

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° d'ordre : 42433****NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Sami FADLALLAH**

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Laboratoire : UCCS-UMR CNRS 8181

Discipline : Molécules et matière condensée

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur de thèse : Prof. Marc Visseaux, co-directeur de thèse : Dr. Fanny Bonnet
- Rapporteurs : Prof. Jun Okuda, Dr. Audrey Auffrant
- Examineurs : Prof. Laurent Maron, Prof. Bernard Martel

SOUTENANCE : (29/09/2017, 14h00, ENSCL, C7, amphithéâtre Roger Loison)**TITRE DE LA THESE :****Chimie verte en polymérisation: Elaboration et développement de nouveaux complexes organométalliques à base de terres rares pour leur application en catalyse de polymérisation.****RESUME :**

De nouveaux complexes allyl-borohydruure de terres rares trivalents, $RE(BH_4)_2(C_3H_5)(THF)_x$ ($RE = Sc, x = 2$; $Y, La, Nd, Sm, x = 3$) ont été synthétisés. Les complexes ont été caractérisés, y compris par diffraction des rayons X, et leur réactivité vis-à-vis de l'insertion de petites molécules organiques est décrite, qui met en jeu de façon comparative les liaisons métal-borohydruure et métal-allyle. Dans ce travail de thèse, il a été montré que le complexe de néodyme est capable d'amorcer la polymérisation de l'isoprène, seul ou combiné avec un co-catalyseur de type magnésium, conduisant à du *trans*-1,4-polyisoprène avec une bonne activité. Cette famille de complexes est également très active en polymérisation par ouverture de cycle des esters cycliques tels que l' ϵ -caprolactone et le *L*-lactide, avec amorçage de la réaction via le ligand borohydruure plutôt que l'allyle. La copolymérisation statistique *L*-lactide/ ϵ -caprolactone a été réalisée, conduisant à la formation de copolymères avec une large gamme de microstructures, de statistique à alternée. Une autre approche organométallique a été abordée avec la synthèse de nouveaux complexes borohydruures de terres rares (Sc, Y, Nd) à base de ligands Phosphasalen. Certains de ces complexes ont été isolés et caractérisés.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° order : 42433****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : Sami FADLALLAH**

Doctoral School : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)

Laboratory : UCCS-UMR CNRS 8181

Discipline : Molécules et matière condensée

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis director : Prof. Marc Visseaux, thesis co-director : Dr. Fanny Bonnet
- Referees : Prof. Jun Okuda, Dr. Audrey Auffrant
- Examiners : Prof. Laurent Maron, Prof. Bernard Martel

DEFENSE : (29/09/2017, 14h00, ENSCL, C7, amphithéâtre Roger Loison)**TITLE OF THE THESIS :****Green chemistry in polymerisation: Elaboration and development of novel organometallic complexes of the rare-earth metals for the application in (Co)-polymerisation catalysis.****ABSTRACT :**

A series of new trivalent rare earth allyl-borohydride complexes with the formula $RE(BH_4)_2(C_3H_5)(THF)_x$ ($RE = Sc, x = 2; Y, La, Nd, Sm, x = 3$) was synthesized. The complexes were fully characterized including by X-ray and their reactivity toward small organic molecules insertion is described, which involves comparatively metal-borohydride and metal-allyl bonds. In this dissertation, it was shown that the neodymium congener could initiate isoprene polymerisation, as single component or combined with a magnesium co-catalyst, to afford *trans*-1,4-polyisoprene with good activity. All the complexes were also found extremely active toward the Ring-Opening Polymerisation of ϵ -caprolactone and *L*-lactide with initiation through the borohydride rather than the allyl moiety. The statistical copolymerisation of *L*-lactide and ϵ -caprolactone was successfully performed with all complexes affording copolymers with a wide range of microstructure, from random to fairly alternating. Another organometallic approach has been studied with the synthesis of novel rare earth (Sc, Y, Nd) borohydride complexes based on Phosphasalen ligands. Some of these complexes have been isolated and characterized.