

Fonctionnalisation et polymérisation de produits issus du végétal par catalyse homogène

Résumé Cet article décrit quelques exemples des recherches effectuées à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), axe Catalyse et Chimie Moléculaire, dans le contexte de l'utilisation de la catalyse homogène et biphasique ayant pour point commun la transformation de réactifs renouvelables issus du végétal. Le vaste champ d'actions offert par la catalyse organométallique, et plus récemment la catalyse organique, a permis d'explorer plusieurs pistes visant à la fonctionnalisation de polyols issus d'agroressources pour la synthèse de produits présentant des propriétés amphiphiles, ainsi que la transformation de triglycérides issus des huiles végétales ou de leurs esters méthyliques correspondants en produits à plus haute valeur ajoutée. Le laboratoire étant également impliqué de longue date en catalyse de polymérisation, une partie des travaux décrits a trait à la synthèse catalytique de (co)polymères et polymères fonctionnalisés issus de réactifs biosourcés tels que myrcène et lactide de microstructures contrôlées.

Mots-clés Chimie durable, catalyse homogène, organométallique, catalyse organique, ressources renouvelables, polyols, butadiène, télomérisation, hydroalcoxylation, oléfines, hydroestérification, huiles végétales, métathèse, hydroformylation, gaz de synthèse, hydroaminométhylation, (co)polymérisation, lactide, terres rares, terpènes.

Abstract **Functionalization and polymerization of plant based chemicals by homogeneous catalysis**
This article describes some examples among researches developed at UCCS using homogeneous and biphasic catalysis applied to the transformation of renewable, bio-sourced substrates. The large variety of processes involving the use of organometallic, and more recently organic catalysis, has offered the opportunity to explore several reactions relevant to the functionalization of agro-sourced polyols for the synthesis of amphiphilic compounds, as well as that of triglycerides arising from vegetal oils, or their corresponding methyl esters into higher added-value compounds. In another field, the long-term expertise of the laboratory in the field of polymerization catalysis has allowed performing reactions involving the use of bio-sourced monomers such as myrcene and lactide, aimed at the synthesis of (co)polymers and functionalized polymers of controlled microstructures thanks to the design of the appropriate catalysts and initiators.

Keywords Sustainable chemistry, homogeneous catalysis, organometallic, organic catalysis, renewables, polyols, butadiene, telomerization, hydroalcoxylation, olefins, hydroesterification, vegetable oils, metathesis, hydroformylation, syngas, hydroaminomethylation, (co)polymerization, lactide, rare earths, terpenes.

La catalyse homogène, une alliée

Les douze principes de la chimie verte abondamment cités dans ce numéro spécial mettent en exergue les notions de réactions sans co-produits, d'économie d'atomes et d'énergie, d'utilisation de solvants moins polluants, de ressources renouvelables, et d'agents catalytiques « aussi sélectifs que possible ». C'est au travers de ces concepts que se sont positionnées les équipes de catalyse homogène à l'Université de Lille et de l'Artois, mettant à profit la présence de groupes fonctionnels hydroxyle, oléfiniques ou diéniques présents dans des composés issus du végétal, en vue de leur fonctionnalisation ou de leur polymérisation.

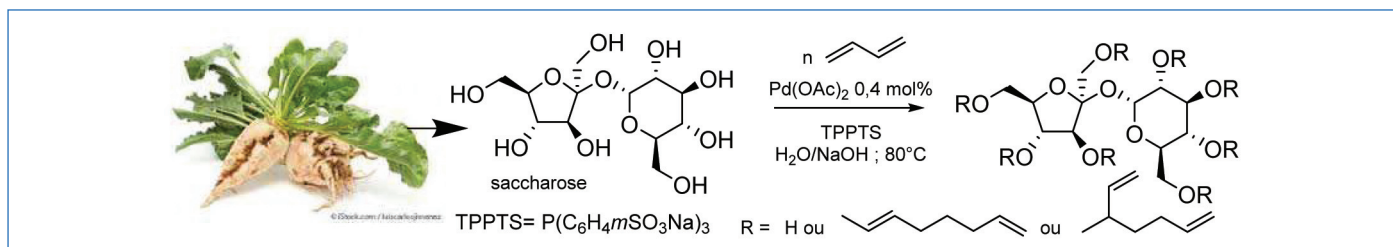
Fonctionnalisation de polyols biosourcés : synthèse d'éthers et d'esters

Synthèse d'éthers à partir du butadiène

En 1988 fut créé un groupement de recherches CNRS-Béghin-Say (GS Sucrochimie) par lequel sept laboratoires associés au CNRS ont mis en commun leur expertise pour transformer le saccharose en produits à plus haute valeur ajoutée, dont la synthèse de détergents biodégradables. Cette action marque le début de travaux au laboratoire de Lille relatifs à la chimie

du végétal, et en l'espèce, s'agissant de synthétiser des détergents impliquant des parties hydrophiles et lipophiles, c'est tout naturellement que nous nous sommes orientés vers une réaction bien connue de la catalyse homogène : la réaction de télomérisation par catalyse au palladium. Cette association [sucre-butadiène] était d'autant plus à considérer que le butadiène était utilisé couramment dans notre laboratoire pour effectuer la dimérisation sélective en 4-vinyl-cyclohexène sur catalyseurs de type [fer dinitrosyle] synthétisés *in situ* par voie électrochimique, avec des turnovers de $20\,000\text{ h}^{-1}$ [1]. Ce réactif d'intérêt industriel est accessible à partir du (bio)éthanol *via* le procédé Lebedev [2], revisité actuellement dans le cadre d'un consortium mettant en œuvre plusieurs acteurs de l'hexagone [3], ainsi que par un procédé de biotechnologie récemment mis au point [4].

Compte tenu de la solubilité du saccharose dans l'eau, il est apparu qu'une catalyse en milieu aqueux était des plus favorables, ce qui a été rendu possible grâce à l'utilisation d'un ligand hydrosoluble, la TPPTS (triphenylphosphine trisulfonée), mise au point en 1976 par E. Kuntz et appliquée en particulier au stade industriel en hydroformylation du propène par catalyse au rhodium [5]. L'application de ce ligand hydrosoluble associé au palladium a permis l'accès dans des conditions douces à des éthers d'octadiényle de saccharose de



divers degrés de substitution selon la quantité de butadiène introduite et/ou le temps réactionnel (figure 1) [6].

Notons que toute une série de polyols fut l'objet de réactions similaires dans des conditions identiques, montrant par là même une généralisation de ce procédé en phase aqueuse à rendement atomique de 100 %.

Par suite, à la faveur de l'avènement des pôles de compétitivité et parallèlement à des appels à projets ANR ciblés sur la chimie du végétal, une série de polyols biosourcés (glycérol, sorbitol, isosorbide...) a fait l'objet d'études similaires visant à l'obtention sélective de monoéthers en vue de leurs applications en tant que tensioactifs [7].

La présence de sous-produits monoéthers de type butényle nous a conduits à orienter nos travaux vers la synthèse sélective de ces produits OC4, et par là même à changer la nature du catalyseur, des complexes à base de nickel étant connus pour favoriser cette réaction d'hydroalcoxylation en parallèle à la télomérisation en OC8. Les résultats obtenus récemment dans ce domaine grâce à la présence de ligands bidentates de type 1,4-bis(diphénylphosphino) butane [8] sont particulièrement intéressants, en ce qu'ils permettent avec de faibles teneurs en catalyseur (0,1 %) des sélectivités supérieures à 95 % en éthers de butényle à partir d'alcools primaires tels que l'éthanol et autres alcools biosourcés (figure 2).

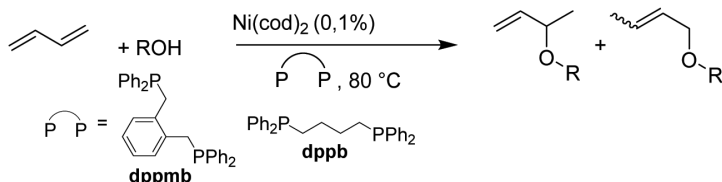


Figure 2 - Synthèse originale d'éthers de butényle par réaction d'hydroalcoxylation butadiène-alcool. La présence de ligands diphosphorés comportant un squelette à quatre atomes de carbone est primordiale pour obtenir à la fois activité et sélectivité.

Les deux réactions décrites ci-dessus utilisant le butadiène font actuellement l'objet de travaux au laboratoire UCCS associant catalyses hétérogène et homogène pour élaborer un procédé en continu mettant en œuvre en amont des catalyseurs hétérogènes inédits pour la synthèse de biobutadiène ex-éthanol [2], suivie en aval de réactions impliquant des polyols biosourcés [9].

Synthèse de plastifiants à partir de diols biosourcés, d'oléfinés et du gaz de synthèse

La synthèse d'esters gras à partir de polyols biosourcés constitue également un défi à relever pour la synthèse de plastifiants ; c'est ce à quoi le laboratoire s'est aussi intéressé dans le cadre d'un projet ANR avec la société Roquette, visant tout particulièrement la synthèse d'esters d'isosorbide. Cette synthèse s'est appuyée sur l'expertise du laboratoire en chimie du monoxyde de carbone, en mettant en œuvre la réaction d'hydroestérification des oléfines (figure 3) [10].

Cette réaction à 100 % d'économie d'atomes pourrait avantageusement se substituer à la synthèse actuelle de ce plastifiant entièrement d'origine végétale dès lors que les alcènes correspondants, synthétisés *via* le procédé Alfen à partir d'éthylène pétrosourcé, seraient issus de bioéthylène ex-éthanol.

Fonctionnalisation d'huiles végétales

Dans le même ordre d'idée, l'équipe basée à l'Université d'Artois s'est également intéressée à la transformation de produits oléagineux issus du végétal en exploitant la présence de doubles liaisons dans les chaînes grasses des triglycérides. À cet effet, l'expertise acquise de longue date en utilisation du gaz de synthèse associée à l'utilisation de cyclodextrines a été mise à profit pour la transformation de triglycérides éthyléniques en aldéhydes, alcools ou amines par catalyse au rhodium, action effectuée dans le cadre de l'institut pour la transition énergétique (ITE, ex-IEED) PIVERT [11]. De manière remarquable, le recyclage du catalyseur a pu être assuré en travaillant en milieu biphasique (figure 4).

Cette synthèse récente constitue une voie d'accès totalement biosourcée à des produits à plus haute valeur ajoutée, du domaine par exemple des huiles de performance biodégradables, en substitution d'huiles dont l'origine à partir de ressources fossiles est soumise à réglementation de plus en plus draconienne de la part du législateur.

Dans le même esprit, c'est dans le contexte du consortium européen EuroBioRef que le potentiel de la transformation catalytique de l'oléate de méthyle par réactions de métathèse croisée sur complexes de ruthénium a été étudié (figure 5).

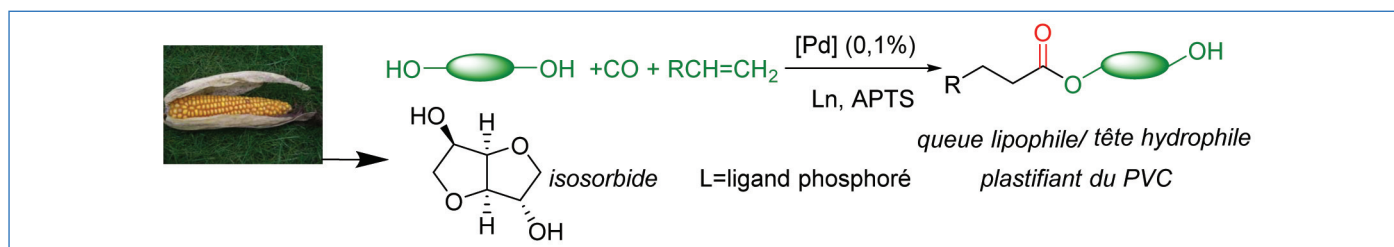


Figure 3 - Hydroestérification de polyols : synthèse de plastifiants biosourcés à partir d'amidon, de monoxyde de carbone issu du gaz de synthèse et de α -oléfinés. L'acide paratoluène sulfonique (APTS) est le co-catalyseur classiquement requis dans ce type de réaction pour engendrer la formation d'une espèce active de type hydrure permettant d'amorcer le cycle catalytique.

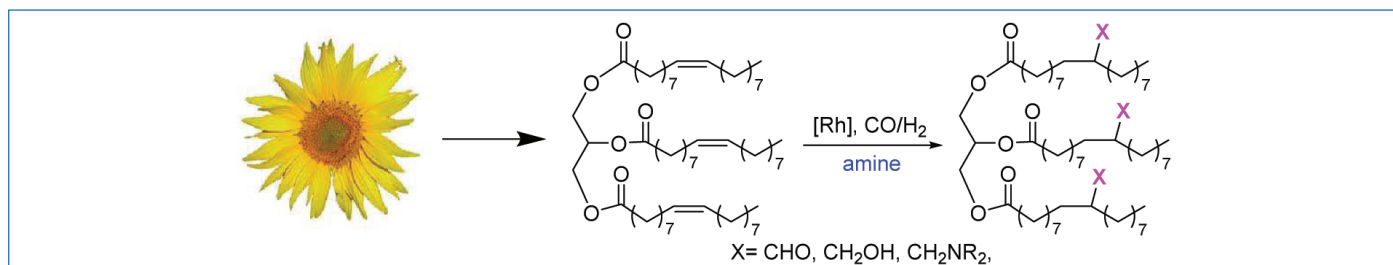


Figure 4 - Hydroformylation, hydrohydroxyméthylation et hydroaminométhylation d'huile végétale (oléine issue du tournesol ou du colza) par catalyse au rhodium par réaction avec le gaz de synthèse catalysée au rhodium en milieu biphasique : une voie nouvelle d'accès direct à des huiles biosourcées biodégradables.

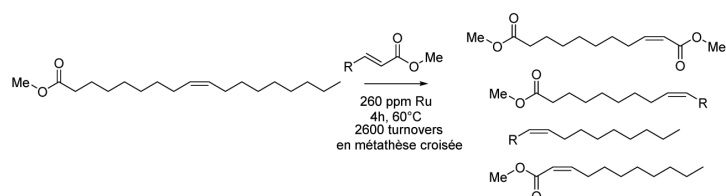


Figure 5 - Réaction de métathèse entre l'oléate de méthyle (obtenu par *trans*-estérification avec le méthanol de l'oléine, triglycéride majoritaire de l'huile de tournesol) et les acrylates par catalyse sur carbènes de ruthénium : une voie d'accès à des diesters α,ω -bifonctionnalisés, monomères précurseurs de polyesters et polyamides. Le diester résultant de la métathèse croisée est obtenu avec un rendement isolé de 84 % [12a].

Cette étude a été réalisée en phase homogène et sur catalyseurs greffés en surface [12], établissant un lien entre catalyses hétérogène et homogène, qui est une des caractéristiques originales de l'UCCS depuis plusieurs décennies.

L'utilisation de métaux abondants : un autre aspect de la chimie durable

S'il a été cité en préambule l'utilisation de complexes de fer pour la dimérisation sélective du butadiène en 4-vinyl-cyclohexène, précurseur du styrène [1], l'utilisation de catalyseurs à base de métaux abondants constitue de plus en plus une thématique phare de nombreux laboratoires. C'est à ce titre que notre équipe s'est également intéressée à la mise en œuvre de catalyseurs à base de fer et de manganèse pour effectuer des réactions d'oxydation d'alcools en acides (après étude des systèmes apparentés au ruthénium) [13] (figure 6).

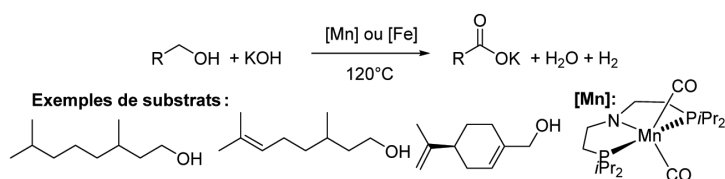


Figure 6 - Oxydation d'alcools terpéniques en acides sur complexes de fer et de manganèse. Les ligands ancillaires jouent ici un rôle prépondérant pour assurer la réactivité de ces catalyseurs à base de métaux abondants.

L'utilisation de métaux « non nobles » et atoxiques est par ailleurs un des atouts de la chimie développée ci-après en catalyse de polymérisation.

Synthèse catalytique de polymères biosourcés

Un engouement particulier s'est en effet fait jour dans le domaine de la polymérisation de réactifs biosourcés, et les équipes de l'UCCS impliquées en catalyse de polymérisation ont abordé cette thématique soit par la mise en œuvre de catalyseurs à base de lanthanides, soit encore par celle de catalyseurs organiques. Trois exemples significatifs de ces travaux sont présentés ci-après.

Polymérisation contrôlée du myrcène par complexes de lanthanides

Le β -myrcène est un terpène diénique présent dans de nombreuses huiles essentielles. Il est également obtenu plus directement par pyrolyse du β -pinène (composant majeur de la térébenthine) et on sait depuis peu le produire par biotechnologies, constituant ainsi un monomère carboné biosourcé disponible, qui peut être valorisé comme alternative aux diènes conjugués pétrosourcés. Nous avons ainsi pu réaliser la polymérisation stéréospécifique du β -myrcène par catalyse de coordination (figure 7) [14], et aussi sa copolymérisation statistique avec le styrène, ouvrant de ce fait la voie à toute une gamme d'élastomères biosourcés de nouvelle génération [15].

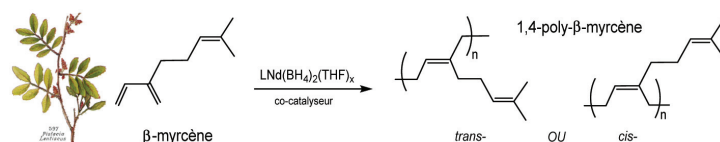


Figure 7 - Polymérisation du β -myrcène sur des complexes borohydrides de terres rares. La stéréochimie (*cis* vs. *trans*) de l'enchaînement des monomères est ajustable par variation de la nature du co-catalyseur. Une fonctionnalisation/post-polymérisation a aussi été réalisée grâce au caractère vivant du processus de polymérisation (le polymère en croissance est constamment lié au métal, permettant d'exploiter la réactivité de la liaison métal-carbone en bout de chaîne).

Polymérisation du L-lactide

Un enjeu dans le domaine de la polymérisation du L-lactide pour la synthèse de polymères biodégradables est aussi de proposer des alternatives aux catalyseurs à base d'étain et impliquant notamment des métaux atoxiques. Nous avons mis au point au laboratoire différents systèmes catalytiques à base de bismuth et de terres rares, qui sont actifs en conditions expérimentales douces et permettent un bon contrôle de la polymérisation, notamment en présence d'agents de transfert, qui induisent une économie en atomes de catalyseur [16a]. Des copolymères statistiques à fort taux de ϵ -caprolactone insérée (> 50 %) dans le polylactide, préfigurant des élastomères biodégradables biocompatibles, ont aussi été synthétisés (figure 8) [16b].

Au moyen d'un procédé d'extrusion réactive intégrant une polymérisation par ouverture de cycle catalysée par des terres rares, nous avons également montré qu'il était possible de préparer de manière sélective du polylactide macrocyclique *via* un procédé continu en une seule étape. Les polymères cycliques, qui présentent des propriétés physico-chimiques différentes de leurs analogues linéaires, sont des molécules d'intérêt étant donné leurs applications potentielles (hôtes supramoléculaires, vecteurs de principes actifs...) (figure 9) [16c].

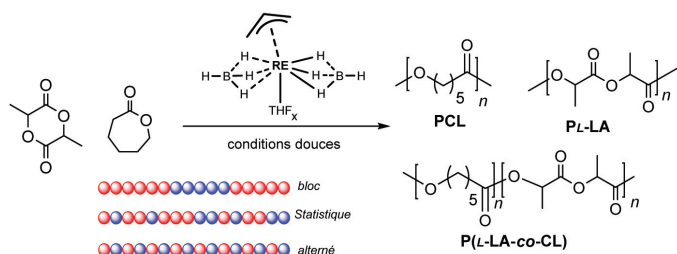


Figure 8 - Synthèses contrôlées de polymères polycaprolactone (PCL), polylactide (P_L -LA) et copolymères biosourcés à base de L-lactide et de ϵ -caprolactone sur métaux atoxiques. La ϵ -caprolactone est un substrat qui potentiellement peut être issu du HMF (5-hydroxyméthyl furfural), molécule plateforme biosourcée [17].

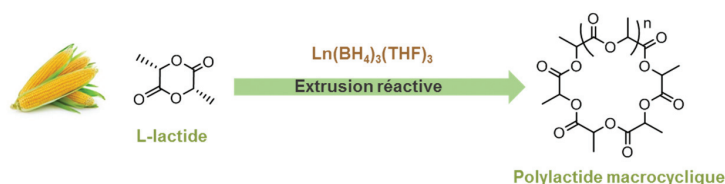


Figure 9 - Synthèse de polylactide macrocyclique par extrusion réactive, utilisant un catalyseur à base de lanthanide. Le monomère et le catalyseur (0,1 mol %) sont injectés sans solvant de manière continue dans l'extrudeuse à 130 °C [16c].

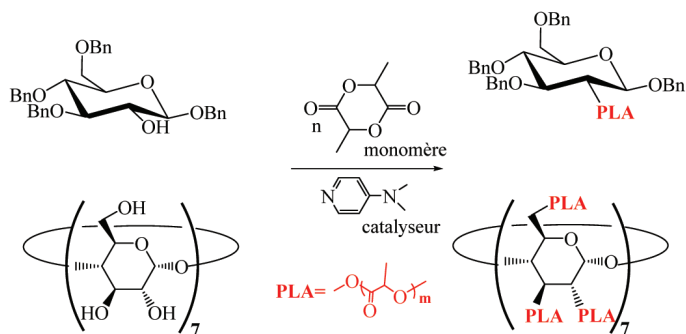


Figure 10 - Catalyse organique pour la fonctionnalisation terminale du polylactide (PLA) par des carbohydrates: la base azotée permet d'amorcer la réaction avec les alcools primaires aussi bien que les alcools secondaires des cyclodextrines.

Polymérisation par catalyse organique du L-lactide et fonctionnalisation contrôlée en bout de chaîne

Associer à la fois polyols et lactides pour la synthèse de macromolécules fonctionnalisées par des carbohydrates a aussi été une action menée au laboratoire, utilisant les potentialités offertes par la catalyse organique dans ce contexte. Un exemple type relevant de cette catalyse sans métal est proposé figure 10, par lequel il est montré que l'utilisation de diméthylaminopyridine en tant que catalyseur permet l'obtention de polylactide fonctionnalisé en bout de chaîne. D'autres substrats comportant plusieurs fonctions alcools tels le glucose ou les cyclodextrines natives ont fait l'objet du même scénario catalytique, aboutissant à des polymères en étoile avec un cœur carbohydrate [18]. De même, la fonctionnalisation terminale par des carbohydrates de polylactone a pu être assurée selon le même concept en présence de catalyseurs acides de Brønsted [19].

Cette approche a permis récemment de concevoir la synthèse en une étape de polylactides fonctionnalisés en bout de chaîne par un groupement adénine, amorceur de la polymérisation, ouvrant ainsi la voie à des polyesters biocompatibles comportant une fonction caractéristique relevant d'applications dans le domaine du biomédical (figure 11) [20].

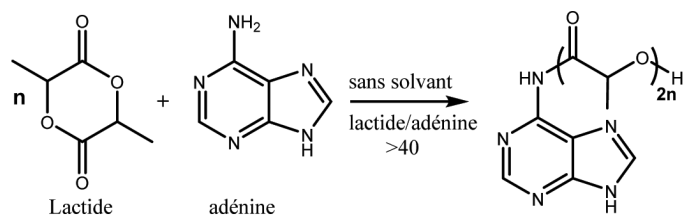


Figure 11 - Fonctionnalisation terminale du polylactide par une nucléobase: l'adénine sert à la fois d'amorceur de la réaction et de catalyseur, conduisant à un polyester biocompatible et biodégradable ne contenant aucun résidu métallique.

Reste à optimiser le couple métal-ligand

La catalyse est en soi partie intégrante des principes de base de la chimie durable, en ce qu'elle permet de rendre compte de réactions sélectives et à économie d'atomes dans des conditions douces. Un des atouts majeurs que présente la catalyse homogène est la grande variété de réactions envisageables comme cela apparaît au travers des exemples non exhaustifs cités dans cet article, avec en particulier la possibilité de réaliser des réactions de fonctionnalisation en conditions non destructrices. Bien que se présentent parfois des problèmes de solubilité, le recours à des options de catalyse en milieu aqueux ou biphasique permet de pallier cet inconvénient, qui peut aussi parfois être un atout dans ce dernier cas pour la récupération et le recyclage du catalyseur. Il nous faut également souligner le rôle primordial des ligands dans le cas de la catalyse organométallique: métal et ligand(s) ancillaire(s) constitue(nt) une association unique dont l'objet est tout à la fois de favoriser une réaction sur le plan cinétique et sous les aspects de la sélectivité (chimio-, régio- et stéréo-, voire énantio- si cette option est recherchée). La conséquence en est que la recherche de nouveaux catalyseurs pour une réaction donnée à base de métaux non nobles (fer, manganèse, cobalt...) ne peut se faire qu'en ayant à l'esprit que le partenaire métal ayant été modifié, la nature du ou des ligand(s) se doit également de l'être pour obtenir le but visé. C'est ce à quoi s'attachent actuellement pour partie les équipes du laboratoire, le défi à relever étant aussi du ressort de la chimie durable pour la transformation à moindre coût de matières premières issues de ressources renouvelables.

Les auteurs rendent hommage à Francis Petit, à l'origine de la création et l'émergence du laboratoire dédié à la catalyse homogène à Lille et disparu prématurément il y a vingt-cinq ans, et soulignent également le rôle d'Yves Castanet, pour sa contribution en chimie du CO et sur la chimie du butadiène développée dans cet article, ainsi que celui du professeur Abdallah Karim (collaboration avec le laboratoire de Chimie de coordination de Marrakech sur la valorisation par catalyse des ressources naturelles du Maroc). Ils remercient pour leur soutien financier le Ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, le CNRS, la Région Hauts-de-France, l'Institut Universitaire de France, l'Union européenne (EuroBioRef), l'ANR (Investissements d'Avenir, programmes CP2D et CD2I), ainsi que les sociétés Béghin-Say, Arkema et Roquette Frères.

[1] Mortreux A., Bavay J.C., Petit F., Cyclodimérisation de dioléfinés en phase homogène: optimisation du système, catalytique « fer dinitrosyle » généré par voie électrochimique, *Nouv. J. Chim.*, **1980**, 4, p. 671.

[2] Lebedev S.V., Preparation of bivinyl from alcohol, *Russ. J. Gen. Chem.*, **1933**, 3, p. 698.

[3] Projet Biobutterfly: www.ademe.fr/en/biobutterfly-creation-of-a-bio-based-synthetic-rubber-production-sector

[4] Marlière P., Production of volatile dienes by enzymatic dehydration of light alkanols, Brevet US 8703455 B2, **2014**.

[5] Kuntz E., Homogeneous catalysis... in water, *Chemtech*, **1987**, 17, p. 570; Cornils B., Kuntz E.G., Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 502, p. 177.

[6] Pennequin I., Meyer J., Suisse I., Mortreux A., A further application of TPPTS in catalysis: efficient sucrose-butadiene telomerization using palladium catalysts in water, *J. Mol. Catal.*, **1997**, 120, p. 139; Pennequin-Defontaine I., Mortreux A., Petit F., Mentech J., Thiriet B., Procédé de télomérisation de diènes conjugués avec les polyols et notamment avec des sucres et dérivés de sucres, Brevet français n° 2693188, **1994**.

[7] Bigot S., Lai J., Suisse I., Sauthier M., Mortreux A., Castanet Y., Telomerization of 1,3-butadiene with glycerol under aqueous biphasic conditions: influence of the reaction conditions on the products distribution, *Appl. Catal. A*, **2010**, 382, p. 181; Sauthier M., Mortreux A., Suisse I., From conventional to greener catalytic approaches for carbohydrates etherification, *Carbohydr. Chem.*, **2014**, 40, p. 73.

[8] Bigot S., Ibn El Alami M.A., Mifleur A., Castanet Y., Suisse I., Mortreux A., Sauthier M., Nickel catalyzed hydroalkoxylation reaction of 1,3-butadiene: a ligand controlled selectivity for the efficient and atom-economical synthesis of alkylbutenylethers, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, p. 9785; Mifleur A., Suisse I., Mortreux A., Sauthier M., La réaction d'hydroalcoxylation du butadiène : une voie de synthèse d'éthers catalytique et économe en atomes à partir d'alcools, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 126; Mifleur A., Mérel D.S., Mortreux A., Suisse A., Capet F., Trivelli X., Sauthier M., Macgregor S.A., Deciphering the mechanism of the nickel-catalyzed hydroalcoxylation reaction: a combined experimental and computational study, *ACS Catal.*, **2017**, 7, p. 6915.

[9] Projet ANR H2CAT, ANR-15-CE07-0018.

[10] Pruvost R., Boulanger J., Léger B., Ponchel A., Monflier E., Ibert M., Mortreux A., Sauthier M., Biphasic palladium-catalyzed hydroesterification in a polyol phase: selective synthesis of derived monoesters, *ChemSusChem*, **2015**, 8, p. 2133.

[11] Vanbesien T., Monflier E., Hapiot F., Rhodium-catalyzed one pot synthesis of hydroxymethylated triglycerides, *Green Chem.*, **2016**, 18, p. 6687; Vanbesien T., Monflier E., Hapiot F., A hydroaminomethylation/hydrohydroxymethylation sequence for the one pot synthesis of aminohydroxytriglycerides, *Green Chem.*, **2017**, 19, p. 1940; Monflier E., Hapiot F., Fonctionnalisation des triglycérides et de leurs dérivés, *L'Act. Chim.*, **2017**, 420, p. 44.

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

[13] Nguyen D.H., Morin Y., Zhang H., Trivelli X., Capet F., Paul S., Desset S., Dumeignil F., Gauvin R.M., Earth-abundant transition metals-catalyzed oxidative transformations of bio-sourced alcohols, *ChemCatChem*, **2017**, 9, p. 2652.

[14] 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., Part A: Polym. Chem.*, **2014**, 52, p. 1642; Georges S., Toure A.O., Visseaux M., Zinck P., Coordinative chain transfer copolymerization and terpolymerization of conjugated dienes, *Macromolecules*, **2014**, 47, p. 4538.

[15] Sarkar P., Bhowmick A.K., Terpene based sustainable elastomer for low rolling resistance and improved wet grip application: synthesis, characterization and properties of poly(styrene-co-myrcene), *ACS Sustain Chem. Eng.*, **2016**, 4, p. 5462.

[16] a) Bonnè C., Pahwa A., Picard C., Visseaux M., Bismuth tris-silylamide: a new non-toxic metal catalyst for the ring opening (co-)polymerization of cyclic esters under smooth condition, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 455 (Part 2), p. 521; b) Fadlallah S., Jothieswaran J.,

Capet F., Bonnet F., Visseaux M., Mixed allyl rare-earth borohydride complexes: synthesis, structure and application in (co-)polymerization catalysis of cyclic esters, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, p. 15644; c) Bonnet F., Stoffelbach F., Fontaine G., Bourbigot S., Continuous cyclo-polymerisation of L-lactide by reactive extrusion using atoxic metal-based catalysts: easy access to well-defined polylactide macrocycles, *RSC Adv.*, **2015**, 5, p. 31303.

[17] Buntara T., Noel S., Phua P.H., Cabrera I.M., deVries J.G., Heeres H.J., Caprolactam from renewable resources: catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural into caprolactone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 7083.

[18] Miao Y., Rousseau C., Mortreux A., Martin P., Zinck P., Access to new carbohydrate-functionalized polylactides via organocatalyzed ring-opening polymerization, *Polymer*, **2011**, 52, p. 5018; Miao Y., Mortreux A., Zinck P., Polyester functionalized carbohydrates via organocatalyzed ring-opening polymerization, *Carbohydr. Chem.*, **2014**, 40, p. 298.

[19] Stanley N., Bucataru G., Miao Y., Favrelle A., Bria M., Stoffelbach F., Woisel P., Zinck P., Brønsted acid-catalyzed polymerization of ϵ -caprolactone in water: a mild and straightforward route to poly(ϵ -caprolactone)-graft-water-soluble polysaccharides, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2014**, 52, p. 2139.

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

Fanny BONNET¹, chargée de recherche au CNRS, Till BOUSQUET¹, maître de conférences à l'Université de Lille, Thomas CHENAL¹, maître de conférences à l'IUTA, Audrey FAVRELLE¹, maître de conférences à l'IUTA, Régis GAUVIN¹, chargé de recherche au CNRS, Frédéric HAPIOT², professeur à l'Université d'Artois, Bastien LÉGER², maître de conférences à l'Université d'Artois, Éric MONFLIER², professeur à l'Université d'Artois, Anne PONCHEL², professeur à l'Université d'Artois, Cyril ROUSSEAU², maître de conférences à l'Université d'Artois, Mathieu SAUTHIER¹, professeur à l'IUT A, Isabelle SUISSE¹, maître de conférences à l'IUT A, Marc VISSEAU¹, professeur à l'IUT A, Philippe ZINCK¹, professeur à l'IUT A, André MORTREUX^{*1}, professeur émérite à l'Université de Lille, membre senior honoraire de l'Institut Universitaire de France, UCCS.

* andre.mortreux@ensc-lille.fr

¹ Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Université d'Artois, UMR 8181, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), ENSCL, Villeneuve d'Ascq.

² Université d'Artois, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Université de Lille, UMR 8181, UCCS, Lens.

