

Ecole Doctorale Carnot-Pasteur

Proposition de sujet de thèse

Intitulé français du sujet de thèse proposé :

Catalyseurs à ligands coopératifs dérivés d'amidines pour la synthèse de polymères biodégradables

Intitulé en anglais du sujet de these proposé :

Amidine-derived cooperative ligand catalysts for the synthesis of biodegradable polymers

Unité de recherche : ICMUB (UMR 6302, Université Bourgogne Europe & CNRS)

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

Pr Pierre Le Gendre (pierre.le-gendre@u-bourgogne.fr)

Dr Raluca Malacea Kabbara (raluca.malacea@u-bourgogne.fr)

Domaine scientifique principal de la thèse : Chimie

Domaine scientifique secondaire de la thèse : N/A

Description du projet scientifique :

Les plastiques conventionnels (c'est-à-dire dérivés du pétrole et non biodégradables) ont transformé notre société et sont utilisés dans tous les aspects de notre vie quotidienne. Néanmoins leur impact sur l'environnement est considérable et n'est plus tolérable. La synthèse de polymères biodégradables et biosourcés susceptibles de remplacer les polymères polyoléfiniques pétrosourcés revêt donc un intérêt majeur. Dans cet optique, notre groupe s'est intéressé à la synthèse de polyesters biodégradables et biosourcés *via* la réaction de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'esters cycliques. Parallèlement, le groupe a développé une nouvelle famille de ligands polyaza π -conjugués en remplaçant le motif imine des ligands salicylaldimine (phénoxy-imine) ou des ligands bis(salicylaldimine) (Salen) par une fonction amidine afin d'obtenir des ligands phénoxy-amidine et FAlen.¹⁻⁴ Nous avons mis en évidence des caractéristiques uniques dans les modes de coordination des amidines (κ^1 -end-on / κ^1 -side-on / η^3 -coordination, caractère fluxionnel, hémilabilité, etc.) et avons démontré que ces ligands peuvent activer de manière coopérative l'alcool utilisé comme co-initiateur avec le zinc dans la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) du lactide.⁵ De manière remarquable, des ligands FAlen chiraux dans des complexes de lanthane se sont également révélés capables de promouvoir la ROP de butyrolactones avec une isotacticité très élevée (Pm jusqu'à 0,93), en collaboration avec le Prof. J.-F. Carpentier (Université de Rennes).⁶ Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Prof. Aleš Růžička (Université de Pardubice, République tchèque), nous avons évalué les performances d'une série de complexes de zinc à base de biguanide flexible dans la ROP du lactide. Ces complexes ont montré une activité exceptionnelle à température ambiante grâce au comportement de coordination et électronique polyvalent des ligands biguanide polyaza π -conjugués.⁷

En s'appuyant sur ces résultats, le projet de thèse vise à élargir le champ d'application des complexes de métaux du bloc principal à base de ligands amidine et biguanide polyaza π -conjugués en ROP. Compte tenu des limites associées à l'utilisation d'esters cycliques biosourcés (notamment la concurrence avec les ressources alimentaires), le projet se concentrera sur la ROP du 3-éthyl-6-vinyltétrahydro-2H-pyran-2-one (EVP), une lactone dérivée du CO₂ synthétisée par télomérisation du butadiène catalysée par le palladium. Étant donné que la ROP de l'EVP demeure très difficile, il est proposé d'aborder cette transformation à l'aide de complexes de métaux du bloc principal spécialement conçus à base de ligands polyaza π -conjugués. Parallèlement des travaux visant à fonctionnaliser l'EVP et à réaliser la polymérisation de ces monomères fonctionnels seront menés. L'objectif sera ici de synthétiser des polymères et/ou copolymères fonctionnalisés « à façon » et d'ajuster leurs propriétés en fonction des applications visées (emballage alimentaire, matériaux pour la santé...).

Bibliographie :

- 1) Chotard, F.; Lapenta, R.; Bolley, A.; Trommenschlager, A.; Balan, C.; Bayardon, J.; Malacea-Kabbara, R.; Bonnin, Q.; Bodio, E.; Cattey, H.; Richard, P.; Milione, S.; Grassi, A.; Dagorne, S.; Le Gendre, P., Phenoxyamidine Zn and Al Complexes: Synthesis, Characterization, and Use in the Ring-Opening Polymerization of Lactide. *Organometallics* **2019**, *38*, 4147-4157.
- 2) Vaillant-Coindard, V.; Théron, B.; Printz, G.; Chotard, F.; Balan, C.; Rousselin, Y.; Richard, P.; Tolbatov, I.; Fleurat-Lessard, P.; Bodio, E.; Malacea-Kabbara, R.; Bayardon, J.; Dagorne, S.; Le Gendre, P., Phenoxy-Amidine Ligands: Toward Lactic Acid-Tolerant Catalysts for Lactide Ring-Opening Polymerization. *Organometallics* **2022**, *41*, 2920-2932.
- 3) Théron, B.; Vaillant-Coindard, V.; Balan, C.; Rousselin, Y.; Bayardon, J.; Malacea-Kabbara, R.; Le Gendre, P., Al and Zn phenoxy-amidine complexes for lactide ROP catalysis. *Dalton Transactions* **2023**, *52*, 7854-7868.
- 4) Vaillant-Coindard, V.; Chotard, F.; Théron, B.; Balan, C.; Bayardon, J.; Malacea-Kabbara, R.; Bodio, E.; Rousselin, Y.; Fleurat-Lessard, P.; Le Gendre, P., Bis(salicylamidine) Ligands (FAlen): A Variant of Salen with "à la Carte" Denticity. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 7342-7352.
- 5) Nguyen, T.-V.; Théron, B.; Vlk, L.; Vaillant-Coindard, V.; Balan, C.; Bayardon, J.; Plasseraud, L.; Rousselin, Y.; Fleurat-Lessard, P.; Malacea-Kabbara, R.; Le Gendre, P., FAlen-Zn Complexes for the Cycloaddition of CO₂ to Epoxide and the Ring-Opening Polymerization of Lactide. *ACS Catalysis* **2025**, *15*, 14087-14099.
- 6) Bui, T. T.; Bayardon, J.; Balan, C.; Roisnel, T.; Malacea-Kabbara, R.; Gendre, P. L.; Kirillov, E.; Carpentier, J. F., When Bigger is Better: Lanthanum Complexes of Bis(phenoxy-amidine) FAlen Ligands as Unique Catalysts for the Ioselective Ring-Opening Polymerization of Racemic β -Lactones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202509587.
- 7) Théron, B.; Vlk, L.; Chlupatý, T.; Penouilh, M.-J.; Procházková, E.; Malacea-Kabbara, R.; Le Gendre, P.; Růžička, A., Flexible Biguanide Mono- and Bimetallic Zinc Complexes for the Ring-Opening (Co)polymerization of Lactides. *ACS Catalysis* **2025**, *15*, 9117-9129.

Connaissances et compétences requises :

Le candidat ou la candidate devra être titulaire d'un diplôme de master ou d'ingénieur en chimie moléculaire et/ou en chimie des polymères. Une expérience préalable en chimie de coordination et/ou en catalyse, serait appréciable. Des compétences en synthèse et analyse des polymères (spectroscopie RMN, chromatographie d'exclusion stérique, spectrométrie de masse MALDI-TOF, analyses ATG, DSC) seraient également un plus.