

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ**

Préparée à :  
Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne  
UMR CNRS 6302

École doctorale n°553  
Carnot-Pasteur

**Doctorat de Chimie**

Par  
**Benjamin THÉRON**

---

**Nouveaux catalyseurs pour la synthèse par  
polymérisation par ouverture de cycle de  
polyesters biosourcés et biodégradables**

---

*Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 22 février 2024, devant la commission d'examen composée de*

Pr Christophe THOMAS	Professeur des Universités <i>Chimie Paris Tech.</i>	Rapporteur
Dr Fanny BONNET	Directrice de Recherche CNRS, <i>Université de Lille</i>	Rapporteuse
Pr Pierre LE GENDRE	Professeur des Universités <i>Université de Bourgogne-Franche-Comté</i>	Directeur de thèse
Dr Raluca MALACEA-KABBARA	Chargée de Recherche CNRS <i>Université de Bourgogne-Franche-Comté</i>	Co-directrice de thèse
Pr Thomas KARBOWIAK	Professeur des Universités <i>Institut Agro Dijon</i>	Invité

## Nouveaux catalyseurs pour la synthèse par polymérisation par ouverture de cycle de polyesters biosourcés et biodégradables

**Mots clefs** : Bioplastique, Polymérisation, Phénoxy-amidine, Biguanide, Zinc, Aluminium

**Résumé** : Les recherches de catalyseurs pour la synthèse de nouveaux (co)polymères biosourcés et biodégradables ont conduit à l'émergence de nouvelles familles de complexes (salens, guanidines, phénoxy-imines...) ainsi qu'à une meilleure compréhension de leur mode de fonctionnement.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont ainsi porté sur l'utilisation de nouvelles familles de complexes polyazotés  $\pi$ -conjugués phénoxy-amidines (FA) et biguanides pour la synthèse par ROP de polyesters biosourcés et biodégradables.

L'implémentation de cette thématique dans notre équipe de recherche ainsi que la mise en évidence du comportement unique et particulier de ces nouveaux catalyseurs sont présentées dans ce manuscrit.

Dans un premier temps, les synthèses de nouveaux complexes phénoxy-amidines et phénoxy-imines analogues ont été réalisées. Une étude en ROP du lactide a d'abord été

menée avec des complexes de zinc et d'aluminium FA. Certains de ces complexes se sont révélés capables de produire du PLA en utilisant des monomères de qualité industrielle contaminés par des quantités importantes d'acide lactique. Une étude comparative menée avec les complexes phénoxy-imines (FI) a montré que les complexes ne fonctionnent pas dans ces conditions plus dures.

Les complexes de zinc porteurs de ligand bis(phénoxy-amidine) (FAlen), ont montré les activités en ROP du lactide les plus élevées alors que leurs analogues salen ne catalysent pas cette réaction de polymérisation.

Des tests ont également été réalisés en ROP du lactide et de la butyrolactone avec de nouveaux catalyseurs biguanides mono- et bimétalliques zinc et aluminium. Le catalyseur de zinc biguanide monométallique a conduit à la meilleure activité jamais décrite pour un système monométallique de zinc.

## New catalysts for the synthesis by ring opening polymerization of biobased and biodegradable polyesters

**Keyword** : Bioplastic, Polymerization, Phenoxy-amidine, Biguanide, Zinc, Aluminum

**Abstract** : Research on catalysts for the synthesis of bio-based and biodegradable (co)polymers have led to the emergence of new families of catalysts (salens, guanidines, phenoxy-imines...) and a better understanding of their behavior. The work presented in this manuscript focuses on the use of new  $\pi$ -donors phenoxy-amidines (FA) and biguanides complexes for the ROP of bio-based and biodegradable polyesters.

The implementation of this theme at the Dijon site, along with highlighting the unique and specific behavior of these new complexes, is presented in this manuscript.

Initially, the synthesis of new FA and analogous phenoxy-imines complexes was carried out. Some of these complexes have been

shown to produce polylactic acid (PLA) using industrial-grade monomers contaminated with significant quantities of lactic acid. A comparative study conducted with the parent phenoxy-imine (FI) complexes, showed that they do not work under these degraded conditions. Zinc complexes with bis(phenoxy-amidine) ligands (FAlen) showed the highest activity in ROP of lactide, whereas their salen analogues do not catalyze this polymerization reaction.

Tests were conducted on lactide and butyrolactone ROP using new mono- and bimetallic zinc and aluminum biguanide catalysts. The zinc biguanide catalyst resulted in the highest lactide ROP activity ever reported for a monometallic system.