

« Biosourcing » et catalyse organique

Deux options d'investissement synergiques à soutenir pour le développement de matériaux polymères

Résumé Si le design de nouveaux monomères et matériaux biosourcés issus d'une chimie « verte » repose clairement sur une approche synergique positionnant la catalyse organique comme enjeu spécifique, le manque d'investissement industriel, malheureusement constaté, réside sur l'idée préconçue que ces voies de synthèse sont moins efficaces et économiquement moins compétitives que celles de la pétrochimie ou de la catalyse métallique. Cet article expose les opportunités stratégiques et les avantages certains des deux piliers scientifiques que sont le développement d'outils catalytiques performants et la substitution maîtrisée de certains intrants fossiles dans les schémas de production à partir de ressources renouvelables. Trois grands axes sont présentés : la synthèse de monomères biosourcés, l'exploitation du CO₂ et l'amélioration de la production de PLA par polymérisation organocatalysée.

Mots-clés Catalyse « verte », ressources renouvelables, CO₂, polymères biosourcés.

Abstract **Biosourcing and organic catalysis: toward a possible synergy for the development of polymer materials**
If the design of new monomers and biobased materials resulting from a "green" chemistry is clearly based on a synergistic approach positioning organic catalysis as a specific issue, the lack of industrial and academic investments, unfortunately observed, lies on the preconceived idea that these pathways synthesis are less efficient and economically less competitive than those of petrochemistry and metal catalysis. This article presents the strategic opportunities and advantages of the two scientific pillars of the development of efficient catalytic tools and the controlled substitution of certain fossil inputs in production schemes from renewable resources. Three main areas, namely the synthesis of biobased monomers, the exploitation of CO₂ and the improvement of the production of PLA by "metal-free" polymerizations, are presented.

Keywords "Green" catalysis, renewable resources, CO₂, biobased polymers.

Les matériaux polymères, communément dénommés matériaux plastiques, jouent un rôle clé dans nos sociétés modernes. Ils ont révolutionné pratiquement tous les aspects de notre quotidien, allant de la conception d'articles d'emballage (sacs, bouteilles, films) à la production de matériaux à haute valeur ajoutée intervenant dans les domaines de la chimie galénique/pharmaceutique ou de la microélectronique. Légers, résistants, pouvant répondre à des attentes fonctionnelles précises – élasticité, résistance mécanique, propriétés barrières aux gaz, isolants acoustiques, conducteurs électriques, etc. –, ils ont progressivement remplacé certaines matières plus « traditionnelles » telles que le bois, le verre ou l'acier pour des applications spécifiques. La production mondiale en matériaux plastiques, qu'ils soient de commodité ou de spécialité, a ainsi doublé en moins de vingt ans, atteignant plus de 350 millions de tonnes en 2018. L'Europe, quant à elle, voit sa demande en matériaux polymères stagner depuis les dix dernières années, avec une tendance qui se maintient à près de 60 millions de tonnes par an, tous secteurs de marché confondus. Le secteur des emballages reste celui où la demande est la plus marquée, avec près de 40 % des parts de marché, suivi par les secteurs de la construction (20 %) et de l'automobile (10 %).

En 2020, la plupart des matériaux polymères présents sur le marché sont encore manufacturés, en tout ou en partie, à partir de ressources fossiles, notamment le pétrole et le gaz naturel. En ces temps de prise de conscience sociétale, combinée à des mesures législatives et des stratégies éco-commerciales, il est cependant attendu des académies et des

industries de concentrer leurs efforts sur le développement de « nouveaux » plastiques biosourcés (issus de ressources renouvelables) et de s'intéresser au devenir du matériau en fin de vie. Fortement plébiscités, les polymères ainsi préparés se doivent également d'être biodégradables afin de limiter leur impact sur les écosystèmes. Pour se faire, la Belgique soutient deux piliers de recherches universitaires potentiellement synergiques pour doper ses avancées dans le domaine des matériaux polymères, à savoir d'une part, le développement d'outils catalytiques performants, et d'autre part, la substitution maîtrisée et raisonnée de certains intrants fossiles dans les schémas de production par des ressources renouvelables (végétales ou CO₂).

Cet article expose les opportunités stratégiques et les avantages du « biosourcing » et de la catalyse organique au travers d'exemples choisis de programmes de recherche actuellement menés dans les laboratoires, notamment ceux des Universités de Mons et de Liège [1].

Produire à partir de ressources renouvelables : les opportunités du « biosourcing »

Tandis que les industriels réfléchissent à la production de matériaux polymères plus légers, multifonctionnels, permettant de réduire tant la consommation en intrants fossiles que les coûts de transport et la quantité de déchets en fin de vie, les consommateurs plébiscitent quant à eux les solutions de rupture, dites de « biosourcing ». Ce biosourcing peut se définir comme l'action d'exploiter, en tout ou partie, les

ressources renouvelables, dont les matières végétales, les déchets organiques ou certains effluents gazeux issus d'activités anthropogéniques (tels que le CO₂), comme intrants dans les schémas de production (par voie chimique, mécanique ou biologique) de nouveaux polymères désignés comme « polymères biosourcés ». Si certains de ces polymères biosourcés peuvent être biodégradables, comme le PLA (polylactide ou poly(acide lactique)), les PHA (polyhydroxyalcanoates) ou les biopolymères (natifs ou modifiés) tels que l'amidon, la cellulose, la lignine, utilisables dans la production de films ou de (bio)composites, la moitié de ces entités biosourcées ne sont pas biodégradables et offrent des « substituts conformes » (appelés « drop-in ») aux pétro-polymères de grande consommation. Parmi ces entités, citons certaines polyoléfinés (polyéthylène, PE, ou polypropylène, PP), polyamides (PA) ou polyesters (dont le poly(téréphtalate d'éthylène, PET) ou le poly(téréphtalate de triméthylène, PTT) (figure 1).

La formulation de matériaux contenant, en proportions variables, des biopolymères (issus du végétal), incluant le développement de biocomposites avec des fibres de cellulose, la production de polymères thermoplastiques à base d'amidon ou l'additivation par des biopolymères complexes tels que la lignine, reste un axe de recherche phare en Belgique [2-3]. Des développements récents ont ainsi vu le jour avec une meilleure compréhension de phénomènes d'interfaces et/ou une meilleure rationalisation des propriétés techno-fonctionnelles finales de ces matériaux [4]. Même si certains de ces matériaux composites sont en lien avec des attentes de marché souvent tendancielles, il est à souligner que le caractère novateur des développements R & D pouvant être réalisés dans ce domaine reste plutôt perçu comme marginal. Il en est de même pour la production de monomères hydrocarbonés tels que le bioéthylène (pour la production de bio-PE ou PET partiellement biosourcé) ou le bio-1,3-butadiène produits par déshydratation (avec déshydrogénation pour la production du 1,3-butadiène) des alcools aliphatiques correspondants.

Dans une suite logique, forts de leur expertise en la matière, les chercheurs universitaires et industriels se sont orientés progressivement vers des solutions de rupture, parmi lesquelles on retrouve trois grands axes thématiques : la synthèse de monomères biosourcés permettant l'obtention de nouveaux polymères partiellement ou totalement biosourcés ; l'amélioration de la production de PLA par polymérisation d'ouverture de cycle du lactide ; et la synthèse de polycarbonates par exploitation du CO₂.

Production de biopolymères

La catalyse chimique pour la production de monomères biosourcés : prémises de nouvelles recherches ou transposition de connaissances antérieures ?

L'obtention de molécules plateformes par fermentation ou voie (thermo)chimique a retenu l'attention, de même que leur conversion ultérieure par catalyse chimique (le plus souvent acide) en un portefeuille de monomères parmi lesquels on retrouve des acides dicarboxyliques, des diols, des acides/esters hydroxylés, des lactones, des éthers cycliques, des alcènes, des carbonates (cycliques ou non), et des molécules azotées telles que des diamines ou des lactames (figure 2) [5]. Dans ce panel de monomères, la synthèse de dérivés furaniques à partir de glucides est d'importance de par l'intérêt porté à la production d'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA) dans la production de PEF, un polyester de substitution au PET (figure 3) [6]. Le schéma de synthèse du FDCA repose sur une approche multi-étape dont l'étape limitante est la conversion, par déshydratation, de monosaccharides (hexoses) en 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) (figure 3, voie A). Cette déshydratation repose sur l'utilisation de catalyseurs acides (de Brønsted ou de Lewis) homogènes ou hétérogènes (incluant des zéolithes), en milieu aqueux ou organique (solvant), à une température comprise entre 100 et 250 °C. Les rendements en 5-HMF sont améliorés dans des milieux biphasiques eau/solvant organique ou dans des mélanges à bas point de fusion tels que les liquides ioniques ou des solvants

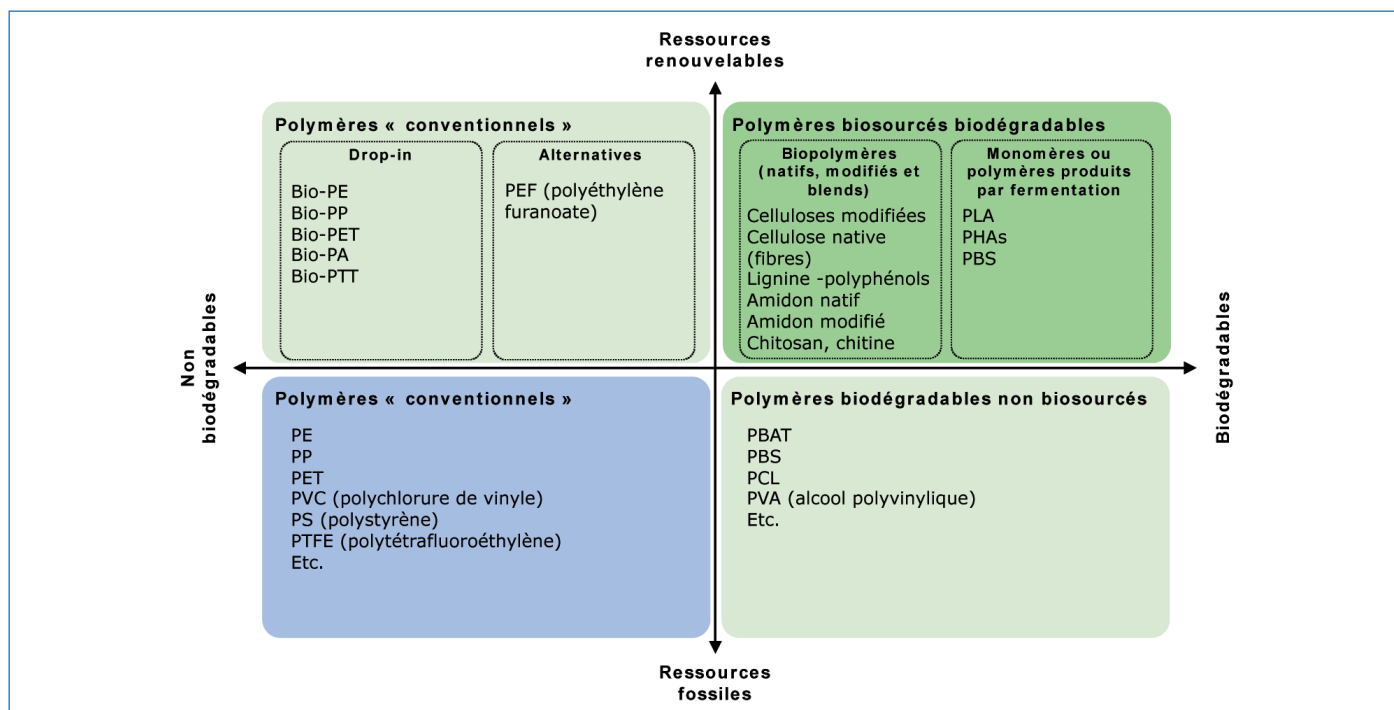


Figure 1 - Répartition des différents polymères biosourcés en fonction de leur origine (fossile ou renouvelable) et de leur fin de vie (biodégradable ou non).

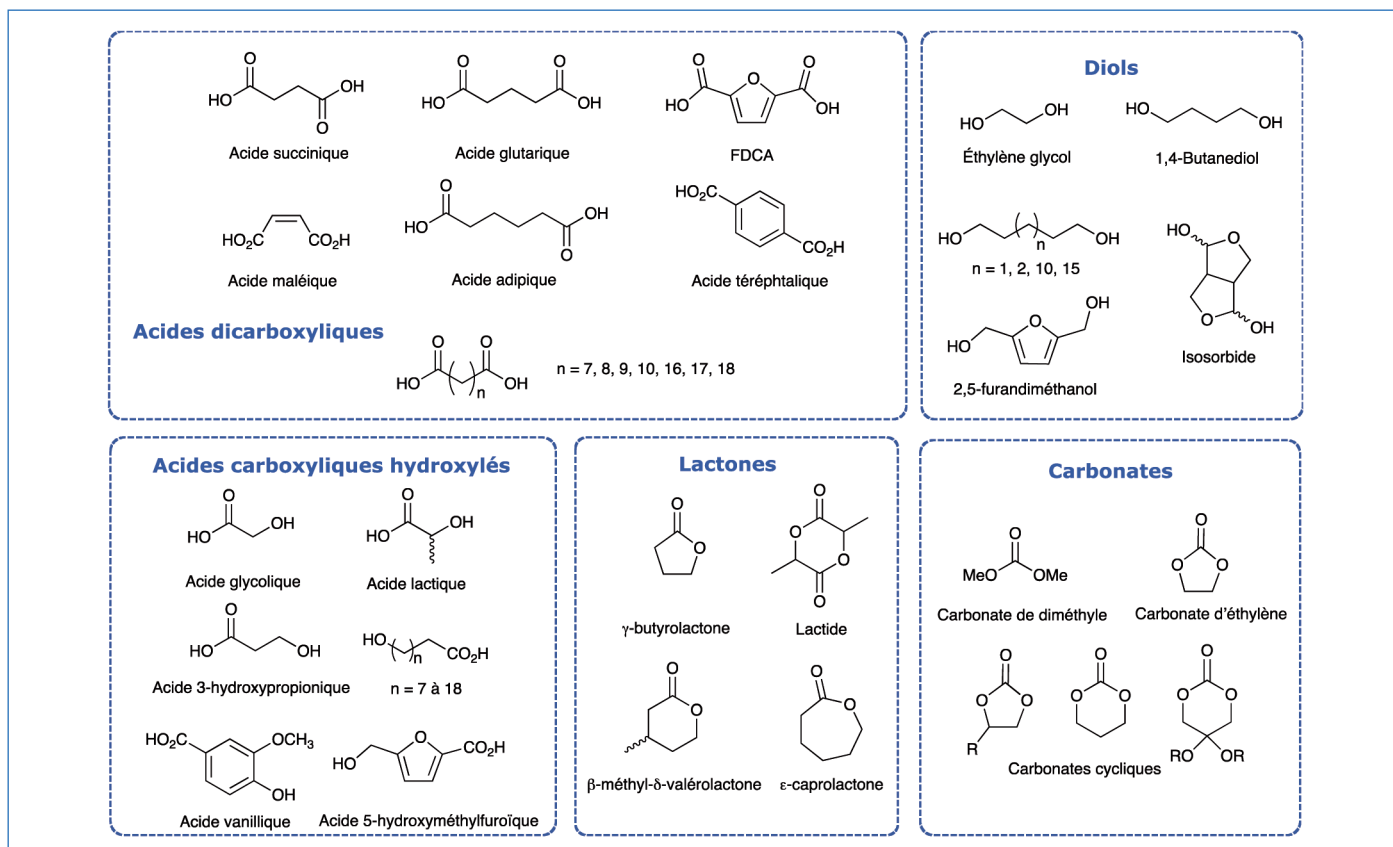


Figure 2 - Les principales catégories de monomères biosourcés avec fonctions oxygénées obtenus par catalyse chimique avec divers exemples pertinents.

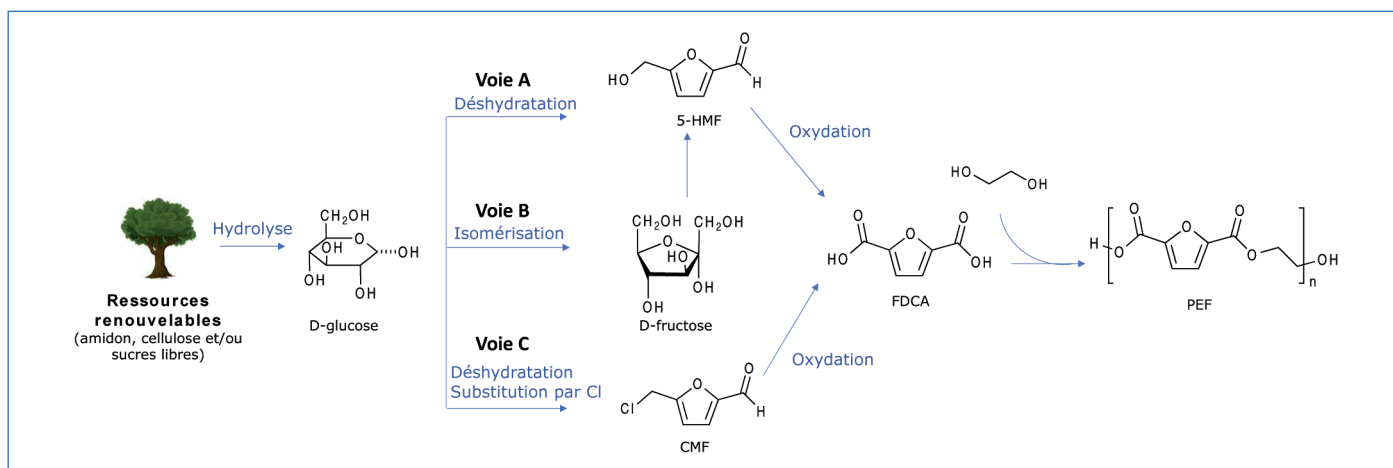


Figure 3 - Approche schématisée de la production multi-étape de PEF.

eutectiques profonds – mélanges de type chlorure de choline/ acides organiques : déshydratation rapide (< 1 h) et sélective (> 80 %) du D-fructose en 5-HMF à des températures inférieures à 60 °C [7].

Tandis que la déshydratation de cétooses en C6 comme le D-fructose est efficace en présence d'un catalyseur acide, la conversion d'un aldose comme le D-glucose (molécule emblématique de la bioéconomie) reste plus complexe et nécessite l'isomérisation préliminaire du glucose en fructose en présence d'un catalyseur spécifique (figure 3, voie B). Si CrCl_3 a démontré une efficacité relative tant pour l'isomérisation que pour la déshydratation successive, des températures supérieures à 100 °C sont généralement requises. L'acide borique s'offre comme une alternative sous 60 °C, mais les performances doivent d'être optimisées par un choix raisonné du solvant de réaction [8].

D'intenses recherches sont également menées sur la cascade de conversions à partir de matrices végétales complexes (amylacées ou principalement lignocellulosiques). Néanmoins, la viabilité économique de ces approches reste à ce jour conditionnée par des efforts de recherche, tant dans le développement du fractionnement de la biomasse que dans la sélection du meilleur système synergique « solvant-catalyseur » [9].

La transformation du 5-HMF en FDCA est quant à elle efficace avec un panel de catalyseurs existants, qu'ils soient homogènes ou hétérogènes, dans des milieux acides, basiques ou neutres en présence d'oxydants divers tels que O_2 , H_2O_2 ou $t\text{BuOOH}$ [10]. L'usage de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ permet, à titre d'exemple, une conversion quantitative du 5-HMF en FDCA en présence d'oxygène dans des conditions relativement douces (moins de 10 min. à 70 °C) [11] en utilisant un réactif

(5-HMF) de grande pureté. Afin de pallier à cet inconvénient, la synthèse de 5-(chlorométhyl)furfural (CMF) via un procédé simple et peu coûteux impliquant des réactions simultanées de déshydratation de glucides et de substitution par un atome de chlore a été réalisée (figure 3, voie C). Le CMF est ainsi un précurseur efficace pour la production de FDCA, plus stratégique que le 5-HMF en raison de sa plus grande stabilité chimique, mais surtout de sa plus grande accessibilité à partir de glucose ou de polysaccharides.

À côté des composés furaniques, la production d'acides α -hydroxylés tels que l'acide lactique a été fortement étudiée ces dernières années. L'acide lactique (principalement le L-acide lactique) peut être obtenu à l'échelle industrielle par fermentation directe de glucides simples comme le D-glucose, mais des travaux plus récents ont souligné la conversion, par catalyse chimique, de ressources renouvelables (glycérol ou matrices lignocellulosiques/bagasse de canne à sucre), pour laquelle $Pb(NO_3)_2$ est un catalyseur permettant la production de plus de 80 % d'acide lactique (milieu aqueux à 180 °C en moins de 6 h) [5].

Outre l'acide lactique, le lactide est un intrant plus stratégique pour l'obtention de PLA. La synthèse (stéréosélective) de ce monomère cyclique repose sur la polycondensation de l'acide lactique (sous pression, à des températures de l'ordre de 160-180 °C), suivie d'une dégradation de cet oligomère ($< 5\ 000\ g\ mol^{-1}$) en présence d'un catalyseur à base d'étain ($SnOct_2$ ou octanoate d'étain) à une température proche de 200 °C (figure 4) [12]. Le lactide ainsi produit, avec un rendement de l'ordre de 70 %, est soutiré du milieu réactionnel en continu (distillation sous vide). La demande énergétique du procédé est donc élevée, de sorte que l'emploi de nouveaux catalyseurs nanocomposites (de type SnO_2-SiO_2) a conduit à un rendement en lactide de plus de 94 % (associé à une sélectivité de 100 %) à 240 °C (durée de vie du catalyseur supérieure à 2 500 h). Grâce à une conception de réacteur appropriée, une productivité en lactide de haute pureté de plus 12,5 t/h peut ainsi être obtenue [13].

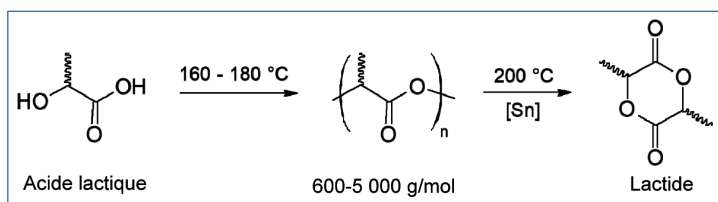


Figure 4 - Schéma simplifié de la production industrielle de lactide.

Si, théoriquement, il est aujourd'hui possible de produire n'importe quel monomère biosourcé par voie catalytique à partir de ressources renouvelables, la question qui reste en suspens est de savoir quelle voie peut être viable à une échelle industrielle et pourrait rivaliser avec des productions existantes basées sur l'usage d'intrants fossiles. Parmi les exemples industriels actuels, on peut citer la production de FDCA (Avantium), d'épichlorhydrine à partir de glycérol (Solvay) ou de diacides biosourcés à partir d'huile végétale (Arkema), mais un investissement plus général dans des technologies catalytiques chimiques permettant la production de monomères biosourcés nous paraît nécessaire pour mettre en œuvre des procédés plus efficaces.

En effet, les procédés de fermentation (à coût raisonnable), largement favorisés ces dernières années – possibilité de produire des monomères comme l'acide lactique (en une seule étape) ou des polymères biosourcés (PHA) –,

ne permettent pas d'atteindre des productivités satisfaisantes et n'offrent pas un accès à la diversité de monomères requise par le secteur chimique.

Pour ces raisons, la recherche académique s'est engagée dans ce domaine pour proposer des solutions catalytiques permettant la conversion rapide et sélective de ressources renouvelables en « building blocks » d'intérêt, avec une prise en compte de la nécessaire transposition des résultats et une mise en place de structure pilote ou de démonstration, maillon manquant dans notre paysage de recherche-développement.

Application de la catalyse organique à la préparation de polymères : avantages et enjeux

Si la production par catalyse chimique de monomères biosourcés revêt une importance capitale sur le plan industriel, la catalyse est également primordiale en synthèse des polymères. Même si la catalyse organique est depuis longtemps présente dans le domaine de la préparation des polymères via le champ d'activités de la catalyse enzymatique, un regain d'intérêt dans ce domaine s'est manifesté il y a vingt ans suite à la préparation de PLA parfaitement contrôlé et exempt de toute trace métallique pour une utilisation dans le domaine de la microélectronique [14]. À l'heure actuelle, la catalyse organique est appliquée dans des réactions de polycondensation, de polymérisation d'ouverture de cycles (POC), de polymérisation par transfert de groupe, et de polymérisation radicalaire contrôlée comme la polymérisation radicalaire par transfert d'atome [15]. Ces différentes voies de polymérisation permettent de couvrir un domaine de production large, menant ainsi à la préparation de polyesters, polycarbonates, polyéthers, de polymères acryliques et bien d'autres. Les grandes familles de polymères sont produites en présence de cinq catégories : catalyseurs nucléophiles, basiques, acides, supramoléculaires et redox (figure 5).

Type de polymères	Catalyse				
	Nucléophile	Basique	Acide	Supramoléculaire	Redox
Polyesters	✓	✓	✓	✓	✗
Polycarbonates	✓	✓	✓	✓	✗
Polyamides	✓	✓	✓	✓	✗
Acryliques	✓	✗	✗	✗	✓
Polyuréthanes	✗	✓	✗	✓	✗
Polyéthers	✓	✓	✓	✓	✗
Autres	✓	✓	✓	✓	✗

✗ Pas de progrès significatif ✓ Potentiel valorisable ou succès limité ✓ Haut niveau d'études

Figure 5 - Potentialité d'applications de la catalyse organique à la préparation de différents types de polymères.

Comparativement à leurs homologues métalliques, les catalyseurs organiques sont, pour la plupart, moins sensibles à l'air et à l'eau, ce qui leur confère donc une stabilité accrue. Ils ont également permis la synthèse de nouvelles architectures macromoléculaires jusqu'à maintenant peu étudiées.

À titre d'exemple, citons les carbènes *N*-hétérocycliques permettant la synthèse de structures cycliques, encore considérées il y a peu comme des « curiosités de laboratoire » [16]. Cet attrait est illustré par l'exemple suivant : une structure aussi simple que la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) est un catalyseur de la POC contrôlée du lactide (LA) en présence d'un alcool exogène servant d'amorceur (figure 6).

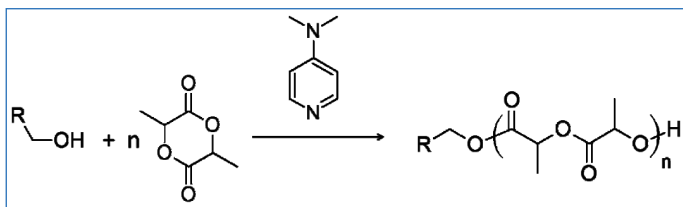


Figure 6.

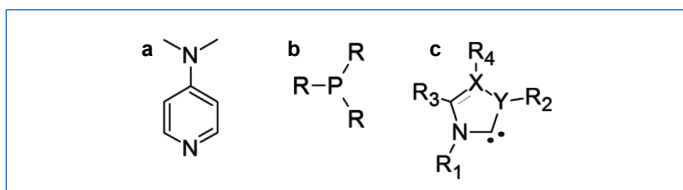


Figure 7 - Exemples de catalyseurs nucléophiles employés en POC : (a) 4-diméthylamino-pyridine; (b) structure générale de phosphines; (c) structure générale de carbènes *N*-hétérocycliques.

À la suite de ce travail, d'autres bases nucléophiles ont été étudiées, telle la famille des carbènes *N*-hétérocycliques (NHC) (figure 7) [17].

Employés pour la POC d'un grand nombre de monomères (incluant lactones [18], époxydes [19], carbonates [20] et siloxanes cycliques [21], certains NHC se sont révélés être extrêmement actifs dans la POC du LA, amorcée par des sources protiques [22]. Les vitesses de polymérisation induites par les NHC sont fortement dépendantes de la taille et du caractère électronique des substituants présents sur ces structures. Ainsi, en présence d'un alcool primaire, un PLA linéaire de masse molaire moyenne en nombre (M_n) égale à 23 000 g/mol peut être obtenu en quelques secondes [23]. De manière tout à fait remarquable, l'omission de l'amorceur protique permet également la POC du LA en PLA cycliques de M_n allant de 7 000 à 26 000 g/mol (figure 8) [16]. Enfin, pour certains NHC, une POC dissymétrique du LA peut être obtenue au départ d'une amine primaire à des températures de 90 °C [23]. Bien que particulièrement efficaces, ces catalyseurs, comparativement à d'autres catalyseurs organiques, souffrent d'une grande sensibilité à l'eau et à l'oxygène, menant inexorablement à des problèmes de conservation et de réactivités aléatoires. Même si un certain nombre de méthodes [24] ont été développées pour produire ces NHC *in situ* (minimisant

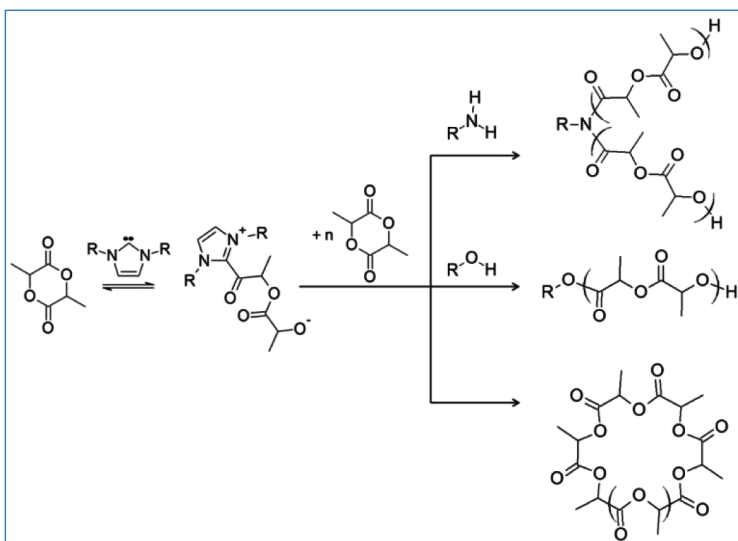


Figure 8 - Différentes architectures de PLA générées par POC du LA au départ d'un carbène *N*-hétérocyclique mis en présence ou non d'un amorceur protique.

ainsi le risque de contamination), la majorité des recherches s'est axée sur l'utilisation d'autres catalyseurs bien moins sensibles aux conditions précitées et plus à même d'être exploités industriellement.

• Vers le développement d'un nouveau concept ?

Bien qu'un certain nombre de travaux sur la catalyse supramoléculaire aient été publiés, notamment sur l'utilisation de dérivés de cyclodextrine [25], l'année 2005 a marqué le début « médiatique » d'une nouvelle tendance en POC organocatalysée.

Hedrick *et coll.* ont étudié la POC du LA avec un système monomoléculaire bifonctionnel de type thiourée/amine (TU/A), dénommé catalyseur de Takemoto (figure 9a) [26]. Cette catalyse permet une activation simultanée du monomère et de l'alcool amorceur/propagateur via la formation de ponts hydrogène avec la thiourée et l'amine tertiaire. Comme illustré par la réaction de la figure 10, cette association supramoléculaire permet d'augmenter le caractère électrophile du monomère et nucléophile de l'espèce en croissance induisant la POC du monomère LA. Comparativement à d'autres systèmes catalytiques qui, pour des conversions > 97 %, augmentent considérablement la dispersité \mathcal{D}_M des échantillons préparés, aucune réaction de transestérification n'est à déplorer par utilisation du catalyseur de Takemoto. Cet excellent contrôle s'explique par la reconnaissance spécifique de l'ester *s-cis* du monomère par la thiourée et la très faible association supramoléculaire de ce dernier avec l'ester *s-trans* de la chaîne polymère [27].

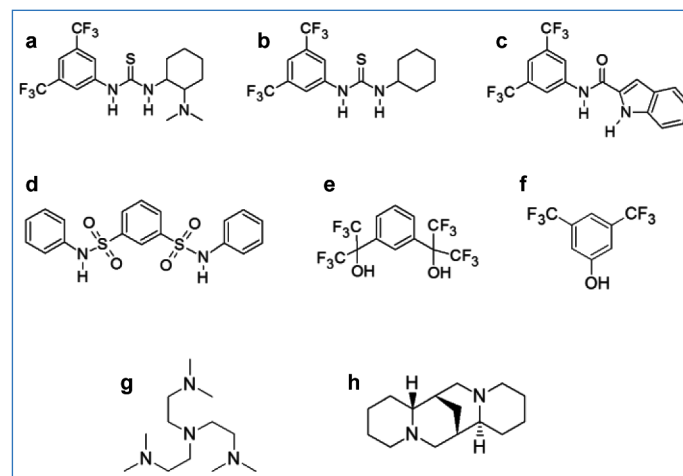


Figure 9 - Exemples de catalyseurs supramoléculaires employés en POC : (a) catalyseur de Takemoto, (b) thiourée, (c) amide, (d) sulfonamide, (e) alcool fluoré, (f) phénol, (g) tris[2-(diméthylamino)éthyl]-amine (Me₆TREN), (h) (-)-spartéine.

Si cette catalyse supramoléculaire nécessite l'activation simultanée du monomère et de l'espèce en croissance, l'utilisation d'une structure monomoléculaire bifonctionnelle n'est pas indispensable [28]. Bien que caractérisée par une cinétique de polymérisation un peu plus lente, l'association d'un catalyseur de thiourée (figure 9b) et d'un co-catalyseur aminé tel que la (-)-sparteine a été démontrée tout à fait fonctionnelle, performante et sélective.

La thiourée peut être facilement remplacée par des (sulfo)amides, phénols ou quelques alcools fluorés [28], tandis que la (-)-sparteine, sérieusement impactée par sa faible disponibilité commerciale, peut être efficacement substituée par des amines tertiaires telles que la tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine (figure 9g) [29].

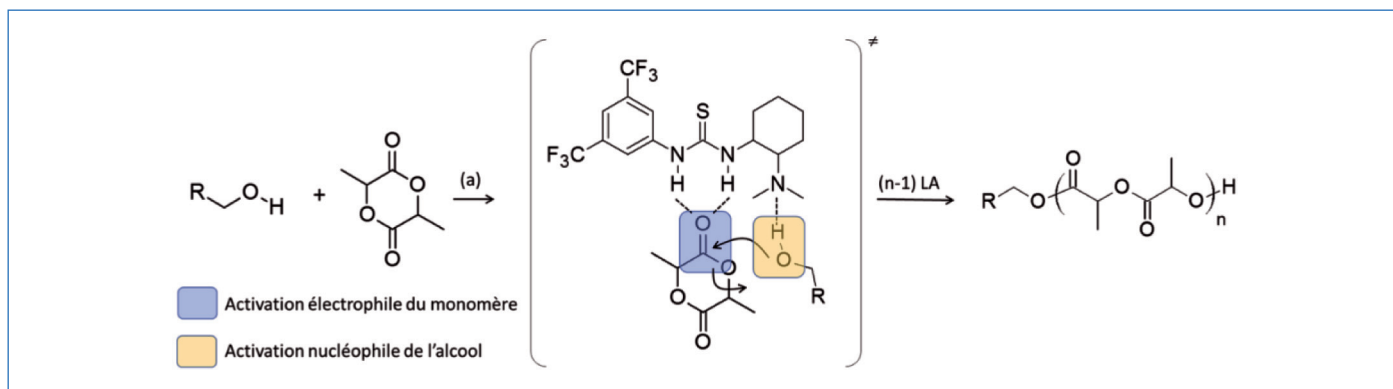


Figure 10.

De manière générale, l'ensemble de ces systèmes TU/A mono- ou bimoléculaires présentent une très grande sélectivité et ne sont que très peu concernés par la perte de contrôle des réactions de POC.

• Les super-bases

L'utilisation d'amines tertiaires plus basiques que la (-)-spartéine permet également d'induire des réactions de POC du LA sans pour autant nécessiter une quelconque activation électrophile du monomère [30].

Une des premières super-bases employée fut la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène, autrement dénommée DBU (figure 11a). Cette super-base commercialement disponible présente une activité catalytique très élevée permettant de polymériser, à température ambiante, 500 équivalents de LA au départ d'un alcool exogène en 2 h de réaction. Tout comme les NHC, la DBU induit cependant l'apparition de nombreuses réactions de transfert, particulièrement à haute température, conduisant à la dégradation du polyester produit [31].

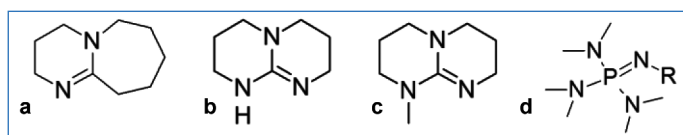


Figure 11 - Exemples de catalyseurs super-basiques employés en POC : (a) 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène (DBU); (b) 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD); (c) 7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (MTBD); (d) structure générale d'une base phosphazène.

Contrairement à la POC du LA, où la DBU peut être utilisée seule, la polymérisation d'autres lactones (comme la δ -valérolactone, VL, ou la ϵ -caprolactone, CL) ou de certains phosphoesters nécessite la participation d'un co-catalyseur [32]. Ces monomères sont également polymérisables par d'autres super-bases telles que la 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD), le 7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (MTBD) ou des bases phosphazènes (figure 11) [33].

En outre, dans le cadre de la POC du LA, certaines super-bases se révèlent être particulièrement actives et stéréosélectives. La réactivité exceptionnellement élevée de la TBD a notamment permis de compenser la très faible réactivité des hétérocycles de grandes tailles, comme la ω -pentadécalactone [34]. Des études théoriques démontrent que, tout comme pour le catalyseur de Takemoto, la TBD permet une double activation simultanée des monomères et des espèces actives (figure 12a). Malgré ses nombreux avantages, les caractères nucléophile et basique très élevés de la TBD conduisent également à l'apparition d'importantes réactions de transestérification,

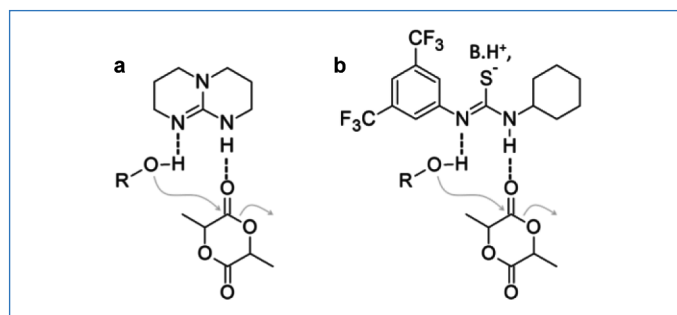


Figure 12 - Mode d'activation bifonctionnelle d'un mélange LA/ROH par utilisation de TBD (a) et de thioimidate (b).

augmentant la dispersité des échantillons à haut taux de conversion et pouvant induire l'apparition de réactions d'épimérisation (diminuant la température de fusion des PLA). Utiliser la TBD en conditions cryogéniques ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) permet de considérablement limiter la cinétique et d'induire un mode de polymérisation isosélectif (la POC du *rac*-LA conduit à un mélange équimolaire de L- et de L-LA) et à la préparation de PLA semi-cristallins (figure 13).

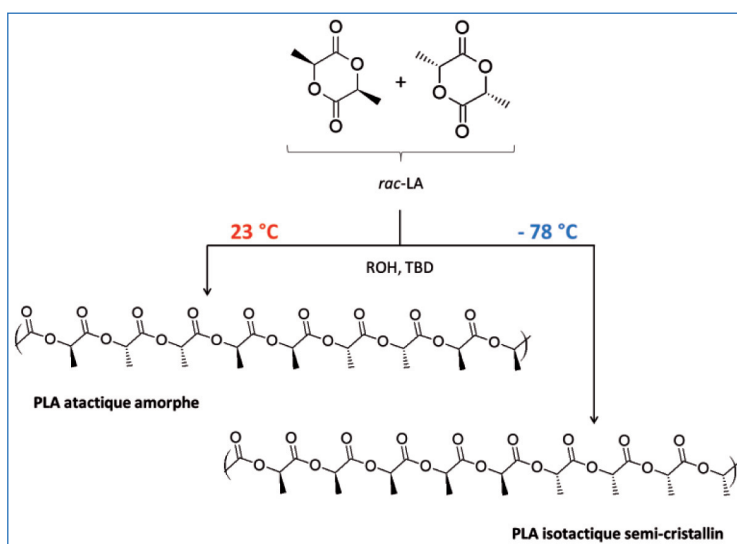


Figure 13.

Le mode d'activation bifonctionnelle de la TBD, induisant une forte promiscuité du monomère et de l'espèce en croissance, inspira la préparation et l'utilisation de thioimidate comme nouveaux catalyseurs en POC de lactones (figures 12b et 14). Les thioimidates permettent en effet de polymériser 500 équivalents de LA en seulement 50 minutes, alors que

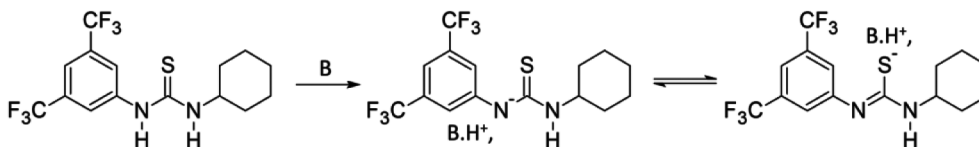


Figure 14 - Préparation de thioimidate par traitement basique de thiourée.

plusieurs centaines d'heures sont nécessaires pour réaliser cette réaction en utilisant le catalyseur de Takemoto [35].

• Et les acides dans tout ça ?

Comparativement aux catalyseurs nucléophile et basique, particulièrement actifs en POC du LA, les acides de Brønsted se révèlent être des systèmes de choix pour les monomères tels que la VL, la CL, la β -butyrolactone (BL), ainsi que certains carbonates cycliques comme le triméthylène carbonate cyclique (TMC) (figure 15). Cependant, si l'acide méthane sulfonique (MsOH) est un excellent catalyseur pour la POC de la CL amorcée par un alcool exogène dans le toluène à 30 °C ($M_n \sim 11\ 000$ g/mol ; $\mathcal{D}_M < 1,15$), il n'en est rien pour les POC du LA, de la BL et du TMC. Comparativement, l'acide trifluorométhane sulfonique (TfOH) est particulièrement efficace pour les POC de la BL et du LA [36].

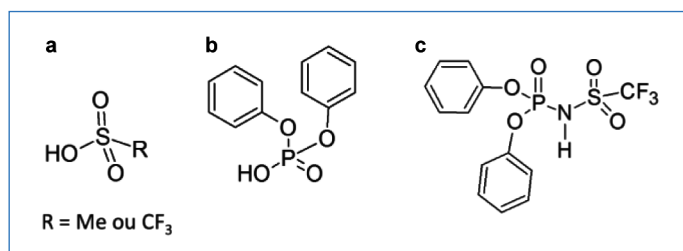


Figure 15 - Exemples de catalyseurs acides employés en POC : (a) acide méthane sulfonique, MsOH (R = Me), et acide trifluorométhane sulfonique, TfOH (R = CF₃) ; (b) diphenyl phosphate (DPP) ; (c) acide phosphoramidate (DPPTf).

Parmi les membres de la famille des acides phosphoriques, son représentant le plus simple, le diphenyl phosphate (DPP, figure 15b) est certainement l'un des plus utilisés et permet de produire, en solution, des PVL et PCL de masses molaires moyennes de l'ordre de 21 000 à 28 000 g/mol ($\mathcal{D}_M < 1,1$). La substitution du groupement hydroxyle du DPP par un atome d'azote flanqué d'un groupement triflique (figure 15c, DPPTf) permet l'obtention de PTMC de 163 000 g/mol et de dispersité très faible ($\mathcal{D}_M \sim 1,14$) [37].

• Synergie de l'association acide/base ; les sels représentent-ils l'avenir de la catalyse organique en POC (industrielle) ?

Les quelques exemples présentés ci-dessus montrent que les catalyses nucléophile/basique et acide présentent une certaine complémentarité en termes de contrôle, activité et types de monomères hétérocycliques pouvant être polymérisés. En conséquence, certains sels organiques obtenus par association équimolaire (ou non) d'un acide et d'une base organique ont également été étudiés (figure 16) et la catalyse enzymatique a certainement été à l'origine de quelques-uns des travaux présentés dans la littérature.

En 2010-2011, la polymérisation du LA fut réalisée par Peruch et Hedrick en présence des sels de DMAP et de DBU associés ou non à des acides MsOH ou TfOH [38]. Si la DMAP seule conduit à 35 % de conversion, les systèmes binaires

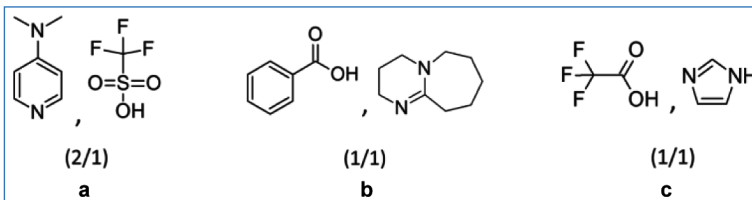


Figure 16 - Exemples de sels organiques employés en POC. Entre parenthèses sont reprises les proportions molaires en base et en acide.

DMAP/MsOH et DMAP/TfOH accroissent sensiblement l'activité (respectivement à 77 et 89 % de conversion).

Comparativement au sel de DMAP développé par Peruch, le sel de DBU et d'acide benzoïque présenté par Hedrick (figure 16b) diminue considérablement la vitesse de polymérisation du LA au départ d'un alcool exogène, mais une augmentation du contrôle de la réaction est observée.

En ce qui concerne maintenant la catalyse enzymatique, la conception d'un catalyseur mimant les systèmes enzymatiques réels est à l'heure actuelle l'une des priorités. En effet, de tels systèmes sont particulièrement actifs et induisent des contrôles exceptionnels en stéréo-, chimio-, énantio- et régio-sélectivité. Dans le cas des lipases, l'activité catalytique (de transestérification) est assurée par une triade catalytique obtenue par interactions électroniques entre des groupements imidazole, hydroxyle et acide carboxylique, issus respectivement d'une histidine, d'une sérine et d'un acide aspartique [39]. Dans le but de mimer ce système catalytique, un sel formé par mélange équimolaire d'imidazole et d'acide trifluoroacétique (1/1, figure 16c) a été préparé et utilisé avec un alcool exogène pour la polymérisation en masse du LA. Un polymère (PLA de 18 000 g/mol) a alors été obtenu à 140 °C après 4 h de réaction [40].

Exploitation écoresponsable du CO₂ pour la préparation de molécules d'intérêt et de plastiques

Parmi les gaz à effet de serre, le dioxyde de carbone (CO₂) est sans discussion possible le principal responsable du réchauffement climatique. Son manque de réactivité, nécessitant une activation spécifique, ne facilite pas son utilisation et représente un problème majeur de sa valorisation. À l'heure actuelle, la façon la plus efficace de le valoriser réside dans son utilisation en tant que co-monomère afin d'espérer l'inclure dans la préparation de plastiques écoresponsables tels que les polycarbonates ou pour préparer des synthons moléculaires d'intérêt (figure 17).

L'organocatalyse a été appliquée pour la préparation de synthons moléculaires carbonatés cycliques et des travaux récents ont permis de montrer, en 2015, que des synthons carbonatés cycliques (penta) pouvaient être obtenus dans des conditions douces (65 °C, Patm, sans solvant) et en présence d'un complexe de DBU et d'iode [41]. En outre, il a été démontré qu'à partir de bis-macromonomères carbonatés (penta) spécifiques, un procédé de polycondensation (non

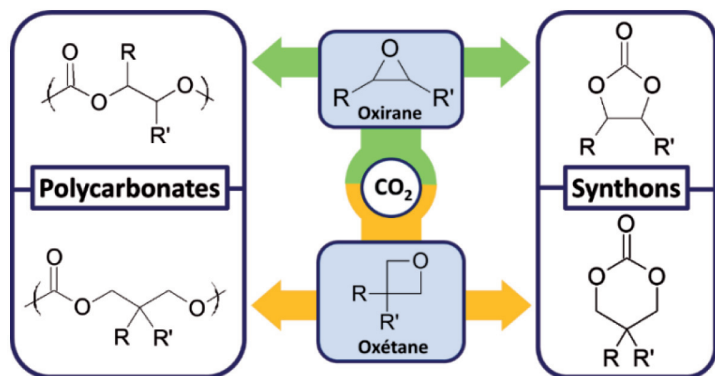


Figure 17 - Schéma général de la valorisation par catalyse organique du CO₂ sous forme de synthons moléculaires et de polycarbonates.

contrôlé) était possible en présence de bases organiques [42]. Comparativement à ces composés à cinq pièces, des monomères carbonatés à six pièces (hexa) ont été obtenus au départ de diols, de dérivés de D-mannose, thymidine, 2-déoxy-D-ribose, de dérivés glycosidiques et de CO₂ par utilisation d'une base organique de DBU.

En 2016, la première synthèse « verte » de chaînes polycarbonates a été rendue possible par copolymérisation anionique du CO₂ avec divers oxiranes, tels que les oxydes d'éthylène et de propylène [43]. Des polycarbonates (~ 43 000 g/mol) ont été préparés à partir de ces oxiranes (ou d'oxétanes) en présence d'un acide de Lewis de triéthylborane et la coactivation du CO₂ par des bases organiques issues de phosphazène. En 2017, des oligocarbonates (M_n ~ 2 000 g/mol) furent alors préparés par utilisation d'un système binaire organique composé d'iodure de tétrabutylammonium et de 1,3-bis-(2-hydroxyhexafluoroisopropyl)benzène (24 h de réaction, 130 °C, pCO₂ = 10 MPa) [44].

Sur la base de ces travaux précurseurs et du principe de synergie coopérative, d'autres systèmes catalytiques organiques ont été élaborés [45].

Les matériaux biosourcés : une recherche à soutenir et dynamiser

Dans le panel des solutions d'utilisations de ressources renouvelables (végétales, déchets organiques et dioxyde de carbone), la synthèse de nouveaux monomères et de matériaux biosourcés pourrait résulter d'une approche synergique avec un rôle bien spécifique de la catalyse organique. Si les attentes en termes de nouveaux matériaux polymères ayant un moindre impact sur l'environnement sont grandes, nos recherches ont cependant mis en évidence deux constats intrinsèquement liés.

D'une part, nos travaux montrent qu'il est possible de concevoir et de préparer de nouveaux matériaux biosourcés et que des réalisations industrielles se mettent en place, en particulier ces dernières années. Cependant, cette émergence sur le marché est lente et ces matériaux biosourcés ne représentent à ce jour que quelques pourcents du marché mondial. Il nous apparaît ainsi capital que les pouvoirs publics démontrent une volonté de légiférer utilement dans ce domaine.

D'autre part, force est de constater un manque d'investigation et de financements de la recherche fondamentale dans les domaines de la valorisation de ressources renouvelables et recyclées, en particulier en direction des nouveaux matériaux biosourcés (incluant la conception de monomères

correspondants). Nous estimons ainsi important de capitaliser les efforts de recherche sur des questions techniques d'ambition telles que l'identification des verrous scientifiques et le développement de voies de conversion plus efficaces, transposables à une échelle industrielle et compétitives par rapport aux conversions dites « pétrosourcées ».

Compte tenu des multiples enjeux sociétaux, environnementaux et économiques attendus dans le domaine de l'utilisation des ressources renouvelables – et des nouveaux matériaux biosourcés en particulier –, une volonté plus marquée des pouvoirs publics pour légiférer, dynamiser la recherche dans le domaine et favoriser les transferts d'échelle nous paraît indispensable.

La liste détaillée des références (avec leurs titres et doi) est donnée dans l'annexe téléchargeable librement sur le site www.lactualitechimique.org à partir de la page liée à cet article.

[1] Les aspects mécanistiques ne seront pas abordés ici. Le lecteur est invité à consulter les références mentionnées afin d'approfondir certains concepts plus « fondamentaux ».

[2] L. Costes *et al.*, *Eur. Polym. J.*, **2016**, *84*, p. 652-67.

[3] G. Bousfield, S. Morin, N. Jacquet, A. Richel, *C.R. Chim.*, **2018**, *21*, p. 897-906.

[4] S. Morin, L. Bockstal, N. Jacquet, A. Richel, *J. Mater. Sci.*, **2019**, *54*, p. 13314-21.

[5] B.M. Stadler, C. Wulf, T. Werner, S. Tin, J.G. de Vries, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, p. 8012-67.

[6] www.recherche.uliege.be/upload/docs/application/pdf/2020-02/lowcarbonfootprintmaterials.pdf

[7] T. Istasse, L. Bockstal, A. Richel, *ChemPlusChem*, **2018**, *83*, p. 1135-43.

[8] T. Istasse, A. Richel, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, p. 23720-42.

[9] F. Menegazzo, E. Ghedini, M. Signoretto, *Molecules*, **2018**, *23*, p. 2201-19.

[10] A.D.K. Deshan *et al.*, *Front. Chem.*, **2020**, *8*, p. 659-82.

[11] C. Megías-Sayago *et al.*, *Catal. Today*, **2019**, *333*, p. 169-75.

[12] www.futero.com (consulté le 15/11/2020).

[13] J. Park *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, *57*, p. 11955-62.

[14] F. Nederberg, E.F. Connor, M. Moller, T. Glauser, J.L. Hedrick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 2712-15.

[15] M.D. Ryan, R.M. Pearson, G.M. Miyake, *Organocatalyzed controlled radical polymerizations*, in *Organic Catalysis for Polymerisation*, A. Dove, H. Sardon, S. Naumann (eds), The Royal Society of Chemistry, **2019**, p. 584-606.

[16] D.A. Culkun *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 2627-30.

[17] E.F. Connor, G.W. Nyce, M. Myers, A. Mock, J.L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 914-15 ; A.P. Dove *et al.*, *Polymer*, **2006**, *47*, p. 4018-25.

[18] O. Coulembier, L. Mespouille, J.L. Hedrick, R.M. Waymouth, P. Dubois, *Macromolecules*, **2006**, *39*, p. 4001-08 ; G.W. Nyce *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 3046-56.

[19] J. Raynaud, W.N. Ottou, Y. Gnanou, D. Taton, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, p. 3203-05 ; J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou, D. Taton, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 3201-09.

[20] F. Nederberg *et al.*, *Biomacromolecules*, **2007**, *8*, p. 153-60.

[21] M. Rodriguez *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, p. 705-08 ; B.G.G. Lohmeijer *et al.*, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, p. 4683-86.

[22] A.P. Dove, *Metal-free catalysis in ring-opening polymerization*, in *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez (eds), Wiley-VCH, **2009**, p. 357-78.

[23] O. Coulembier *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 4719-21.

[24] O. Coulembier *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 4964-68 ; G.W. Nyce, S. Csihony, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, p. 4073-79 ; M. Fevre *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 6776-84.

[25] Y. Takashima, M. Osaki, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, p. 13588-89.

[26] A.P. Dove, R.C. Pratt, B.G.G. Lohmeijer, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 13798-99.

[27] R.C. Pratt *et al.*, *Macromolecules*, **2006**, *39*, p. 7863-71.

[28] S. Koeller *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 15088-89 ; S. Koeller *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, p. 4196-205 ; O. Coulembier *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 5170-73 ; A. Alba *et al.*, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **2010**, *48*, p. 959-65.

[29] D.J. Coady *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **2012**, *1*, p. 19-22.

[30] B.G.G. Lohmeijer *et al.*, *Macromolecules*, **2006**, *39*, p. 8574-83.

[31] O. Coulembier *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, **2011**, *96*, p. 739-44.

[32] B. Clément, B. Grignard, L. Koole, C. Jérôme, P. Lecomte, *Macromolecules*, **2012**, *45*, p. 4476-86.

[33] R.C. Pratt, B.G.G. Lohmeijer, D.A. Long, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 4556-57 ; L. Zhang *et al.*, *Macromolecules*, **2007**, *40*, p. 4154-58.

[34] M. Bouyahyi, M.P.F. Pepels, A. Heise, R. Duchateau, *Macromolecules*, **2012**, *45*, p. 3356-66.

[35] B. Orhan *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **2018**, *7*, p. 1413-19; M.S. Zaky, A.-L. Wirotius, O. Coulembier, G. Guichard, D. Taton, *Chem. Commun.*, **2021**, <https://doi.org/10.1039/DOCC08022E>.

[36] D. Bourissou, B. Martin-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, F. Lacombe, *Macromolecules*, **2005**, *38*, p. 9993-98.

[37] J. Chen *et al.*, *Polymer*, **2013**, *54*, p. 4177-82.

[38] J. Kadota *et al.*, *Macromolecules*, **2010**, *43*, p. 8874-79; D.J. Coady, K. Fukushima, H.W. Horn, J.E. Rice, J.L. Hedrick, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, p. 3105-07.

[39] D.M. Blow, J.J. Birktoft, B.S. Hartley, *Nature*, **1969**, *103*, p. 337-40.

[40] O. Coulembier, T. Josse, B. Guillemin, P. Gerbaux, P. Dubois, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 11695-97.

[41] O. Coulembier, S. Moins, V. Lemaire, R. Lazzaroni, P. Dubois, *J. CO₂ Util.*, **2015**, *10*, p. 7-11.

[42] S. Gennen, B. Grignard, T. Tassaing, C. Jérôme, C. Detrembleur, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 10394-98.

[43] D. Zhang, S.K. Boopathi, N. Hadjichristidis, Y. Gnanou, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 11117-20.

[44] M. Alves *et al.*, *ChemSusChem*, **2016**, *9*, p. 1-12.

[45] J. Huang, J. De Winter, A.P. Dove, O. Coulembier, *Green Chem.*, **2019**, *21*, p. 472-77; J. Huang *et al.*, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, p. 5399-404.

Aurore RICHEL,

Professeur à l'Université de Liège, Laboratoire de Biomasse et Technologies Vertes.

Olivier COULEMBIER,

Maître de Recherche du F.R.S.-FNRS, Université de Mons, Service des Matériaux Polymères et Composites.

Courriels : a.richel@uliege.be ; olivier.coulembier@umons.ac.be



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les *Bup* de 1907 à ce jour
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
avec impression papier trimestrielle



Consultation du *Bup* en ligne
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2015
- ◆ Pour les abonnés : 2016 → 2020



Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo

Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège

Actualités
Journée collège UdPPC...

Espace Lycée

Programmes 2019-2021
Réforme baccalauréat 2021...

Documents thématiques

Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr

Compléments à l'article « « Biosourcing » et catalyse organique : deux options d'investissement synergiques à soutenir pour le développement de matériaux polymères », A. Richel et O. Coulembier (*L'Act. Chim.*, 2021, 462, p. 25)

Références

- [1] Les aspects mécanistiques ne seront pas abordés ici. Le lecteur est invité à consulter les références mentionnées afin d'approfondir certains concepts plus « fondamentaux ».
- [2] L. Costes *et al.*, Phosphorus and nitrogen derivatization as efficient route for improvement of lignin flame retardant action in PLA, *Eur. Polym. J.*, **2016**, 84, p. 652-67, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.003>.
- [3] G. Bousfield, S. Morin, N. Jacquet, A. Richel, Extraction and refinement of agricultural plant fibers for composites manufacturing, *C.R. Chim.*, **2018**, 21, p. 897-906, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.07.001>.
- [4] S. Morin, L. Bockstal, N. Jacquet, A. Richel, One-step enzymatic grafting of ferulic acid with cellulose to enhance matrices-fibres compatibility in bio-composites, *J. Mater. Sci.*, **2019**, 54, p. 13314-21, <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03832-x>.
- [5] B.M. Stadler, C. Wulf, T. Werner, S. Tin, J.G. de Vries, Catalytic approaches to monomers for polymers based on renewables, *ACS Catal.*, **2019**, 9, p. 8012-67, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01665>.
- [6] www.recherche.uliege.be/upload/docs/application/pdf/2020-02/lowcarbonfootprintmaterials.pdf
- [7] T. Istasse, L. Bockstal, A. Richel, Production of 5-hydroxymethylfurfural from D-fructose in low-transition-temperature mixtures enhanced by chloride anions and low amounts of organic acids, *ChemPlusChem*, **2018**, 83, p. 1135-43, <https://doi.org/10.1002/cplu.201800416>.
- [8] T. Istasse, A. Richel, Mechanistic aspects of saccharide dehydration to furan derivatives for reaction media design, *RSC Adv.*, **2020**, 10, p. 23720-42, <https://doi.org/10.1039/D0RA03892J>.
- [9] F. Menegazzo, E. Ghedini, M. Signoreto, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) production from real biomasses, *Molecules*, **2018**, 23, p. 2201-19, <https://doi.org/10.3390/molecules23092201>.
- [10] A.D.K. Deshan *et al.*, Heterogeneous catalytic conversion of sugars into 2,5-furandicarboxylic acid, *Front. Chem.*, **2020**, 8, p. 659-82, <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00659>.
- [11] C. Megías-Sayago *et al.*, Au/Al₂O₃: efficient catalyst for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to 2,5-furandicarboxylic acid, *Catal. Today*, **2019**, 333, p. 169-75, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.024>.
- [12] www.futerra.com (consulté le 15/11/20).
- [13] J. Park *et al.*, Design of a novel process for continuous lactide synthesis from lactic acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57, p. 11955-62, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02419>.
- [14] F. Nederberg, E.F. Connor, M. Moller, T. Glauser, J.L. Hedrick, New paradigms for organic catalysts: the first organocatalytic living polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, p. 2712-15, [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2712::AID-ANIE2712>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2712::AID-ANIE2712>3.0.CO;2-Z).
- [15] M.D. Ryan, R.M. Pearson, G.M. Miyake, Organocatalyzed controlled radical polymerizations, in *Organic Catalysis for Polymerisation*, A. Dove, H. Sardon, S. Naumann (eds), The Royal Society of Chemistry, **2019**, p. 584-606.
- [16] D.A. Culkun *et al.*, Zwitterionic polymerization of lactide to cyclic poly(lactide) by using N-heterocyclic carbene organocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 2627-30, <https://doi.org/10.1002/anie.200604740>.
- [17] E.F. Connor, G.W. Nyce, M. Myers, A. Mock, J.L. Hedrick, First example of N-heterocyclic carbenes as catalysts for living polymerization: organocatalytic ring-opening polymerization of cyclic esters, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 914-15, <https://doi.org/10.1021/ja0173324>; A.P. Dove *et al.*, N-Heterocyclic carbenes: effective organic catalysts for living polymerization, *Polymer*, **2006**, 47, p. 4018-25, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.037>.
- [18] O. Coulembier, L. Mespouille, J.L. Hedrick, R.M. Waymouth, P. Dubois, Metal-free catalyzed ring-opening polymerization of β -lactones: synthesis of amphiphilic triblock copolymers based on poly(dimethylmalic acid), *Macromolecules*, **2006**, 39, p. 4001-08, <https://doi.org/10.1021/ma060552n>; G.W. Nyce *et al.*, In situ generation of carbenes: a general and versatile platform for organocatalytic living polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 3046-56, <https://doi.org/10.1021/ja021084+>.
- [19] J. Raynaud, W.N. Ottou, Y. Gnanou, D. Taton, Metal-free and solvent-free access to α,ω -heterodifunctionalized poly(propylene oxide)s by N-heterocyclic carbene-induced ring opening polymerization, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, p. 3203-05, <https://doi.org/10.1039/B925415C>; J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou, D. Taton, N-heterocyclic carbene-induced zwitterionic ring-opening polymerization of ethylene oxide and direct synthesis of α,ω -difunctional poly(ethylene oxide)-*b*-poly(ϵ -caprolactone) block copolymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 3201-09, <https://doi.org/10.1021/ja809246f>.
- [20] F. Nederberg *et al.*, Organocatalytic ring opening polymerization of trimethylene carbonate, *Biomacromolecules*, **2007**, 8, p. 153-60, <https://doi.org/10.1021/bm060795n>.
- [21] M. Rodrigez *et al.*, Catalytic activity of N-heterocyclic carbenes in ring opening polymerization of cyclic siloxanes, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, p. 705-08, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2006.10.006>; B.G.G. Lohmeijer *et al.*, Organocatalytic living ring-opening polymerization of cyclic carbosiloxanes, *Org. Lett.*, **2006**, 8, p. 4683-86, <https://doi.org/10.1021/ol0614166>.
- [22] A.P. Dove, Metal-free catalysis in ring-opening polymerization, in *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez (eds), Wiley-VCH, **2009**, p. 357-78.
- [23] O. Coulembier *et al.*, A distinctive organocatalytic approach to complex macromolecular architectures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 4719-21, <https://doi.org/10.1002/anie.200700522>.
- [24] O. Coulembier *et al.*, Latent thermally activated organic catalysts for the on-demand living polymerization of lactide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p. 4964-68, <https://doi.org/10.1002/anie.200500723>; G.W. Nyce, S. Csihony, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, A general and versatile approach to thermally generated N-heterocyclic carbenes, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, p. 4073-79, <https://doi.org/10.1002/chem.200400196>; M. Fevre *et al.*, Imidazol(in)ium hydrogen carbonates as a genuine source of N-heterocyclic carbenes (NHCs): applications to the facile preparation of NHC metal complexes and to NHC-organocatalyzed molecular and macromolecular syntheses, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 6776-84, <https://doi.org/10.1021/ja3005804>.
- [25] Y. Takashima, M. Osaki, A. Harada, Cyclodextrin-initiated polymerization of cyclic esters in bulk: formation of polyester-tethered cyclodextrins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 13588-89, <https://doi.org/10.1021/ja047171e>.
- [26] A.P. Dove, R.C. Pratt, B.G.G. Lohmeijer, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, Thiourea-based bifunctional organocatalysis: supramolecular recognition for living polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 13798-99, <https://doi.org/10.1021/ja0543346>.
- [27] R.C. Pratt *et al.*, Exploration, optimization, and application of supramolecular thiourea-amine catalysts for the synthesis of lactide (co)polymers, *Macromolecules*, **2006**, 39, p. 7863-71, <https://doi.org/10.1021/ma061607o>.
- [28] S. Koeller *et al.*, Ring-opening polymerization of L-lactide efficiently triggered by an amido-indole: X-ray structure of a complex between L-lactide and the hydrogen-bonding organocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, p. 15088-89, <https://doi.org/10.1021/ja906119t>; S. Koeller *et al.*, (Thio)amidoindoles and (thio)amidobenzimidazoles: an investigation of their hydrogen-bonding and organocatalytic properties in the ring-opening polymerization of lactide, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, p. 4196-205, <https://doi.org/10.1002/chem.200902912>; O. Coulembier *et al.*, Hydrogen-bonding catalysts based on fluorinated alcohol derivatives for living polymerization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, p. 5170-73, <https://doi.org/10.1002/anie.200901006>; A. Alba *et al.*, Controlled ring-opening polymerization of lactide by bis-sulfonamide/amine associations: cooperative hydrogen-bonding catalysis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48, p. 959-65, <https://doi.org/10.1002/pola.23852>.
- [29] D.J. Coady *et al.*, Catalyst chelation effects in organocatalyzed ring-opening polymerization of lactide, *ACS Macro Lett.*, **2012**, 1, p. 19-22, <https://doi.org/10.1021/mz2000048>.
- [30] B.G.G. Lohmeijer *et al.*, Guanidine and amidine organocatalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters, *Macromolecules*, **2006**, 39, p. 8574-83, <https://doi.org/10.1021/ma0619381>.
- [31] O. Coulembier *et al.*, Thermal degradation of poly(L-lactide): accelerating effect of residual DBU derivatives, *Polym. Degrad. Stab.*, **2011**, 96, p. 739-44, <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2011.02.014>.
- [32] B. Clément, B. Grignard, L. Koole, C. Jérôme, P. Lecomte, Metal-free strategies for the synthesis of functional and well-defined polyphosphoesters, *Macromolecules*, **2012**, 45, p. 4476-86, <https://doi.org/10.1021/ma3004339>.

- [33] R.C. Pratt, B.G.G. Lohmeier, D.A. Long, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, Triazabicyclodecene: a simple bifunctional organocatalyst for the acyl transfer and ring-opening polymerization of cyclic esters, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, p. 4556-57, <https://doi.org/10.1021/ja060662+>; L. Zhang, F. Nederberg, R.C. Pratt, R.M. Waymouth, J.L. Hedrick, C.G. Wade, Phosphazene bases: a new category of organocatalysts for the living ring-opening polymerization of cyclic esters, *Macromolecules*, **2007**, *40*, p. 4154-58, <https://doi.org/10.1021/ma070316s>.
- [34] M. Bouyahyi, M.P.F. Pepels, A. Heise, R. Duchateau, ω -pentadecalactone polymerization and ω -pentadecalactone/ ϵ -caprolactone copolymerization reactions using organic catalysts, *Macromolecules*, **2012**, *45*, p. 3356-66, <https://doi.org/10.1021/ma3001675>.
- [35] B. Orhan *et al.*, Isoselective ring-opening polymerization of rac-lactide from chiral Takemoto's organocatalysts: elucidation of stereocontrol, *ACS Macro Lett.*, **2018**, *7*, p. 1413-19, <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00852>; M.S. Zaky, A.-L. Wirocius, O. Coulembier, G. Guichard, D. Taton, A chiral thiourea and a phosphazene for fast and stereoselective organocatalytic ring-opening polymerization of racemic lactide, *Chem. Commun.*, **2021**, <https://doi.org/10.1039/D0CC08022E>.
- [36] D. Bourissou, B. Martin-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, F. Lacombe, Controlled cationic polymerization of lactide, *Macromolecules*, **2005**, *38*, p. 9993-98, <https://doi.org/10.1021/ma051646k>.
- [37] J. Chen *et al.*, Phosphoramidic acid catalyzed controlled/living ring-opening polymerization of trimethylenecarbonate, *Polymer*, **2013**, *54*, p. 4177-82, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.05.069>.
- [38] J. Kadota *et al.*, Ring-opening polymerization of L-lactide catalyzed by an organocatalytic system combining acidic and basic sites, *Macromolecules*, **2010**, *43*, p. 8874-79, <https://doi.org/10.1021/ma101688d>; D.J. Coady, K. Fukushima, H.W. Horn, J.E. Rice, J.L. Hedrick, Catalytic insights into acid/base conjugates: highly selective bifunctional catalysts for the ring-opening polymerization of lactide, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, p. 3105-07, <https://doi.org/10.1039/C0CC03987J>.
- [39] D.M. Blow, J.J. Birktoft, B.S. Hartley, Role of a buried acid group in the mechanism of action of chymotrypsin, *Nature*, **1969**, *103*, p. 337-40, <https://doi.org/10.1038/221337a0>.
- [40] O. Coulembier, T. Josse, B. Guillermin, P. Gerbaux, P. Dubois, Imidazole-based organocatalyst designed for bulk polymerization of lactide isomers: inspiration from Nature, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, p. 11695-97, <https://doi.org/10.1039/C2CC37061A>.
- [41] O. Coulembier, S. Moins, V. Lemaire, R. Lazzaroni, P. Dubois, Efficiency of DBU/iodine cooperative dual catalysis for the solvent-free synthesis of five-membered cyclic carbonates under atmospheric CO₂ pressure, *J. CO₂ Util.*, **2015**, *10*, p. 7-11, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.02.002>.
- [42] S. Gennen, B. Grignard, T. Tassaing, C. Jérôme, C. Detrembleur, CO₂-sourced α -alkylidene cyclic carbonates: a step forward in the quest for functional regioregular poly(urethane)s and poly(carbonate)s, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, p. 10394-98, <https://doi.org/10.1002/anie.201704467>.
- [43] D. Zhang, S.K. Boopathi, N. Hadjichristidis, Y. Gnanou, X. Feng, Metal-free alternating copolymerization of CO₂ with epoxides: fulfilling "green" synthesis and activity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 11117-20, <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06679>.
- [44] M. Alves *et al.*, Organocatalytic coupling of CO₂ with oxetane, *ChemSusChem*, **2016**, *9*, p. 1-12, <https://doi.org/10.1002/cssc.201601185>.
- [45] J. Huang, J. De Winter, A.P. Dove, O. Coulembier, Metal-free synthesis of poly(trimethylene carbonate) by efficient valorization of carbon dioxide, *Green Chem.*, **2019**, *21*, p. 472-77, <https://doi.org/10.1039/C8GC03607A>; J. Huang *et al.*, Selective organocatalytic preparation of trimethylene carbonate from oxetane and carbon dioxide, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, p. 5399-404, <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00689>.