

Ecole Doctorale Carnot-Pasteur

Proposition de sujet de thèse

Intitulé français du sujet de thèse proposé :

Complexes métalliques dérivés de phénoxyimines, application en synthèse de polymères biodégradables et activation du CO₂

Intitulé en anglais :

Phenoxyimines derived complexes, application in polymerization catalysis and CO₂ activation

Unité de recherche :

ICMUB (Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne) UMR 6302

Nom, prénom et courriel du directeur (et co-directeur) de thèse :

Directeur : Dr. Raluca Malacea-Kabbara (03 80 39 90 38; raluca.malacea@u-bourgogne.fr)

Co-directeur Dr. Laurent Plasseraud (03 80 39 91 60; laurent.plasseraud@u-bourgogne.fr)

Domaine scientifique principal de la thèse :

Chimie de coordination et catalyse, polymères biodégradables

Domaine scientifique secondaire de la thèse :

Environnement, plastiques biodégradables

Description du projet scientifique :

L'impact environnemental des matières plastiques est une préoccupation majeure ; en effet, leur production nécessite l'utilisation d'une quantité considérable de pétrole, une ressource non renouvelable. À cela s'ajoute le fait qu'après usage, de nombreux emballages finissent dans la nature, en particulier dans les océans. **L'utilisation de matières plastiques biodégradables fabriquées à partir de matières premières renouvelables est donc un défi technologique majeur.**

Plusieurs polyesters et polycarbonates synthétiques présentent des propriétés des biodégradabilités et peuvent être accessibles à partir de ressources renouvelables. Parmi eux, le polylactide (PLA) est un thermoplastique biodégradable formé à partir de la polymérisation « ROP » (Ring Opening Polymerization) de lactide, une ressource renouvelable provenant de l'amidon. Il est actuellement une alternative aux matières plastiques fabriquées pétrochimiquement. Un des procédés industriels de fabrication de ces polymères biodégradables utilise des catalyseurs à base d'étain. Ces catalyseurs sont potentiellement toxiques et devront à terme être remplacés. **Un des enjeux majeurs en recherche dans ce domaine consiste à mettre au point de nouveaux catalyseurs à base de métaux abondants et à faible impact sur l'environnement capables de rivaliser en terme de performance avec les catalyseurs actuels à base d'étain.**

Nous avons récemment développé au laboratoire des complexes de zinc dérivés des phénoxyimines capables des réaliser la ROP de lactide.^{1, 2} Leur optimisation a conduit aux complexes robustes qui tolèrent la présence d'acide lactique dans le monomère lactide de départ, s'approchant ainsi des conditions industrielles.³

Le but de cette thèse sera d'étudier l'activité catalytique de ces complexes dans d'autres réactions pour d'obtenir des polyesters ou des polycarbonates et les copolymères correspondants :

- la synthèse des PGA (poly-glycolic acid) et des copolymères PLA-PGA
- la synthèse du PLA à partir du OCA (O-carboxyanhydride) comme monomère⁴
- la ROCOP (Ring Opening COPolymerisation) par ouverture d'époxydes et activation du CO₂⁵

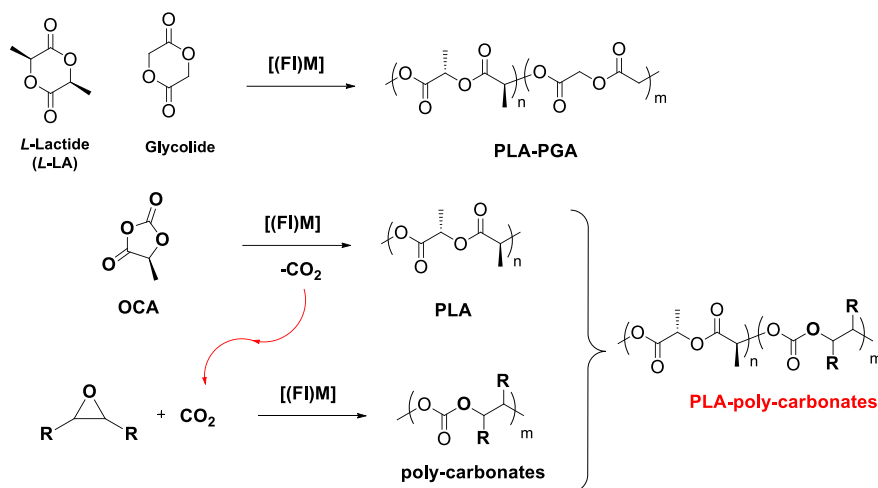


Figure 1 : Synthèse de polyesters et polycarbonates catalysée par des complexes dérivés de phénoxyimines

Connaissances et compétences requises :

Le(la) candidat(e) devra être titulaire d'un master ou diplôme équivalent (ex : diplôme d'ingénieur) en chimie moléculaire et posséder des connaissances solides en chimie organométallique, chimie organique et intérêt pour les applications concrètes voire la valorisation industrielle. Une expérience dans le domaine de la manipulation de composés sensibles (utilisation d'une boîte à gants) serait appréciée.

¹ B. Théron, V. Vaillant-Coindard, C. Balan, Y. Rousselin, J. Bayardon, R. Malacea-Kabbara, P. Le Gendre, *Dalton Trans.* **2023**, 52, 7854-7868

² V. Vaillant-Coindard, F. Chotard, B. Théron, C. Balan, J. Bayardon, R. Malacea-Kabbara, E. Bodio, Y. Rousselin, P. Fleurat-Lessard, P. Le Gendre, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 7342-7352,

³ V. Vaillant-Coindard, B. Théron, G. Printz, F. Chotard, C. Balan, Y. Rousselin, P. Richard, I. Tolbatov, P. Fleurat-Lessard, E. Bodio, R. Malacea-Kabbara, J. Bayardon, S. Dagorne, P. Le Gendre, *Organometallics*, **2022**, 41, 2920-2932

⁴ B. Martin Vaca, D. Bourissou, *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 792

⁵ S. K. Raman, R. Raja, P. L. Arnold, M. G. Davidson, C. K. Williams, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 7315