

Contrat Doctoral Établissement à l'IMMM, Le Mans Université, Oct. 2023-sept 2026

Titre : Design de polymères fonctionnels cycliques par métathèse

Lieu : Le Mans Université, Institut des Molécules et des Matériaux du Mans, IMMM CNRS 6283

Encadrants : Pr. Véronique Montembault, Pr. Laurent Fontaine, Dr. Fabien Boeda

Financement : Contrat Doctoral Établissement de 3 ans

Mots clés : Alcènes cycliques fonctionnels, Chimie Click, Catalyseurs à base de ruthénium, Métathèse, Polymères cycliques, Antibiorésistance.

Contexte et description du projet de recherche

Les **polymères cycliques** constituent une classe remarquable de polymères. En effet, l'absence d'extrémités de chaîne confère à ces structures des propriétés physiques distinctes de celles de leurs homologues linéaires, ce qui ouvre des perspectives notamment pour des applications biomédicales.¹ Leur synthèse par polymérisation par expansion de cycle, où la topologie cyclique de la chaîne en croissance est préservée tout au long du processus de synthèse,² permet d'obtenir des quantités de polymères cycliques compatibles avec la demande des applications potentielles. En particulier, la **polymérisation par expansion de cycle par métathèse (REMP)** conduit à des polymères cycliques de composition chimique uniforme possédant un squelette hydrocarboné rigide avec des doubles liaisons régulièrement réparties le long de la chaîne sans groupements fonctionnels potentiellement sensibles à l'hydrolyse. Néanmoins, outre le fait qu'elle nécessite la synthèse préalable d'un amorceur cyclique au ruthénium,³ cette méthode conduit à des polymères cycliques dont les dimensions et la dispersité ne sont pas contrôlées. De plus, les rares exemples de polymères fonctionnels cycliques décrits jusqu'ici par cette technique renferment des groupements non clickables, ce qui rend difficile leur post-modification pour y ancrer des molécules d'intérêt.⁴

Ce projet de thèse vise dans ce contexte à (i) synthétiser des monomères cycliques originaux porteurs d'une fonction clickable, (ii) en étudier la polymérisation par REMP en présence d'amorceurs à base de ruthénium non commerciaux, et (iii) moduler la rigidité par post-modification des doubles liaisons du squelette polymère cyclique.

Les polymères cycliques porteurs de groupements fonctionnels clickables régulièrement repartis le long de la chaîne seront par la suite post-modifiés par des molécules d'intérêt afin d'étudier l'influence de l'architecture macromoléculaire des polymères cycliques synthétisés sur les propriétés amphiphiles, thermosensibles et bactéricides – pour ce dernier point, dans le cadre d'une collaboration avec le *Monash Institute of Pharmaceutical Sciences* à Melbourne.

Profil recherché

Le/la candidat.e, de formation universitaire ou école d'ingénieur, devra avoir une expérience préalable en chimie organique et un goût prononcé pour la chimie des polymères. Il/elle devra être motivé.e, rigoureux.se, autonome, faire preuve de curiosité et manifester de bonnes aptitudes à communiquer.

Candidature jusqu'au 1^{er} mai 2023

Envoyer un dossier constitué d'un CV détaillé, d'une lettre de motivation, des relevés de notes de master ou d'ingénieurs et de courrier(s) de recommandation et/ou contact à veronique.montembault@univ-lemans.fr

1. (a) B. Golba *et al.*, *Biomaterials* **2020**, *267*, 120468. (b) F. M. Haque *et al.*, *Nature Chem.* **2020**, *12*, 433-444. (c) C. Chen *et al.*, *Nanoscale Horiz.* **2022**, *7*, 1121-1135. 2. (a) X.-Y. Xu *et al.*, *Polym. Chem.* **2016**, *54*, 1447-1458. (b) J. P. Edwards *et al.*, *Polym. Chem.* **2019**, *57*, 228-242. 3. (a) C. W. Bielawski *et al.*, *Science* **2002**, *297*, 2041-2044. (b) T.-W. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7314-7319. 4. (a) Y. Xia *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2670-2677. (b) Y. Xia *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5882-5885.