation de l'excès d'hydrure de sodium par ajout d'eau distillée (20 mL) dans le milieu réactionnel maintenu à 0 °C, le produit est extrait au dichloromethane (CH_2Cl_2, 2×150 mL). Après séchage de la phase organique par du sulfate de magnésium et évaporation des solvants, le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice en éluant avec un mélange 85:15 (v/v) d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle pour conduire après évaporation du solvant au monomère α-azido-ω-alcyne **11** sous forme de liquide légèrement jaunâtre (7,81 g, 71,9 %).

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 4.18 (d, O**H**$_2$C≡CH, J = 2.4 Hz, 2H), 3.71-3.62 (m, O**H**$_2$C**H**$_2$O**H**$_2$CH_2N_3, 4H), 3.37 (t, C**H**$_2N_3$, J =5.2 Hz 2H), 2.42 (t, C≡C**H**, J = 2.4 Hz, 1H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 79.44 (**C**≡CH), 74.50 (C≡**C**H), 70.35 (OCH_2**C**H_2O$CH_2CH_2N_3$), 69.92 (OCH_2CH_2O**C**$H_2CH_2N_3$), 69.02 (O**C**H_2CH_2O$CH_2CH_2N_3$), 58.34 (O**C**H_2C≡CH), 50.54 (OCH_2CH_2OCH_2**C**H_2N_3).

HRMS (ESI, m/z) : $[M + Na]^+$ calculé pour $C_7H_{11}N_3NaO_2$: 192,0743 ; trouvé : 192,0744.



14

Synthèse du monomère α-azido-ω-alcyne à base *n*-undecanoyle (C_{11}) 14.[1]

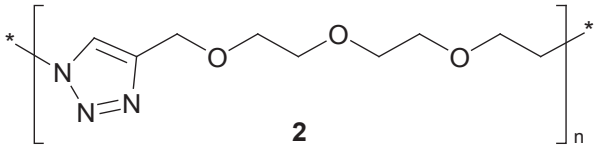
De l'hydrure de sodium (2,81 g, 117 mmol) est introduit en petites proportions dans une solution sous agitation de 11-azido-1-undecanol (10 g, 46,9 mmol) et de 18-crown-6 (20 mg, 0,08 mmol) dans du tétrahydrofurane anhydre (200 mL) maintenue à 0 °C sous bullage d'argon. Après émission complète du dihydrogène, une solution de bromure de propargyle (10,5 mL, 93,9 mmol) dans le THF anhydre (50 mL) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange réactionnel est alors agité pendant 16 heures à température ambiante. Après neutralisation de l'excès d'hydrure de sodium par ajout d'eau distillée (20 mL) dans le milieu réactionnel maintenu à 0 °C, le produit est extrait au dichloromethane (CH_2Cl_2, 2×150 mL). Après séchage de la phase organique par du sulfate de magnésium et évaporation des solvants, le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice en éluant avec un mélange 98:2 (v/v) d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle pour conduire après évaporation du solvant au monomère α-azido-ω-alcyne **14** sous forme de liquide légèrement jaunâtre (9,87 g, 83,2 %).

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 4.12 (d, OC**H**$_2$C≡CH, J = 2.4 Hz, 2H), 3.51 (t, C**H**$_2$OCH$_2$C≡CH, J = 6.6 Hz, 2H), 3.25 (t, C**H**$_2$N$_3$, J = 6.9 Hz 2H), 2.41 (t, C≡C**H**, J = 2.4 Hz, 1H), 1.62-1.53 (m, C**H**$_2$CH$_2$O, C**H**$_2$CH$_2$N$_3$, 4H), 1.38-1.16 (m, CH$_2$CH$_2$(C**H**$_2$)$_7$CH$_2$CH$_2$, 14H).

RMN ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 80.11 (**C**≡CH, 1C), 74.00 (C≡**C**H, 1C), 70.31 (**C**H$_2$OCH$_2$C≡CH, 1C), 58.02 (**C**H$_2$C≡CH, 1C), 51.52 (**C**H$_2$N$_3$, 1C), 29.52, 29.46, 29.42, 29.15, 28.86, 26.73, 26.10 (CH$_2$(**C**H$_2$)$_9$CH$_2$, 9C).

HRMS (ESI, m/z) : $[M + Na]^+$ calculé pour $C_{14}H_{25}N_3NaO$: 274,1890 ; trouvé : 274,1880.

Méthode générale pour la préparation de poly(1,2,3-Triazolium)s via un procédé de polyaddition par CuAAC

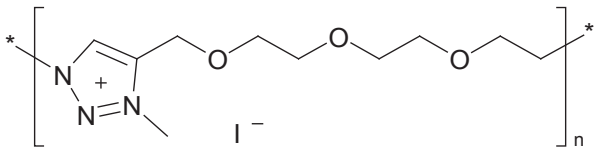


2

Synthèse du poly(1,2,3-triazole) à base TEG 2.[4]

Une solution à 2 M du monomère α-azido-ω-alcyne **1** (5,10 g, 23,9 mmol), de $CuIP(OEt)_3$ (0,18 g, 0,50 mmol) et de triéthylamine (2,38 g, 23,5 mmol) dans le chloroforme (12,5 mL) est agitée à l'abri de la lumière à 60 °C pendant 67 heures. Le mélange réactionnel est ensuite dilué avec du dichloromethane (CH_2Cl_2) et le polymère brut est précipité dans l'éther diéthylique (Et_2O) avant d'être séché sous vide dynamique. Une solution de ce polymère dans le CH_2Cl_2 est extraite de manière répétée avec une solution de PMDETA jusqu'à ce que la phase aqueuse soit incolore (la phase aqueuse est bleue tant que du cuivre est extrait de la phase organique contenant le polymère). La phase organique est ensuite séchée avec du MgSO4, filtrée puis évaporée sous vide pour conduire au polymère qui est précipité deux fois supplémentaires dans l'Et_2O à partir de solutions de CH_2Cl_2 pour conduire après séchage sous vide dynamique au poly(1,2,3-triazole) **2** sous forme de solide brun visqueux (2,71 g, 53,1 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 8.02 (s, 1H, $OCH_2C{=}C\mathbf{H}$), 4.49 (bs, 4H, $OC\mathbf{H}_2C{=}CH$ et $OCH_2C\mathbf{H}_2N$), 3.79 (t, 2H, J = 4.8 Hz, $OC\mathbf{H}_2CH_2N$), 3.57-3.41 (m, 8H, $OC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2OC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2O$).



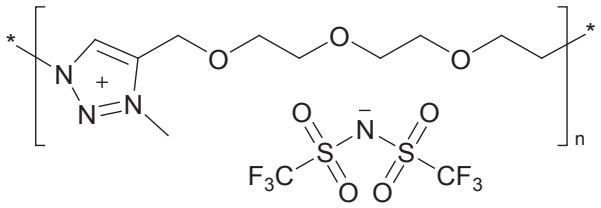
3

Synthèse du iodure de poly(1,2,3-triazolium) à base TEG 3.[4]

Une solution du poly(1,2,3-triazole) **2** (0,314 g, 1,47 mmol de groupements 1,2,3-triazole) et de iodométhane (2,09 g, 14,7 mmol) dans le CH_2Cl_2 (12 mL) est chauffée sous agitation pendant 48 heures à 60 °C. Le solvant et l'excès de CH_3I sont évaporés sous vide dynamique puis le polymère est dissous dans l'acétonitrile (CH_3CN) et précipité trois fois dans l'Et_2O pour

conduire au iodure de poly(1-méthyl-1,2,3-triazolium) **3** sous forme d'un polymère visqueux de couleur orange foncée (0,38 g, 67,7 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 8.91 (s, 1H, $OCH_2C{=}C\mathbf{H}$), 4.94-4.73 (m, 4H, $OC\mathbf{H}_2C{=}CH$ et $OCH_2C\mathbf{H}_2N$), 4.28 (s, 3H, $NC\mathbf{H}_3$), 3.94 (t, 2H, J = 4.7 Hz, $OC\mathbf{H}_2CH_2N$), 3.68-3.48 (m, 8H, $OC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2OC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2O$).



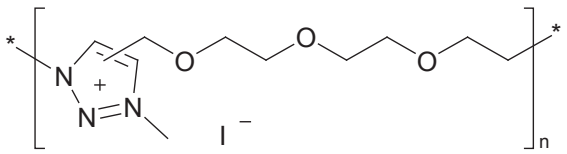
4

Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) de TFSI à base TEG 4.[4]

Une solution de l'iodure de poly(1-méthyl-1,2,3-triazolium) **3** (0,13 g, 0,36 mmol de groupements 1,2,3-triazole) et de LiTFSI (0,12 g, 0,42 mmol) dans l'eau (3,0 mL) est agitée à 40 °C pendant 16 heures. Le polymère résultant précipite et se retrouve collé aux parois du pilulier. La solution aqueuse est éliminée puis le polymère est abondamment rincé avec du méthanol. Il est ensuite dissous dans l'acétone et précipité trois fois dans le méthanol. Le polymère est enfin dissous dans le CH_3CN, la solution est filtrée à travers un filtre de téflon possédant des pores de 0.45 µm et la solution est évaporée sous vide dynamique pour conduire au poly(1,2,3-triazolium) **4** sous forme d'un solide visqueux de couleur orange foncée (0,15 g, 83,3%).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 8.87 (s, 1H, $OCH_2C{=}C\mathbf{H}$), 4.87-4.76 (m, 4H, $OC\mathbf{H}_2C{=}CH$ et $OCH_2C\mathbf{H}_2N$), 4.26 (s, 3H, $NC\mathbf{H}_3$), 3.92 (t, 2H, J = 5.0 Hz, $OC\mathbf{H}_2CH_2N$), 3.71-3.49 (m, 8H, $OC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2OC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2O$).

Méthode générale pour la préparation de poly(1,2,3-Triazolium)s via un procédé monotope combinant une polyaddition par TAAC et une réaction de *N*-alkylation *in-situ*

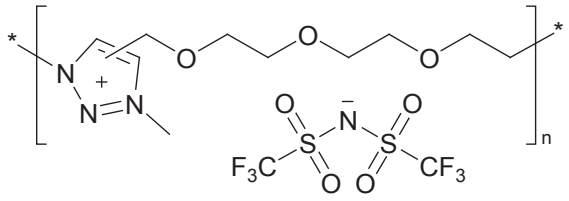


5

Synthèse du iodure de poly(1,2,3-triazolium) à base TEG 5.[4]

Un mélange du monomère α-azido-ω-alcyne **1** (304 mg, 1,43 mmol) et de CH_3I (933 mg, 6,57 mmol) est chauffé pendant 16 heures à 110 °C dans une ampoule dégazée et scellée sous vide. Après évaporation de l'excès de CH_3I sous vide dynamique, le produit brut est dissous dans le CH_3CN et précipité trois fois dans un mélange 9:1 (v/v) d'Et_2O et de MeOH maintenu dans un bain de glace. Le produit qui colle aux parois de l'erlenmeyer est récupéré après élimination de la phase liquide (cette phase liquide est éventuellement centrifugée si elle s'avère relativement trouble). Le produit est enfin séché sous vide dynamique pour conduire à l'iodure de poly(1,2,3-triazolium) **5** sous forme d'un produit visqueux de couleur brune/orange foncée (407 mg, 77,4 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 8.88 (s, 1H, $OCH_2C{=}C\mathbf{H}^{1,4}$), 8.85 (s, 1H, $OCH_2C{=}C\mathbf{H}^{1,5}$), 4.85-4.76 (m, 4H, $OC\mathbf{H}_2C{=}CH$ et $OCH_2C\mathbf{H}_2N$), 4.32 (s, 3H, $NC\mathbf{H}_3{}^{1,5}$), 4.27 (s, 3H, $NC\mathbf{H}_3{}^{1,4}$), 3.93 (t, 2H, J = 4.8 Hz, $OC\mathbf{H}_2CH_2N^{1,4}$), 3.90 (t, 2H, J = 4.8 Hz, $OC\mathbf{H}_2CH_2N^{1,5}$), 3.66-3.44 (m, 8H, $OC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2OC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2OCH_2C{=}CH$).

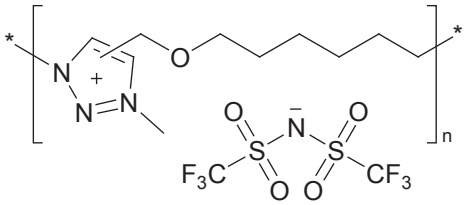


7

Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) de TFSI à base TEG 7.[4]

La méthode générale pour la préparation de poly(1,2,3-triazolium)s via un procédé monotope a été appliquée à un mélange du monomère α-azido-ω-alcyne **1** (300 mg, 1,41 mmol) et de CH_3TFSI **6** (830 mg, 2,82 mmol) qui a été chauffé à 110 °C pendant 21 heures. Après évaporation de l'excès de CH_3TFSI sous vide dynamique, le produit brut a été dissous dans le CH_3CN précipité trois fois dans un mélange 9:1 (v/v) d'Et_2O et de MeOH maintenu dans un bain de glace pour conduire après séchage sous vide dynamique au poly(1,2,3-triazolium) **7** sous forme d'un solide visqueux de couleur brune/orange foncée (506 mg, 70,7 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 8.86 (s, 1H, $OCH_2C{=}C\mathbf{H}^{1,4}$), 8.82 (s, 1H, $OCH_2C{=}C\mathbf{H}^{1,5}$), 4.88-4.76 (m, 4H, $OC\mathbf{H}_2C{=}CH$ and $OCH_2C\mathbf{H}_2N$), 4.31 (s, 3H, $NC\mathbf{H}_3^{1,5}$), 4.26 (s, 3H, $NC\mathbf{H}_3^{1,4}$), 3.92 (t, 2H, J = 4.8 Hz, $OC\mathbf{H}_2CH_2N^{1,4}$), 3.88 (t, 2H, J = 4.8 Hz, $OC\mathbf{H}_2CH_2N^{1,5}$), 3.69-3.50 (m, 8H, $OC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2OC\mathbf{H}_2C\mathbf{H}_2OCH_2C{=}CH$).

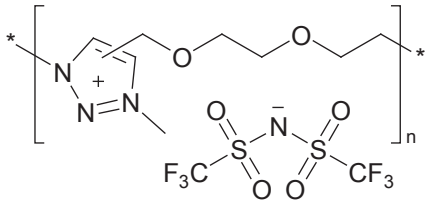


12

Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) de TFSI à base C_6 12.[3]

La méthode générale pour la préparation de poly(1,2,3-triazolium)s via un procédé monotope a été appliquée à un mélange du monomère α-azido-ω-alcyne **10** (1,00 g, 5,52 mmol) et de CH_3TFSI **6** (3,26 g, 11,1 mmol) qui a été chauffé à 110 °C pendant 24 heures. Après évaporation de l'excès de CH_3TFSI sous vide dynamique, le produit brut a été dissous dans le CH_3CN et précipité trois fois dans un mélange 9:1 (v/v) d'Et_2O et de MeOH maintenu dans un bain de glace pour conduire après séchage sous vide dynamique au poly(1,2,3-triazolium) **12** sous forme d'un solide visqueux de couleur brune/orange foncée (1,77 g, 67,2 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 8.87 (s, CN=C**H**^{1,4}, 1H), 8.82 (s, CN=C**H**^{1,5}, 1H), 4.77 (s, C**H**$_2{}^{1,5}$OCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$N, 2H), 4.75 (s, C**H**$_2{}^{1,4}$OCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$N, 2H), 4.65-4.45 (m, CH$_2{}^{1,4}$OCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$N, 2H), 4.29 (s, NC**H**$_3{}^{1,5}$, 3H), 4.22 (s, NC**H**$_3{}^{1,4}$, 3H), 3.51 (m, CH$_2$OC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$N, 2H), 2.01-1.79 (m, CH$_2$OCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_2$CH$_2$N, 2H), 1.64-1.45 (m, CH$_2$OCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$N, 2H), 1.44-1.21 (m, CH$_2$OCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$N, 2H).

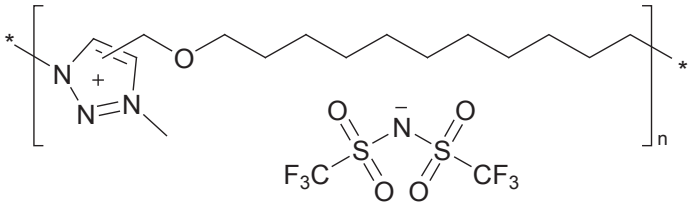


13

Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) de TFSI à base DEG 13.[3]

La méthode générale pour la préparation de poly(1,2,3-triazolium)s via un procédé monotope a été appliquée à un mélange du monomère α-azido-ω-alcyne **11** (1,00 g, 5,92 mmol) et de CH$_3$TFSI **6** (3,49 g, 11,8 mmol) qui a été chauffé à 110 °C pendant 24 heures. Après évaporation de l'excès de CH$_3$TFSI sous vide dynamique, le produit brut a été dissous dans le CH$_3$CN et précipité trois fois dans un mélange 9:1 (v/v) d'Et$_2$O et de MeOH maintenu dans un bain de glace pour conduire après séchage sous vide dynamique au poly(1,2,3-triazolium) **13** sous forme d'un solide visqueux de couleur brune/orange foncée (1,80 g, 65,7 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 8.86 (s, CN=C**H**^{1,4}, 1H), 8.82 (s, CN=C**H**^{1,5}, 1H), 4.80 (bs, C**H**$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$C**H**$_2$N, 4H), 4.31 (s, NC**H**$_3{}^{1,5}$, 3H), 4.25 (s, NC**H**$_3{}^{1,4}$, 3H), 3.98-3.84 (m, CH$_2$OC**H**$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$N, 2H), 3.72-3.50 (m, CH$_2$OCH$_2$C**H**$_2$OC**H**$_2$CH$_2$N, 4H).

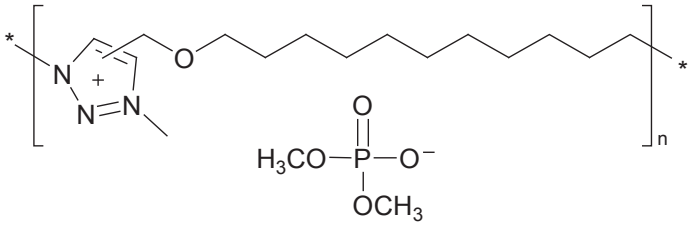


17

Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) de TFSI à base C_{11} 17.[5]

La méthode générale pour la préparation de poly(1,2,3-triazolium)s via un procédé monotope a été appliquée à un mélange du monomère α-azido-ω-alcyne **14** (150 mg, 0,60 mmol) et de CH_3TFSI **6** (441 mg, 1,49 mmol) qui a été chauffé à 110 °C pendant 24 heures. Après évaporation de l'excès de CH_3TFSI sous vide dynamique, le produit brut a été dissous dans le CH_3CN et précipité trois fois dans l'Et_2O maintenu dans un bain de glace pour conduire après séchage sous vide dynamique au poly(1,2,3-triazolium) **17** sous forme d'un solide visqueux de couleur brune/orange foncée (253 mg, 77,4 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 8.87 (s, 1H, ^{1,4}C**H**=CCH$_2$O), 8.82 (s, 1H, ^{1,5}C**H**=CCH$_2$O), 4.76 (s, 2H, ^{1,5}CH=CC**H**$_2$O), 4.74 (s, 2H, ^{1,4}CH=CC**H**$_2$O), 4.62-4.49 (m, 2H, CH$_2$CH$_2$(CH$_2$)$_7$CH$_2$C**H**$_2$N), 4.28 (s, 3H, ^{1,5}NC**H**$_3$), 4.22 (s, 3H, ^{1,4}NC**H**$_3$), 3.55-3.45 (m, 2H, OC**H**$_2$CH$_2$(CH$_2$)$_7$CH$_2$CH$_2$N), 1.96-1.79 (m, 2H, OCH$_2$CH$_2$(CH$_2$)$_7$C**H**$_2$CH$_2$N), 1.62-1.40 (m, 2H, OCH$_2$C**H**$_2$(CH$_2$)$_7$CH$_2$CH$_2$N), 1.40-0.99 (m, 14H, OCH$_2$CH$_2$(C**H**$_2$)$_7$CH$_2$CH$_2$N).



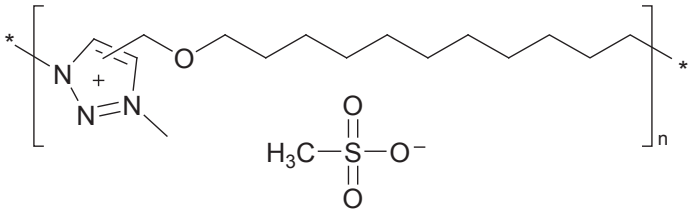
18

Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) de DMP à base C_{11} 18.[5]

La méthode générale pour la préparation de poly(1,2,3-triazolium)s via un procédé monotope a été appliquée à un mélange du monomère α-azido-ω-alcyne **14** (300 mg, 1,20 mmol) et de triméthyle phosphate **15** (840 mg, 6,00 mmol) qui a été chauffé à 110 °C pendant 24 heures. Le produit brut a ensuite été dissous dans le CH_3CN et précipité trois fois dans l'Et_2O et une fois dans l'acétate d'éthyle maintenus dans un bain de glace pour conduire après séchage sous vide

dynamique au poly(1,2,3-triazolium) **18** sous forme d'un solide visqueux de couleur brune/orange foncée (294 mg, 62,7 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 9.08 (bs, 1H, ^{1,4}C**H**=CCH$_2$O), 8.99 (m, 1H, ^{1,5}C**H**=CCH$_2$O), 4.78 (s, 2H, ^{1,5}CH=CC**H**$_2$O), 4.77 (s, 2H, ^{1,4} CH=CC**H**$_2$O), 4.65-4.51 (m, 2H, OCH$_2$CH$_2$(CH$_2$)$_7$CH$_2$C**H**$_2$N), 4.31 (s, 3H, ^{1,5}NC**H**$_3$), 4.23 (s, 3H, ^{1,4}NC**H**$_3$), 3.54-3.45 (m, 2H, OC**H**$_2$CH$_2$(CH$_2$)$_7$CH$_2$CH$_2$N), 3.39 and 3.35 (2s, 6H, (C**H**$_3$O)$_2$PO$_2^-$), 1.99-1.74 (m, 2H, OCH$_2$CH$_2$(CH$_2$)$_7$C**H**$_2$CH$_2$N), 1.68-1.40 (m, 2H, OCH$_2$C**H**$_2$(CH$_2$)$_7$CH$_2$CH$_2$N), 1.40-0.98 (m, 14H, OCH$_2$CH$_2$(C**H**$_2$)$_7$CH$_2$CH$_2$N).

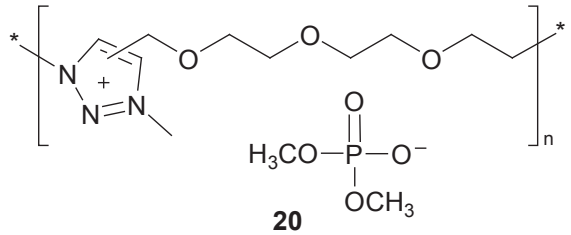


19

Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) de MSF à base C$_{11}$ 19.[5]

La méthode générale pour la préparation de poly(1,2,3-triazolium)s via un procédé monotope a été appliquée à un mélange du monomère α-azido-ω-alcyne **14** (300 mg, 1,20 mmol) et de méthyl méthanesulfonate **16** (661 mg, 6,00 mmol) qui a été chauffé à 110 °C pendant 24 heures. Le produit brut a ensuite été dissous dans le CH$_3$CN et précipité trois fois dans l'Et$_2$O et une fois dans l'acétate d'éthyle maintenus dans un bain de glace pour conduire après séchage sous vide dynamique au poly(1,2,3-triazolium) **19** sous forme d'un solide visqueux de couleur brune/orange foncée (310 mg, 71,5 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 8.94 (s, 1H, ^{1,4}C**H**=CCH$_2$O), 8.87 (s, 1H, ^{1,5}C**H**=CCH$_2$O), 4.77 (s, 2H, ^{1,5}CH=CC**H**$_2$O), 4.76 (s, 2H, ^{1,4}CH=CC**H**$_2$O), 4.68-4.48 (m, 2H, OCH$_2$CH$_2$(CH$_2$)$_7$CH$_2$C**H**$_2$N), 4.30 (s, 3H, ^{1,5}NC**H**$_3$), 4.22 (s, 3H, ^{1,4}NC**H**$_3$), 3.55-3.43 (t, 2H, OC**H**$_2$CH$_2$(CH$_2$)$_7$CH$_2$CH$_2$N) 2.33 (s, 3H, C**H**$_3$SO$_3^-$), 1.96-1.80 (m, 2H, OCH$_2$CH$_2$(CH$_2$)$_7$C**H**$_2$CH$_2$N), 1.62-1.39 (m, 2H, OCH$_2$C**H**$_2$(CH$_2$)$_7$CH$_2$CH$_2$N), 1.39-0.99 (m, 14H, OCH$_2$CH$_2$(C**H**$_2$)$_7$CH$_2$CH$_2$N).

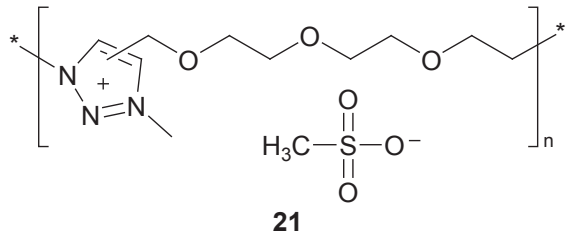


20

Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) de DMP à base TEG 20.[5]

La méthode générale pour la préparation de poly(1,2,3-triazolium)s via un procédé monotope a été appliquée à un mélange du monomère α-azido-ω-alcyne **1** (300 mg, 1,41 mmol) et de triméthyle phosphate **15** (987 mg, 7,05 mmol) qui a été chauffé à 110 °C pendant 24 heures. Le produit brut a ensuite été dissous dans le CH_2Cl_2 et précipité trois fois dans l'acétone maintenue dans un bain de glace pour conduire après séchage sous vide dynamique au poly(1,2,3-triazolium) **20** sous forme d'un solide visqueux de couleur brune/orange foncée (156 mg, 31,3 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 9.28-8.97 (bm, 1H, ^{1,4}C**H**=CCH$_2$O et ^{1,5}C**H**=CCH$_2$O), 4.97-4.74 (m, 4H, CH=CC**H**$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$N et CH=CCH$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$C**H**$_2$N), 4.35 (bs, 3H, ^{1,5}NC**H**$_3$), 4.29 (bs, 3H, ^{1,4}NC**H**$_3$), 3.95-3.85 (m, 2H, CH=CCH$_2$OC**H**$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$N), 3,69-3.56 (bt, 2H, CH=CCH$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$OC**H**$_2$CH$_2$N), 3.56-3.44 (m, 6H, CH=CCH$_2$OCH$_2$C**H**$_2$OC**H**$_2$C**H**$_2$OCH$_2$CH$_2$N), 3.31 et 3.27 (2s, 6H, (C**H**$_3$O)$_2$PO$_2^-$).



21

Synthèse du poly(1,2,3-triazolium) de MSF à base TEG 21.[5]

La méthode générale pour la préparation de poly(1,2,3-triazolium)s via un procédé monotope a été appliquée à un mélange du monomère α-azido-ω-alcyne **1** (300 mg, 1,41 mmol) et de methyl methanesulfonate **16** (776 mg, 7,05 mmol) qui a été chauffé à 110 °C pendant 24 heures. Le produit brut a ensuite été dissous dans le CH_3CN et précipité trois fois dans l'acétone maintenue dans un bain de glace pour conduire après séchage sous vide dynamique au poly(1,2,3-

triazolium) **21** sous forme d'un solide visqueux de couleur brune/orange foncée (244 mg, 53,5 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 8.95 (s, 1H, ^{1,4}C**H**=CCH$_2$O), 8.92 (s, 1H, ^{1,5}C**H**=CCH$_2$O), 4.94-4.74 (m, 4H, CH=CC**H**$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$N et CH=CCH$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$C**H**$_2$N), 4.33 (s, 3H, ^{1,5}NC**H**$_3$), 4.27 (s, 3H, ^{1,4}NC**H**$_3$), 3.98-3.86 (m, 2H, CH=CCH$_2$OC**H**$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$N), 3.72-3.59 (dt, 2H, CH=CCH$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$OC**H**$_2$CH$_2$N), 3.59-3.37 (m, 6H, CH=CCH$_2$OCH$_2$C**H**$_2$OC**H**$_2$C**H**$_2$OCH$_2$CH$_2$N), 2.32 (s, 3H, C**H**$_3$SO$_3^-$).

Partie expérimentale du Chapitre IV

Produits commerciaux et intermédiaires synthétiques

Le l'iodure de triéthyle phosphate de cuivre(I) ($CuIP(OEt)_3$, 97%), la *N*,*N*-diisopropylethylamine (DIPEA, 99,5%), le 1-pentyne (99%), l'iodométhane (CH_3I, 99%), le 1,6-dibromohexane (**2**, 96 %), le 1,8-diiodooctane (**8**, 98%), le 1-bromopentane (98 %), le 1-bromooctane (99 %), l'iodométhane deutéré (CD_3I, 99%) l'iodométhane marqué ^{13}C ($^{13}CH_3I$, 99%), ainsi que les solvants (qualité HPLC ou anhydre) ont été achetés chez Aldrich et utilisés sans purification ultérieure. L'azido-octane,[1] le monomère α-azido-ω-alcyne à base C_{11} **1**,[1] le bis-mésylate de triéthylène glycole **9**,[6] et le iodure de TPIL linéaire pur 1,3,4-trisubstitué à base C_{11} **5**,[7] ont été synthétisés tels que décrit préalablement dans la littérature.

Méthodes de caractérisations

Les expériences de **spectroscopie de photoelectrons** (**XPS**) ont été réalisées avec un appareillage de type KRATOS AXIS Ultra DLD équipé d'un analyseur hémisphérique et d'un détecteur de ligne de retard. La pression de la chambre d'analyse était de 5×10^{-9} mbar et la surface analysée de 700×300 μm^2. Toutes les données ont été acquises en utilisant un monochromateur Al Kα X-rays (1486,6 eV, 150 W) en incidence normale par rapport à la surface plane de l'échantillon. Une neutralisation des charges a été effectuée pour chaque échantillon. Les spectres de haute résolution du C1s, I3d, N1s et Si2p ont été collectés en utilisant une énergie de 40 eV. Les pics ont été calibrés avec le pic de référence C1s à 284,6 eV. Le ratio signal sur bruit du spectre a été amélioré en prenant la moyenne d'au moins 10 acquisitions indépendantes, après avoir minutieusement vérifié qu'aucune évolution du signal ne pouvait être observée lors de la mesure. Des tranches d'environ 500 µm d'épaisseur de réseau TPIL ont été coupées parallèlement à la surface et collées à un substrat de silicium avec du scotch carbone. Tous les échantillons ont été séchés sous vide à 110 °C pendant 24 h avant la mesure.

Les expériences de **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 de matière) ont été préparés à l'aide de capsules hermétiques et mesurés sous un flux d'hélium de 25 $mL.min^{-1}$. Les échantillons ont tout d'abord été chauffés à 120 °C avec une vitesse de chauffe de 10 $°C.min^{-1}$ puis maintenus à cette température pendant 2 min. Ensuite, la température a été amenée à –80 °C avec une vitesse de refroidissement de 10 $°C.min^{-1}$ avant de chauffer à nouveau, après un isotherme de 2 min, jusqu'à 200 °C avec une vitesse de chauffe de 10 $°C.min^{-1}$. 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 expériences d'**Analyse thermogravimétrique (ATG)** ont été réalisées avec un appareillage de type TGA Q500 (TA Instruments). Une montée en température à 20 $°C.min^{-1}$ suivie d'un isotherme à 110 °C pendant 8 min a été effectuée pour s'affranchir de la perte de masse due à la présence d'eau. Après retour à l'ambiante un chauffage de 20 à 600 °C à une vitesse de 10 $°C.min^{-1}$ sous flux continu d'hélium à 60 $mL.min^{-1}$ a été appliqué à des échantillons de réseaux TPILs d'environ 8 mg.

Les expériences d'**Analyse mécanique dynamique** (**DMA**) ont été réalisées avec un appareillage de type DMA Q800 (TA Instrument) dans le mode tension de film. Des échantillons rectangulaires de 5 × 1.5 mm^2 de section et environ 15 mm de longueur ont été testés à une fréquence de 1 Hz et une amplitude de 5 µm. Une rampe de température de –70 °C à 120 °C à une vitesse de 3 $°C.min^{-1}$ a été appliquée. Il est à noter que dans ces échantillons avec des structures de réseaux complexes, la valeur de T_α liées la relaxation de transition vitreuse ne correspond pas au maximum de Tan δ, comme dans les polymères thermoplastiques classiques. T_α est mesurée au premier point d'inflexion du module de conservation E'.

Les mesures de **fraction soluble** des réseaux TPILs ont été effectuées après immersion d'environ 300 mg de chaque échantillon pendant 72 h à 25 °C dans le chloroforme ($CHCl_3$). Les échantillons gonflés ont été pesés puis séchés sous vide. La fraction soluble (w_s) a été calculée à partir de l'équation 1:

$$w_s = 1 - m_d/m_0 \quad (1)$$

avec m_0 la masse initiale de l'échantillon et m_d la masse de l'échantillon après extraction de la fraction soluble et séchage.

Les **gonflements** ($1/q2$) ont été calculés à partir de l'équation 2:

$$1/q2 = \rho_p(q_1 - 1)/\rho_s \quad (2)$$

avec q_1 le ratio entre la masse d'échantillon gonflé et la masse d'échantillon séché, ρ_s la masse volumique du solvant (ρ_s = 1.498 pour $CHCl_3$) et ρ_p la masse volumique du polymère (ρ_p = 1,190, 1,284, 1,354, 1,424, 1,452 et 1,498 pour les réseaux TPILs préparés selon X = 2 [**3**]/[**1**] = 0,4 ; 0,7 ; 1,0 ; 1,4 ; 1,6 et 2,0 respectivement).

Les expériences de **relaxation de contrainte** ont été réalisées avec un appareillage de type Discovery HR- II (TA Instruments) en utilisant une géométrie plans parallèles de 25 mm de diamètre et des échantillons de réseaux TPILs d'environ 1,5 à 2 mm d'épaisseur. Les mesures sont réalisées sous atmosphère d'azote afin de limiter toute dégradation thermique. Les échantillons ont d'abord été équilibrés quelques minutes à la température d'étude puis une pré-contrainte normale (30 N) leur est appliquée pour assurer un bon contact avec les géométries. L'équilibrage thermique et mécanique est assuré en attendant la stabilisation complète de la force normale (avec un temps d'attente variant de quelques minutes à quelques heures). Les expériences de relaxations de contraintes sont effectuées avec un pas de 1 % de déformation, dans le domaine linéaire, et l'évolution de la contrainte en fonction du temps a été suivie. Pour chaque échantillon, le module de relaxation $G(t)$ a été normalisé par le module de relaxation initial G_0 et tracé en fonction du temps. Le temps caractéristique de relaxation (τ^*) a été obtenu par modélisation du module de relaxation normalisé en utilisant une monoexponentielle décroissante (fonction 3):

$$G(t) = G_0.\exp(-t/\tau^*) \quad (3)$$

Les expériences de **fluage** ont été réalisées avec un appareillage de type DMA Q800 (TA Instrument) en mode tension de film. Des contraintes nominales de 0, 20, 50, 100 et 200 kPa ont été appliquées sur des échantillons rectangulaires (15 mm × 5 mm × 1,5 mm) à 170 °C après 5 min d'équilibration thermique. L'évolution de la déformation est ensuite suivie en fonction du temps.

Fabrication d'un fusilli réticulé conducteur ionique

Cette forme hélicoïdale a été mise en œuvre à partir d'un échantillon de réseau TPIL plan de dimensions 52 mm × 7 mm × 2 mm. Après équilibration à 170 °C dans le rhéomètre ARES II (Rheometrics) en utilisant une géométrie « torsion », une vitesse de déformation angulaire constante de $60°.min^{-1}$ a été appliquée pendant 20 min pour conduire au fusilli réticulé conducteur ionique.

Les expériences de **traction uniaxiale** ont été réalisées avec un appareillage de type MTS Criterion modèle 43, sur des échantillons de réseaux TPILs **1**+**3** à 25 °C avec une vitesse de déformation de 2 $mm.min^{-1}$. Les éprouvettes de traction (2 mm × 4 mm × 20 mm) ont été obtenues à partir d'une découpe avec un emporte-pièce normé (éprouvette de type H_3) dans des échantillons de plus grande taille obtenus soit par le chauffage du mélange liquide réactif **1** + **3**, soit par remise en œuvre (une ou deux fois) de réseaux TPILs coupés en morceaux et passés sous presse chauffante (160 °C, 60 min, 200 MPa). La valeur du module d'Young (E) a été calculée à partir de la pente initiale de la courbe de déformation-contrainte. Les valeurs reportées sont la moyenne de six échantillons.

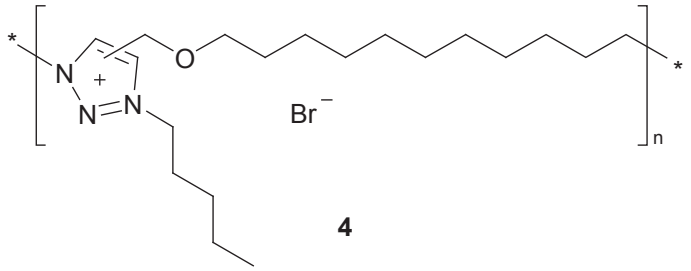
La dépendance en température de la **conductivité ionique** des réseaux TPILs a été étudiée par spectroscopie d'impédance diélectrique (BDS) à l'aide d'un appareillage haute résolution de type Alpha-Analyzer (Novocontrol GmbH) couplé à un appareillage de contrôle de la température de type Quatro. Les réseaux TPILs ont été réticulés directement sur l'électrode de platine puis séchés sous vide à 110 °C pendant 12 heures afin d'éliminer les solvants résiduels et d'éventuelles traces d'eau. Une seconde électrode de platine a ensuite été placée au-dessus du réseau TPIL formé. Les échantillons ont été recuits à 110 °C pendant environ 4 heures au sein du cryostat du spectromètre diélectrique sous courant d'azote. Durant ce deuxième recuit, la

conductivité complexe $\sigma^*(\omega,T) = \sigma'(\omega,T) + i\sigma''(\omega,T)$ a été mesurée en continue afin de s'assurer que les TPILs étaient stables dans ces conditions (absence de dégradation pendant la mesure) et qu'une valeur constante de conductivité ionique était atteinte avant d'initier la mesure de celle-ci en fonction de la température. Cette procédure permet la préparation d'échantillons équilibrés et s'avère essentielle pour obtenir des mesures fiables et reproductibles. La conductivité ionique ($\sigma' = \omega\varepsilon''\varepsilon_0$, où ε_0 est la permittivité du vide et ε'' la perte diélectrique) a été mesurée par un balayage en fréquence (de 10^{-1} à 10^7 Hz) par application d'une tension sinusoïdale de 0,1 V à différents isothermes variant de –30 à 110 °C, sous flux constant d'azote pour contrôler la température et exclure la présence d'oxygène ou d'humidité dans la cellule de mesure. La stabilité thermique était d'au minimum 0,1 K en valeur absolue avec une variation relative inférieure à 0,2 $K.min^{-1}$. L'épaisseur des réseaux a été calculée après la mesure en retranchant l'épaisseur des deux électrodes individuelles à celle de la cellule de mesure (réseau TPIL et deux électrodes).

Procédure générale de synthèse des réseaux TPILs

Synthèse d'un réseau à partir du monomère α-azido-ω-alcyne à base C_{11} 1 et du réticulant bibromo hexane 2 avec un ratio X = 2[2]/[1] = 1,0.

Typiquement pour obtenir 1,0 g de réseau, un mélange du monomère α-azido-ω-alcyne **1** (673 mg, 2,68 mmol) et de l'agent réticulant difonctionnel 1,6-dibromohexane **2** (327 mg, 1,34 mmol) est placé dans un moule (en téflon ou en silicone de forme et dimensions désirées) puis chauffé à 110 °C pendant 4 heures. Le réseau résultant est démoulé aisément et recuit à 110 °C pendant 44 heures sous vide afin de terminer son équilibration et s'assurer de la réticulation optimale de celui-ci. L'échantillon obtenu peut alors être utilisé tel quel (pour les disques utilisés en rhéologie ou relaxations de contraintes) ou découpé dans des dimensions nécessaires à des analyses spécifiques (pour le cas de barreaux destinés à des analyses DMA ou de traction). Cette même procédure à été appliquée à la synthèse d'autres réseaux TPILs possédant des éléments constitutifs différents et X = 2[**2** ou **3** ou **4**]/[**1**] = 1,0 ou des ratios X différents ; X = 2[**3**]/[**1**] = 0,4; 0,7; 1,4; 1,6 et 2,0.

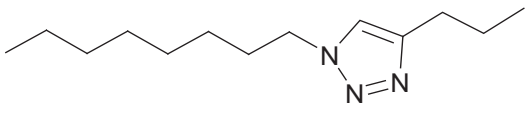


4

Synthèse d'un système modèle des groupements 1,2,3-triazolium pour l'analyse XPS, 4.

Un mélange du monomère α-azido-ω-alcyne **1** (300 mg, 1,10 mmol) et de bromopentane (332 mg, 2,20 mmol) est chauffé pendant 24 heures à 110 °C dans une ampoule dégazée et scellée sous vide. Le produit brut est ensuite dissous dans CH_3CN et précipité trois fois dans un mélange 9:1 (v/v) d'Et_2O et de MeOH maintenu dans un bain de glace. Le produit qui colle aux parois de l'erlenmeyer est récupéré après élimination de la phase liquide (cette phase liquide est éventuellement centrifugée si elle s'avère relativement trouble). Le produit est enfin séché sous vide dynamique pour conduire à l'iodure de poly(1,2,3-triazolium) **4** sous forme d'un produit visqueux de couleur brune/orange foncée (394 mg, 84,5 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 9.02 (s, 1H, ^{1,4}C**H**=CCH$_2$O), 8.91 (s, 1H, ^{1,5}C**H**=CCH$_2$O), 4.79 (s, 2H, CH=CC**H**$_2$O), 4.69-4.49 (m, 4H, $CH_2CH_2(CH_2)_7CH_2CH_2N$ et $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2N$), 3.63-3.46 (m, 2H, $OCH_2CH_2(CH_2)_7CH_2CH_2N$), 2.01-1.80 (m, 4H, $CH_2CH_2(CH_2)_7CH_2CH_2N$ et $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2N$), 1.60-1.42 (m, 2H, $OCH_2CH_2(CH_2)_7CH_2CH_2N$), 1.41-1.11 (m, 18H, $CH_2CH_2(CH_2)_7CH_2CH_2N$ et $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2N$), 1.86 (t, 3H, J = 6.8 Hz, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2N$).



6

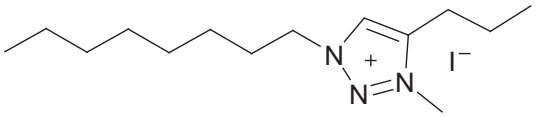
Synthèse du précurseur 1,2,3-triazole 6.

Du $CuIP(OEt)_3$ (0,08 g, 0,21 mmol) et de la DIPEA (1,97 g, 15,2 mmol) sont additionnés à une solution d'azido-octane (2,50 g, 16,1 mmol) et de 1-pentyne (1,10 g, 16,1 mmol) dans le tétrahydrofurane (50 mL). Le mélange est agité sous argon pendant 24 h à 45 °C puis évaporé à sec sous pression réduite. Le produit brut est alors purifié par chromatographie sur colonne avec pour éluant un mélange 3:2 d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle pour obtenir, après évaporation des solvants, le 1,2,3-triazole **6** sous forme d'un liquide brun (3,27 g, 90,6%).

RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 7.23 (s, C**H**=CN, 1H), 4.28 (t, NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$, J = 7.3 Hz, 2H), 2.67 (t, CH=CC**H**$_2$CH$_2$CH$_3$, J = 7.6 Hz, 2H), 1.89-1.82 (m, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$, 2H), 1.72-1.62 (m, CH=CCH$_2$C**H**$_2$CH$_3$, 2H), 1.34-1.17 (m, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$CH$_3$, 10H), 0.95 (t, CH=CCH$_2$CH$_2$C**H**$_3$, J = 7.6 Hz, 3H), 0.88 (t, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_3$, J = 6.9 Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 148.1 (CH=**C**N, 1C), 120.4 (**C**H=CN, 1C), 50.1 (N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 31.7 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$, 1C), 30.3 (NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$, 1C), 29.0-28.9 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$, 2C), 27.7 (CH=C**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$), 26.3 (NCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$, 1C), 22.7 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_3$, 1C), 22.6 (CH=CCH$_2$**C**H$_2$CH$_3$, 1C), 14.0 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$, 1C), 13.7 (CH=CCH$_2$CH$_2$**C**H$_3$, 1C).

HRMS (CI): m/z = 224.2115 [M + H$^+$]; calcd. for $C_{13}H_{26}N_3$: 224.2121.



7

Synthèse du iodure de 1,2,3-triazolium 7.

Une solution du 1,2,3-triazole **6** (3,00 g, 13,4 mmol) et d'iodométhane (8,37 mL, 134,3 mmol) dans l'acétonitrile (50 mL) est agitée pendant 24 h à 60 °C. Le solvant et l'excès d'iodométhane sont évaporés sous pression réduite pour obtenir l'iodure de 1,2,3-triazolium **7** sous forme d'une huile visqueuse brunâtre (4,70 g, 96,0 %).

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 9.01 (s, C**H**=CN, 1H), 4.53 (t, NC**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$, J = 7.5 Hz, 2H), 4.18 (s, C**H**$_3$N, 3H), 2.79 (t, CH=CC**H**$_2$CH$_2$CH$_3$, J = 7.6 Hz, 2H), 1.93-1.82 (m, NCH$_2$C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$, 2H), 1.74-1.62 (m, CH=CCH$_2$C**H**$_2$CH$_3$, 2H), 1.26-1.00 (m, NCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$CH$_3$, 10H), 0.90 (t, CH=CCH$_2$CH$_2$C**H**$_3$, J = 7.6 Hz, 3H), 0.68 (t, NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_3$, J = 6.9 Hz, 3H).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 143.8 (CH=**C**N, 1C), 128.7 (**C**H=CN, 1C), 53.6 (N**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$), 38.6 (N**C**H$_3$, 1C), 31.0 (NCH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$, 1C), 28.9 (NCH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$, 1C),

28.3-28.1 ($NCH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_3$, 2C), 25.5 ($NCH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, 1C), 25.1 ($CH{=}C\mathbf{C}H_2CH_2CH_3$), 21.9 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_3$, 1C), 20.1 ($CH{=}CCH_2\mathbf{C}H_2CH_3$, 1C), 13.5 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_3$, 1C), 13.1 ($CH{=}CCH_2CH_2\mathbf{C}H_3$, 1C).

HRMS (ESI, m/z) : [M + 2I$^-$] calculé pour $C_{14}H_{28}I_2N_3$: 492,0377 ; trouvé 492,0367.

Mise en évidence expérimentale de la réaction de trans-*N*-alkylation suivie par spectroscopie RMN ^{1}H.

Une solution de **5** (250 mg, 0,64 mmol de groupements 1,2,3-triazolium) et de iodométhane-d_3 (461 mg, 3,18 mmol) dans le DMF (0,5 mL) a été répartie dans différentes ampoules scellées chauffés à 110 °C pendant des temps allant de 15 à 70 heures après 3 cycles de gel-vide-dégel effectués avec une pompe. Les produits bruts obtenus ont été évaporés sous vide, dissous dans le DMSO-d_6 et caractérisés par RMN ^{1}H.

Mise en évidence expérimentale de la réaction de trans-*N*-alkylation suivie par spectroscopie RMN ^{13}C.

Un mélange homogène de **7** (255 mg, 0,70 mmol) et de iodométhane-^{13}C (437 mg, 3,06 mmol) a été réparti dans différentes ampoules scellées chauffés à 110 °C pendant des temps allant de 24 à 188 heures après 3 cycles de gel-vide-dégel effectués avec une pompe. L'excès de $^{13}CH_3$ a été évaporé sous vide et le produit résultant dissous dans le DMSO-*d*6 pour être caractérisé par RMN ^{13}C quantitative.

Références Bibliographiques de la Partie Expérimentale

1 S. Binauld, D. Damiron, T. Hamaide, J. P. Pascault, E. Fleury, E. Drockenmuller, *Chem. Commun.* **2008**, *35*, 4138.

2 S. Binauld, C. J. Hawker, E. Fleury, E. Drockenmuller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6654.

3 G. Colliat-Dangus, M. M. Obadia, Y. S. Vygodskii, A. Serghei, A. S. Shaplov, E. Drockenmuller, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2973.

4 M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, I. Allaoua, A. Haddane, D. Montarnal, A. Serghei, E. Drockenmuller, *Macro. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 794.

5 M. M. Obadia, A. Crepet, A. Serghei, D. Montarnal, E. Drockenmuller, *Polymer* **2015**, *79*, 309.

6 A. H. Jadhav, H. Kim, *Chem. Eng. J.* **2012**, *200–202*, 264.

7 P. Dimitrov-Raytchev, S. Beghdadi, A. Serghei, E. Drockenmuller, *J. Polym. Sci. A1* **2013**, *51*, 34.