

Chimie de la biomasse

Philippe Zinck (coord.), Jean-Marie Aubry, Rémi Beaulieu, Fanny Bonnet, Thierry Delaunay, Franck Dumeignil, Cédric Epoune Lingome, Audrey Favrelle, Régis Gauvin, Frédéric Hapiot, Nicolas Jacquiel, José Kovensky, Raphaël Lebeuf, Christophe Len, Éric Monflier, Véronique Nardello-Rataj, Jesus F. Ontiveros, Sébastien Paul, René Saint-Loup, Mathieu Sauthier, Isabelle Suisse, Marc Visseaux, Anne Wadouachi et Patrice Woisel

La chimie du végétal constitue un enjeu majeur pour la société actuelle, tant au niveau du remplacement des ressources fossiles que du développement de nouveaux produits innovants et plus performants. C'est une thématique importante en région Hauts-de-France, tant en termes de formation que de recherche et d'industrie.

En témoigne la présence de grands industriels du secteur, comme les sociétés Roquette Frères, Sofiprotéol ou encore Tereos. La recherche académique n'est pas en reste, avec des laboratoires dont l'activité est solidement ancrée et reconnue dans le domaine, comme l'attestent la diversité et le nombre des articles proposés ci-après. Des liens très étroits existent entre ces deux secteurs, par le biais notamment des instituts pour la transition énergétique IFMAS (Institut Français des Matériaux Agro-Sourcés, Villeneuve d'Ascq) et PIVERT (Picardie Innovations Végétales, Enseignements

et Recherche Technologique, Compiègne), dans les domaines respectivement de la chimie de l'amidon et de l'oléochimie, mais également des pôles de compétitivité comme IAR (Industries et Agroressources, Laon) ou Matikem (Villeneuve d'Ascq). Les formations enfin, avec des licences professionnelles (Bioindustries, Biotechnologies, Bioaffinerie du végétal à vocation non alimentaire à l'Université de Picardie Jules Verne (UPJV) ; Procédés en chimie et développement durable de l'Université de Lille 1), des masters (master mention Écosystèmes, agrosystèmes et développement durable, spécialité Productions végétales et industries agroalimentaires à l'UPJV ; master international Biorefinery à l'Université de Lille 1), ou encore l'option Chimie et procédés durables pour l'industrie à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Philippe Zinck

Synthèse de polyesters performants biosourcés à partir de monomères verts

Thierry Delaunay, Nicolas Jacquiel, René Saint-Loup et Patrice Woisel

IFMAS (Institut Français des Matériaux Agro-Sourcés) est une société de R & D privée créée en 2012, experte dans les domaines de la chimie du végétal et des matériaux biosourcés. Ses activités de recherche sont organisées autour de trois programmes, s'inscrivant sur l'ensemble de la chaîne de valeur : l'optimisation des bioressources (P1), la synthèse de molécules (P2) et le développement de matériaux (P3). Plus particulièrement, le programme P2 s'intéresse aux transformations des plantes optimisées pour la chimie, afin de fabriquer des molécules biosourcées intéressant l'industrie chimique, et capables de se substituer aux produits pétrochimiques.

À titre d'exemple, le projet « Synthèse de polyesters performants biosourcés à partir de monomères verts » a pour objectif de développer des polyesters biosourcés biodégradables/compostables aux propriétés mécaniques améliorées à partir de 1,4-butanediol et différents diacides. L'utilisation

de diacides à longs blocs aliphatiques (6 à 18 carbones) permet d'augmenter les propriétés mécaniques, en conservant les propriétés de dégradation des polyesters aliphatiques tout en introduisant des monomères issus de la biomasse (augmentation du taux de biosourcé). Au niveau des homopolymères à base de 1,4-butanediol, on note un effet pair-impair du nombre de carbones sur les propriétés thermiques du polymère. Au niveau des copolyesters et en fonction des compositions, nous obtenons des matériaux avec des jeux de propriétés variées. Ce projet trouve pleinement sa place dans le contexte actuel dominé par la raréfaction des ressources fossiles et la nécessité de préserver notre environnement.

Les auteurs remercient Florence Delchambre (doctorante IFMAS/ADEME), Charlotte Duval (ingénieur IFMAS) et David Fournier (maître de conférences IUT de Biologie de Lille) qui ont permis au projet d'aboutir sur des résultats tangibles. Ce projet bénéficie d'une aide de l'État au titre du Programme d'Investissements d'Avenir (PIA) (ANR-10-IEED-0004-01).

(Glyco)chimie durable pour la protection de *Solanum tuberosum*

Rémi Beaulieu, Cédric Epoune Lingome, Anne Wadouachi et José Kovensky

L'activité de recherche du LG2A (Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources) se situe essentiellement dans la glycochimie : le développement de voies d'accès à des molécules d'intérêt issues de mono- et oligosaccharides par synthèse chimique ou par dépolymérisation

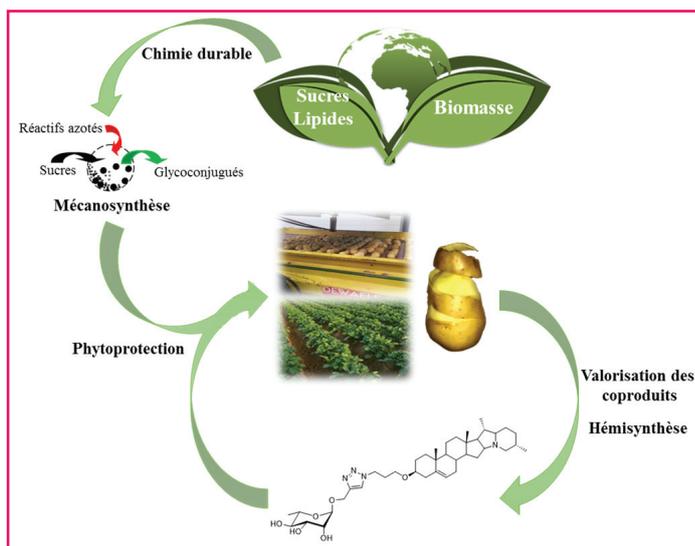
de polysaccharides suivie de fonctionnalisation. Un de nos principaux axes est la chimie pour le développement durable, où nous développons des méthodologies de synthèse innovantes à partir des agroressources. Le laboratoire est placé au nœud d'un réseau dense de relations avec des

organismes de recherche, des industries et des réseaux (ITE PIVERT, RS2E, EPNOE).

Dans le cadre d'une collaboration avec l'EURL SIPRE, filiale de R & D du Comité Nord Plants de Pommes de Terre initiée afin de répondre aux problématiques rencontrées par les producteurs, deux projets ont été entrepris pour valoriser des coproduits et proposer de nouvelles molécules capables de lutter contre les phytopathogènes impliqués dans les maladies de la pomme de terre. Cette thématique fait partie des objectifs de travaux de recherche de la SIPRE qui sont également centrés sur la création variétale, le biocontrôle et la décontamination des eaux.

Le projet STIDEPOM développe une chimie durable et écoresponsable avec la mécanosynthèse de glycosylamines et des glycamines en conditions sans solvant [1-2]. Cette technologie de synthèse s'est avérée très efficace pour accéder aux molécules ciblées avec de très bons rendements et des temps de réaction plus courts comparativement aux conditions en milieu solvant. De plus, le criblage de ces molécules sur les phytopathogènes a révélé des propriétés biologiques intéressantes.

Le projet BIOPOM-GA a pour but de développer de nouvelles valorisations des coproduits issus de la transformation industrielle de la pomme de terre. Actuellement, cette ressource est peu exploitée et se limite à quelques valorisations à faible valeur ajoutée (alimentation animale, méthanisation par exemple). Ces coproduits contiennent des composés d'intérêt comme les glycoalcaloïdes (métabolites secondaires impliqués dans la défense de la plante). Ce projet vise à extraire les glycoalcaloïdes et, par l'apport de la synthèse organique, à développer l'hémisynthèse de nouveaux composés ayant de potentielles activités phytopharmaceutiques (insecticides, fongicides, etc.) ou encore pharmaceutiques.



Stratégies développées en collaboration LG2A - SIPRE pour la phyto-protection des cultures de pommes de terre.

Les premiers résultats obtenus ont démontré une activité aphicide* accrue sur *Macrosiphum euphorbiae*, un pathogène des cultures de pomme de terre [3].

Les auteurs remercient Gwladys Pourceau, Éric Grand et Virginie Gobert pour leur grande implication dans ces projets.

* Qui détruit les pucerons.

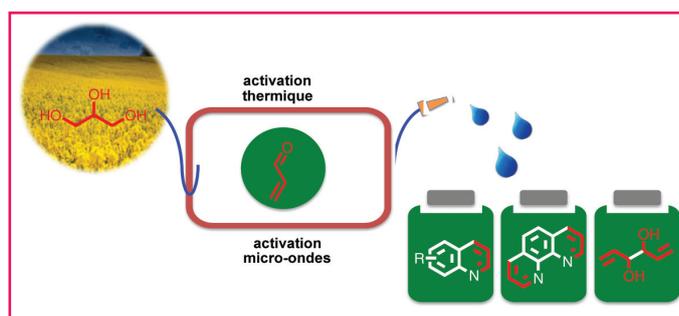
- [1] Epoune Lingome C., Wadouachi A., Beury A., Pourceau G., Gobert-Deveaux V., Brevet FR 3006314, WO 2014195828, 2014.
- [2] Epoune Lingome C., Pourceau G., Gobert-Deveaux V., Wadouachi A., Efficient synthesis of glycosylamines in solventless conditions promoted by mechanical milling, *RSC Advances*, 2014, 4, p. 36350.
- [3] Beaulieu R., Kovensky J., Grand E., Stasik I., Attoumbré J., Gobert-Deveaux V., Brevet FR 3008699, WO 2015008007, 2015.

L'acroléine biosourcée issue du glycérol comme molécule plateforme

Christophe Len

L'acroléine (prop-2-enal), molécule toxique, est un composé chimique utilisé comme intermédiaire de synthèse dans l'industrie pour la fabrication de matières plastiques, de parfum... Elle est produite essentiellement à partir de ressources fossiles. Néanmoins, la synthèse d'acroléine biosourcée par double déshydratation du glycérol est possible ; elle est effectuée principalement en phase gazeuse. Des travaux récents ont montré la production d'acroléine à partir du glycérol en phase liquide en conditions critiques de type eau sub- ou supercritique [1].

Au regard de la toxicité de l'acroléine, une stratégie durable a été développée à partir du glycérol sans isolation de l'acroléine pour la préparation de molécules cibles d'intérêt industriel de type quinoléines, phénanthroléines, divinylglycol. Ces molécules cibles sont produites en employant plusieurs principes de la chimie verte comme l'utilisation de matière renouvelable, l'économie d'atomes, la suppression ou réduction de produits auxiliaires, la réduction du nombre et de la quantité de produits dérivés, la catalyse homogène et hétérogène, la réduction du nombre d'étapes... Dans cette optique, un accent a été particulièrement porté sur le développement de synthèse « one-pot multi-steps » par l'utilisa-



Production de molécules d'intérêt à partir du glycérol via l'acroléine en flux continu.

tion de différentes techniques alternatives comme l'eau sub- et supercritique, l'activation micro-onde, le flux continu, techniques utilisées seules ou couplées. Cette stratégie a permis la production des molécules cibles avec des rendements voisins ou supérieurs à ceux obtenus de façon conventionnelle.

- [1] Saggadi H., Luat D., Thiebault N., Polaert I., Estel L., Len C., Quinoline and phenanthroline preparation starting from glycerol via improved microwave-assisted modified Skraup reaction, *RSC Adv.*, 2014, 4, p. 21456.

Roquette, « Améliorer le bien-être en offrant le meilleur de la nature »

Groupe familial mondial au service de ses clients, Roquette est un leader des ingrédients alimentaires de spécialité, des excipients pharmaceutiques et de principes actifs pour le marché des injectables et de la dialyse. Les produits et solutions qu'il développe offrent des bénéfices santé, nutritionnels et technologiques reconnus, à destination des marchés de la pharmacie, de la nutrition, de l'alimentation et d'autres secteurs industriels. Roquette valorise des matières premières végétales telles que le maïs, le blé, la pomme de terre et le pois. Le groupe connaît, depuis plus de 80 ans, une croissance portée par l'innovation, la passion du métier et la volonté d'entreprendre.

Présent dans plus de cent pays, le groupe réalise un chiffre d'affaires de 3,3 milliards d'euros et emploie actuellement 8 000 personnes dans le monde. En termes d'innovation, Roquette entretient une dynamique forte qui s'appuie sur ses propres équipes de R & D, mais également sur de nombreuses collaborations avec des laboratoires académiques ou privés dans le monde entier.

Roquette propose depuis plusieurs années une molécule aux fonctionnalités remarquables : l'isosorbide, qui est très intéressante pour de nombreux marchés très exigeants comme ceux des matériaux de haute performance ou de la pharmacie.

Dans l'industrie pharmaceutique, l'isosorbide est notamment reconnu comme principe actif pour le traitement de la maladie de Menière. Cette molécule sert également de matière première pour la synthèse du dinitrate d'isosorbide, dérivé utilisé notamment comme vasodilatateur, seul ou en association, pour traiter différentes pathologies comme l'insuffisance cardiaque, l'angine de poitrine, l'œdème aigu du poumon ou le spasme coronarien. Le dinitrate d'isosorbide fait partie de la liste des médicaments essentiels de l'Organisation Mondiale de la Santé. Roquette a également mis récemment en avant un nouveau dérivé d'isosorbide permettant une solubilisation optimale de molécules faiblement solubles.

En parallèle au secteur pharmaceutique, les applications industrielles de haute performance bénéficient également

des caractéristiques exceptionnelles de l'isosorbide, grâce à une gamme de très haute pureté développée et commercialisée par Roquette sous la marque POLYSORB®. Ainsi, Mitsubishi Chemical Corporation développe à partir de POLYSORB® isosorbide sa gamme DURABIO™ de résines biopolycarbonates dont les propriétés remarquables sont valorisées dans de nombreuses applications. En 2015, c'est une première mondiale : un grade de DURABIO™ est utilisé dans la fabrication d'un écran de smartphone (voir figure). Plus récemment, ce même polymère a été intégré, sur le marché européen, dans des pièces intérieures d'automobiles comme les compte-tours. Au-delà de l'innovation technologique en termes de transparence, résistance aux UV, aux chocs, à la chaleur et aux griffures, ces thermoplastiques produits à partir de POLYSORB® isosorbide s'inscrivent dans une démarche de développement durable, en proposant des solutions issues de ressources renouvelables.



La nouvelle unité industrielle de POLYSORB® isosorbide, construite sur le site de Lestrem (Pas-de-Calais) et inaugurée en 2015, constitue une avancée majeure dans le développement de ce marché de pointe.

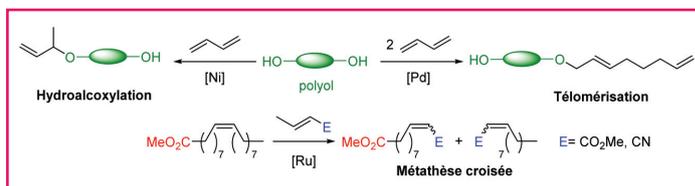
• Contact : Stéphanie Delobelle (stephanie.delobelle@roquette.com).

Catalyse homogène pour la valorisation de la biomasse

Isabelle Suisse, Mathieu Sauthier et Régis Gauvin

L'équipe CASECO (CAtalyse et Synthèse Éco-COmpatible) a développé depuis de nombreuses années des thématiques de synthèse organique et catalyse homogène dans le but d'accéder à des molécules d'intérêt en chimie fine. Les transformations chimiques développées au laboratoire sont très diverses et intègrent des réactifs qui peuvent être gazeux. L'utilisation de catalyseurs homogènes permet que ces réactions soient conduites dans des conditions douces de température et de pression qui sont particulièrement bien adaptées lorsque l'on s'intéresse à la transformation de molécules issues de la biomasse (polyols, acides gras) possédant une très haute fonctionnalité.

Dans ce domaine, l'équipe a mis à profit son expertise en catalyse homogène dans le cadre de la fonctionnalisation de polyols en travaillant notamment sur la synthèse d'éthers de polyols. L'utilisation de catalyseurs à base de palladium et de nickel permet ainsi de synthétiser de manière complémen-



Exemples de réactions catalytiques en phase homogène pour la transformation de polyols et acides gras.

taire des éthers insaturés en C4 et C8 selon les réactions dites d'hydroalcoxylation et de télorémisation du butadiène [1].

D'autre part, dans le cadre du projet européen Eurobioref, nous avons étudié la conversion de bioressources oléagineuses par métathèse des oléfines. Ainsi, en jouant sur la combinaison ester gras insaturé/oléfine fonctionnalisée, nous avons amélioré la productivité et la sélectivité de systèmes

catalytiques pour la synthèse de précurseurs de monomères pour la production de polyesters et polyamides [2].

[1] Bigot S., Ibn El Alami M.S., Mifleur A., Castanet Y., Suisse I., Mortreux A., Sauthier M., Nickel-catalysed hydroalkoxylation reaction of 1,3-butadiene: ligand controlled selectivity for the efficient and atom-economical synthesis of alkylbutenyl ethers, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, p. 9785 ; Mifleur A., Ledru H., Lopes A., Suisse I., Mortreux A., Sauthier M., Synthesis of short-chain alkenyl ethers from primary and biosourced alcohols via the nickel-catalyzed

hydroalkoxylation reaction of butadiene and derivatives, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, *358*, p. 110.

[2] Vignon P., Vancompernelle T., Couturier J.-L., Dubois J.-L., Mortreux A., Gauvin R.M., Cross-metathesis of fatty acid derivatives: a step further toward improved reactivity, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, p. 1143 ; Vancompernelle T., Vignon P., Trivelli X., Mortreux A., Gauvin R.M., Improved reactivity in the conversion of nitrile-functionalized olefins by metathesis, *Catal. Commun.*, **2016**, *77*, p. 75.

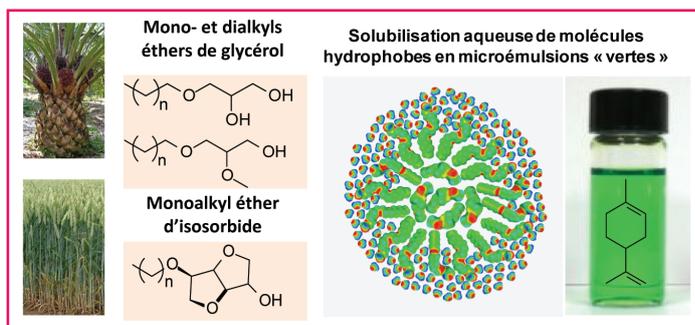
Solvo-surfactifs agrosourcés : une éco-alternative aux éthers de glycol

Jean-Marie Aubry, Raphaël Lebeuf, Jesus F. Ontiveros et Véronique Nardello-Rataj

Les solvo-surfactifs, ou solvants amphiphiles, possèdent à la fois les propriétés des solvants (volatilité et solubilisation de composés organiques) et des tensioactifs (activité de surface, auto-association dans l'eau, co-micellisation, etc.) [1]. Plus connus sous le terme d'hydrotropes (qui inclut également des sels organiques de faible poids moléculaire), ils sont couramment introduits dans les formulations de revêtements, de dégraissants, d'encre, de détergents, de décapants... Les plus largement utilisés sont les éthers de glycol. Cependant, certains d'entre eux sont désormais classés pour leurs effets reprotoxiques, ce qui a entraîné leur interdiction [2].

Dans ce contexte, l'équipe CİSCO (Colloïdes Catalyse Oxydation) développe depuis plusieurs années de nouvelles familles de solvo-surfactifs agrosourcés. Il s'agit par exemple d'éthers de glycérol et d'isorbide à chaîne courte dont nous étudions les propriétés physicochimiques et applicatives [3-6]. Récemment, une nouvelle technologie, basée sur une synergie remarquable entre solvo-surfactifs et tensioactifs, a été brevetée [7]. Elle permet la solubilisation de molécules hydrophobes (parfums, huiles essentielles, actifs cosmétiques, pharmaceutiques...) dans des systèmes de microémulsions, volatils, transparents, fluides, stables en température, non visqueux, biocompatibles et non toxiques.

[1] Lunkenheimer K., Kunz W., Dowanol DPnB in water as an example of a solvo-surfactant system, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **2004**, *126*, p. 14.



Structures chimiques de solvo-surfactifs agrosourcés dérivés du glycérol et de l'isorbide. À droite : système de microémulsion à base de solvo-surfactif permettant la solubilisation dans l'eau de 10 % de limonène.

- [2] INERIS, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, **2015**, <http://www.ineris.fr/substances/fr/>
- [3] Queste S. *et al.*, Short chain glycerol 1-monoethers: new class of solvo-surfactants, *Green Chem.*, **2006**, *8*, p. 822.
- [4] Durand M. *et al.*, Solubilizing and hydrotropic properties of isosorbide monoalkyl and dimethylethers, *J. Surf. Deterg.*, **2009**, *12*, p. 371.
- [5] Lavergne A. *et al.*, Volatile short-chain amphiphiles derived from isosorbide: esters vs. ethers, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, p. 5997.
- [6] Moity L. *et al.*, Hydrotropic properties of alkyl and aryl glycerol monoethers, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, *117*, p. 9262.
- [7] Microémulsions aqueuses volatiles de parfums et d'huiles essentielles basées sur l'utilisation de solvo-surfactifs, Brevet Fr 12/03187, V. Nardello-Rataj, J.-M. Aubry, Université Lille 1, **2013**.

Procédés catalytiques de valorisation du glycérol : un enjeu pour la filière biodiesel

Sébastien Paul et Franck Dumeignil

Ces dix dernières années, l'équipe VALBIO de l'UCCS s'est fortement investie dans le développement de procédés catalytiques pour la valorisation du glycérol issu de la filière biodiesel. En effet, pour chaque tonne de biodiesel produite, 100 kg de glycérol sont également obtenus. Ainsi, la valorisation de ce triol permettrait de renforcer l'économie de la filière.

Les chercheurs de VALBIO ont donc développé des catalyseurs solides (mais aussi parfois des réacteurs innovants) pour mener : l'oxydation du glycérol en molécules à haute valeur ajoutée, la déshydratation du glycérol en acroléine, l'ammoxydation du glycérol en acrylonitrile [1], ou encore son reformage pour produire du gaz de synthèse [2]. Des voies plus originales de valorisation ont également été recherchées, comme par exemple l'amination du glycérol sur catalyseurs hétéropolyanioniques [3].

Dans tous ces projets, une attention particulière a été portée à la maîtrise de la synthèse des catalyseurs solides mis en jeu. Leur caractérisation détaillée a permis de mieux comprendre leurs modes de fonctionnement et de mettre en évidence les relations entre les propriétés physico-chimiques des catalyseurs et leurs performances sous flux réactionnel.

Les outils de criblage catalytiques haut débit de la plateforme REALCAT (Equipex financé dans le cadre du PIA, voir p. 45) ont permis, pour quelques exemples, d'accélérer de manière très significative l'obtention des résultats.

Enfin, pour le cas particulier de la déshydratation du glycérol en acroléine, un procédé basé sur un lit fluidisé à deux zones a été développé afin d'assurer la régénération du catalyseur coké dans le réacteur même où se déroule la réaction [4]. Cette approche originale chimie/catalyse/procédé associée à l'utilisation d'outils de criblage haut débit est une spécificité de l'équipe VALBIO de l'UCCS.

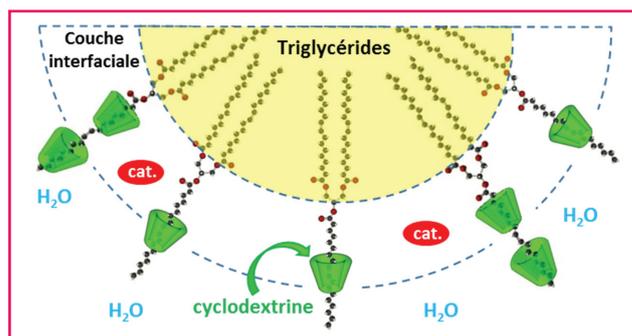
- [1] Liebig C., Paul S., Katryniok B., Guillon C., Couturier J.-L., Dubois J.-L., Dumeignil F., Hoelderich W.F., Glycerol conversion to acrylonitrile by consecutive dehydration over WO_3/TiO_2 and ammoxidation over Sb-(Fe,V)-O, *Appl. Catal. B: Env.*, **2012**, *132-133*, p. 170.
- [2] El Doukkali M., Iriondo A., Cambra J.-F., Gandarias I., Jalowiecki-Duhamel L., Dumeignil F., Arias P.L., Deactivation study of the Pt and/or Ni-based $\gamma-Al_2O_3$ catalysts used in the aqueous phase reforming of glycerol for H_2 production, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2014**, *472*, p. 80.
- [3] Safarimamin M., Paul S., Moonen K., Ulrichs D., Dumeignil F., Katryniok B., Novel direct amination of glycerol over heteropolyacid-based catalysts, *Catal. Sc. & Tech.*, **2016**, *6*, p. 2129.
- [4] Paul S., Bellière-Baca V., Fatah N., Pariente S., Procédé d'obtention d'acroléine par déshydratation catalytique de glycérol ou de glycérine, Brevet WO 2012 056166, **2011**.

Fonctionnalisation des triglycérides et de leurs dérivés

Éric Monflier et Frédéric Hapiot

Les triglycérides constituent une plateforme moléculaire dont la fonctionnalisation conduit à des synthons biosourcés d'intérêt industriel. Diverses fonctions (aldéhydes, alcools, amines, acides, époxydes...) peuvent en particulier être introduites sur leurs doubles liaisons carbone-carbone. Les produits ainsi obtenus trouvent des applications dans le domaine des polymères, des lubrifiants ou encore des plastifiants.

L'équipe « Catalyse Supramoléculaire » travaille depuis de nombreuses années sur la fonctionnalisation des triglycérides et leurs dérivés. Dans le cadre du programme de recherche GENESYS de l'ITE PIVERT, nous avons en particulier développé un procédé d'hydroformylation en milieu auto-émulsifiant permettant d'accéder à des triglycérides fonctionnalisés par des aldéhydes grâce aux outils de la chimie supramoléculaire [1]. La réaction se déroule à l'interface d'un milieu biphasique constitué d'une phase organique contenant les triglycérides et d'une phase aqueuse dans laquelle est dissout le catalyseur organométallique. L'utilisation de cyclodextrines (oligomères cycliques constitués d'unités glucopyranoses) permet la reconnaissance moléculaire d'une des chaînes grasses des triglycérides pour former des complexes d'inclusion amphiphiles furtifs qui agissent comme tensioactifs à l'interface entre la phase organique contenant les triglycérides et la phase aqueuse contenant le catalyseur organométallique [2-3]. En fin de réaction, la faible



Transformation catalytique interfaciale de triglycérides médiée par des cyclodextrines en milieu biphasique aqueux.

affinité entre les triglycérides hydroformylés et les cyclodextrines favorise la séparation de phases. Les produits de réaction sont ainsi facilement séparés du catalyseur organométallique qui peut alors être recyclé.

- [1] Hapiot F., Monflier E., Vanbésien T., Procédé d'hydroformylation de triglycérides en milieu auto-émulsifiant, PCT-FR2014-052860, **2014**.
- [2] Vanbésien T., Monflier E., Hapiot F., Supramolecular emulsifiers in biphasic catalysis: the substrate drives its own transformation, *ACS Catal.*, **2015**, 5, p. 4288.
- [3] Vanbésien T., Sayede A., Monflier E., Hapiot F., A self-emulsifying catalytic system for the aqueous biphasic hydroformylation of triglycerides, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, p. 3064.

Polymérisation de terpènes conjugués et fonctionnalisation de polylactide

Audrey Favrelle, Fanny Bonnet, Marc Visseaux et Philippe Zinck

L'activité en polymérisation de ressources renouvelables porte notamment sur deux types de monomères biosourcés : un terpène et un dérivé de l'amidon, le lactide. Le β -myrcène, diène conjugué terpénique présent naturellement dans de nombreuses huiles essentielles, est aussi produit industriellement par simple traitement thermique du β -pinène, lui-même dérivé des résines de conifères.

Nous avons développé des systèmes catalytiques à base de métaux atoxiques permettant la polymérisation de ce synthon hydrocarboné biosourcé de manière stéréospécifique, jusqu'à 99 % 1,4-*trans* ou 1,4-*cis*, ainsi que sa copolymérisation avec le styrène ou l'isoprène [1] (figure 1). La RMN à très haut champ disponible sur le site lillois (900 MHz) a permis l'élucidation de la microstructure de ces biomatériaux avec une précision inédite [2]. En régime de transfert de chaîne (CTP), la stéréosélectivité est conservée et les taux de comonomère inséré sont améliorés.

En polymérisation du lactide, nous développons des stratégies de fonctionnalisation de polylactide par organocata-

lyse [3]. Les applications visées relèvent notamment du biomédical. Enfin, des catalyseurs métalliques atoxiques sont également développés pour la polymérisation des lactides par extrusion réactive, certains d'entre eux ayant permis l'obtention de polylactide macrocyclique [4] (figure 2).

- [1] Loughmari S., Hafid A., Bouazza A., El Bouadili A., Zinck P., Visseaux M., Highly stereoselective coordination polymerization of β -myrcene from a lanthanide-based catalyst: access to bio-sourced elastomers, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2012**, 50, p. 2898.
- [2] Georges S., Bria M., Zinck P., Visseaux M., Polymyrcene microstructure revisited from precise high-field nuclear magnetic resonance analysis, *Polymer*, **2014**, 55, p. 3869.

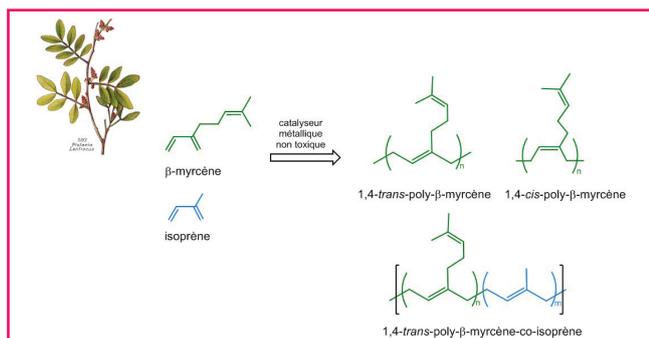


Figure 1.

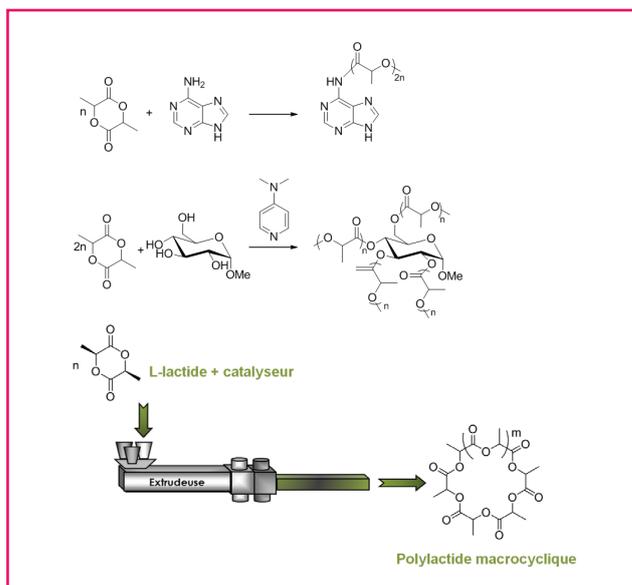


Figure 2.

[3] Nogueira G., Favrelle A., Bria M., Prates Ramalho J.P., Mendes P.J., Valente A., Zinck P., Adenine as an organocatalyst for the ring-opening polymerization of lactide: scope, mechanism and access to adenine-functionalized polylactide, *React. Chem. Eng.*, **2016**, 1, p. 508.

[4] Bonnet F., Stoffelbach F., Fontaine G., Bourbigot S., Continuous cyclo-polymerisation of L-lactide by reactive extrusion using atoxic metal-based catalyst: easy access to well-defined polylactide macrocycles, *RSC Adv.*, **2015**, 5, p. 31303.

REALCAT : une plateforme unique au monde dédiée au développement haut débit de catalyseurs pour les bioraffineries

Sébastien Paul et Franck Dumeignil

Lauréat de l'appel à projet EQUIPEX (équipements d'excellence) du Programme investissements d'avenir, le projet REALCAT*, porté par l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR 8181), le Centre de Recherche en Informatique, Signal et Automatique de Lille (CRISTAL, UMR 9189) et une équipe de l'Institut Charles Viollette, Procédés Biologiques et Génie Enzymatique et Microbien (ProBioGEM, EA 1026), s'est vu octroyer une subvention de 8,7 millions d'euros, complétée par des fonds FEDER et de la fondation Centrale Initiatives pour le développement d'une plateforme haut débit, unique au monde, dédiée au développement des nouvelles générations de catalyseurs mis en œuvre dans les bioraffineries industrielles.

La prédiction théorique *a priori* d'un catalyseur adapté à une réaction donnée n'est, à ce jour, pas encore possible. Une approche expérimentale de type « essai-erreur » coûteuse en temps et mobilisant de nombreuses ressources est encore nécessaire. Dans ce contexte, les technologies et méthodologies de criblage haut débit mises en œuvre sur REALCAT

à toutes les étapes du développement d'un catalyseur (synthèse, caractérisation et évaluation de ses performances) présentent un avantage décisif pour réduire le temps de la recherche. Un autre atout de la plateforme REALCAT réside en la possibilité d'y développer tous types de catalyseurs, qu'ils soient issus de la chimie (homogènes ou hétérogènes), de la biologie (enzymes, levures...), ou même hybrides.

Ainsi, la plateforme REALCAT est la première réalisation mondiale d'un laboratoire de criblage intégrant à la fois des compétences en chimie, biotechnologie, mathématiques, informatique et statistiques, ce qui en constitue la principale valeur ajoutée. Elle représente en outre un véritable trait d'union entre les mondes de la recherche académique et de l'industrie dans le domaine de la catalyse.

Le projet REALCAT bénéficie d'une subvention gouvernementale administrée par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) dans le cadre du Programme d'investissements d'avenir (PIA) réf. ANR-11-EQPX-0037. La plateforme est également soutenue par la Région Hauts-de-France, les fonds FEDER et la fondation Centrale Initiatives.

* www.realcat.fr



Philippe Zinck est professeur à l'Université de Lille ¹.

Thierry Delaunay est manager R & D à IFMAS².

Nicolas Jacquell est ingénieur de recherche et René Saint-Loup, responsable du Département de Chimie des polymères, Société Roquette³.

Patrice Woisel est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, dans l'Unité des Matériaux et Transformations⁴.

Rémi Beaulieu et Cédric Epoune Lingome sont ingénieurs de recherche chez SIPRE⁵.

Anne Wadouachi et José Kovensky sont professeurs à l'Université d'Amiens⁶.

Christophe Len est professeur à l'Université de Technologie de Compiègne (UTC)⁷.

Isabelle Suisse est maître de conférences à l'Université de Lille, Régis Gauvin, chargé de recherche au CNRS à l'Université de Lille, et Mathieu Sauthier, professeur à l'Université de Lille et responsable de l'équipe CASECO, ENSCL¹.

Jean-Marie Aubry est professeur et Raphaël Lebeuf et Jesus F. Ontiveros, maîtres de conférences, à l'ENSCL, UCCS¹.

Véronique Nardello-Rataj est professeur à l'Université Lille 1, responsable de l'équipe CISCO, UCCS¹.

Sébastien Paul est professeur à Centrale Lille, responsable de l'équipe VALBIO de l'UCCS¹ et coordinateur de l'Equipe REALCAT, et Franck Dumeignil, professeur à l'Université Lille 1, directeur de l'UCCS¹.

Éric Monflier est professeur et responsable de l'équipe CASU (Catalyse Supramoléculaire), Frédéric Hapiot est professeur⁸.

Audrey Favrelle est maître de conférences, Fanny Bonnet, chargée de recherche au CNRS, et Marc Visseaux, professeur à l'Université de Lille 1 et responsable de l'équipe MOCAH de l'UCCS, Université de Lille ¹.

¹ Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 - Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), F-59000 Lille, France.

Courriels : philippe.zinck@univ-lille1.fr ; thierry.delaunay@univ-lille1.fr ; fanny.bonnet@ensc-lille.fr ; marc.visseaux@ensc-lille.fr ; isabelle.suisse@ensc-lille.fr ; regis.gauvin@ensc-lille.fr ; mathieu.sauthier@univ-lille1.fr ; sebastien.paul@ec-lille.fr ; franck.dumeignil@univ-lille1.fr ; jean-marie.aubry@univ-lille1.fr ; raphael.lebeuf@ensc-lille.fr ; jesus.ontiveros@ensc-lille.fr ; veronique.rataj@univ-lille1.fr

² Institut Français des Matériaux Agro-Sourcés (IFMAS), Parc Scientifique de la Haute Borne, 60 avenue Halley, F-59650 Villeneuve d'Ascq.

Courriels : charlotte.duval@ifmas.eu ; thierry.delaunay@ifmas.eu

³ Société Roquette, rue de la haute Loge, F-62136 Lestrem Cedex.

Courriels : rene.saint-loup@roquette.com ; nicolas.jacquell@roquette.com

⁴ Unité des Matériaux et Transformations, UMR CNRS 8207, Bât. C6, Université de Lille, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Courriels : david.fournier@univ-lille1.fr ; patrice.woisel@ensc-lille.fr

⁵ SIPRE (Semences, Innovation, Protection, Recherche et Environnement), rue des champs Potez, F-62217 Achicourt.

Courriels : remi.beaulieu@comitenord-sipre.fr ; cedric.epoune@comitenord-sipre.fr

⁶ Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agrossources (LG2A), CNRS UMR 7378, Institut de Chimie de Picardie CNRS FR 3085, Université de Picardie Jules Verne, 10 rue Baudelocque, F-80039 Amiens.

Courriels : anne.wadouachi@u-picardie.fr ; jose.kovensky@u-picardie.fr

⁷ Sorbonne Universités, Université de Technologie de Compiègne (UTC), « Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable » - EA 4297, Centre de Recherche Royallieu, CS 60319, F-60203 Compiègne Cedex.

Courriel : christophe.len@utc.fr

⁸ Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Lille, UMR 8181 - Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), F-62300 Lens, France.

Courriels : eric.monflier@univ-artois.fr ; frederic.hapiot@univ-artois.fr