

## Les acides *p*-hydroxycinnamiques, des synthons biosourcés de choix

**Résumé** Les acides *p*-hydroxycinnamiques sont des molécules phénoliques d'origine naturelle possédant de nombreuses propriétés biologiques attractives (antioxydantes, anti-UV, anticancéreuses). Ces composés peuvent être soit directement extraits de la biomasse lignocellulosique, soit synthétisés, ou produits par bioconversion. Cet article présente un panorama synthétique de ces trois approches, des verrous associés et des solutions pour les lever, ainsi que le potentiel de ces acides comme synthons d'intérêt pour la synthèse de monomères et d'ingrédients fonctionnels au travers d'une sélection de travaux.

**Mots-clés** Acides *p*-hydroxycinnamiques, biomasse, synthons, biologie de synthèse, chimie verte, génie des procédés séparatifs.

**Abstract** *p*-hydroxycinnamic acids: of choice biobased building blocks  
*p*-hydroxycinnamic acids are naturally occurring phenolic molecules with many attractive bioactivities (antioxidant, anti-UV, anticancer). These compounds can be either synthesized, extracted directly from lignocellulosic biomass, or produced through bioconversion. This article presents a synthetic overview of these three approaches, the associated obstacles and solutions to overcome them, as well as the potential of these acids as synthons of interest for the synthesis of monomers and functional ingredients through a selection of works.

**Keywords** *p*-hydroxycinnamic acids, biomass, synthons, synthetic biology, green chemistry, downstream process.

### Les composés phénoliques dans l'industrie chimique

Les composés phénoliques jouent un rôle majeur dans de nombreuses applications industrielles du fait de leurs propriétés chimiques et biologiques : résine époxy-amine, antioxydants (BHT, BHA), antimicrobiens, ou encore filtres anti-UV (octinoxate). Malheureusement, ces phénols sont quasiment tous synthétisés à partir des ressources fossiles et, généralement, *via* des procédés de synthèse « classiques » qui sont loin d'être vertueux au regard des principes de la chimie verte. Au-delà de ces aspects de durabilité, ces composés posent, pour certains, des problèmes de sécurité sanitaire majeurs (perturbation endocrinienne du bisphénol A et de l'octinoxate). Dans le contexte actuel où les consommateurs sont à la recherche de produits biosourcés et non toxiques, et où les réglementations (REACH) bannissent les unes après les autres les molécules chimiques les plus dangereuses, la chimie des phénols se doit d'opérer des évolutions majeures pour proposer des alternatives plus durables et saines aux phénols actuels.

Une telle (r)évolution repose sur deux grands axes de recherche : l'utilisation de biomasses en lieu et place des ressources fossiles, et le développement de voies de (bio)synthèses vertes plus respectueuses. Précisons qu'ici

l'objectif n'est pas de développer de nouvelles voies de production plus vertes de molécules déjà sur le marché (« drop-in »), mais bien de proposer des voies de synthèses durables de molécules innovantes possédant des propriétés *a minima* identiques à celles des molécules pétrosourcées.

Le choix s'est porté ici sur la substitution des molécules phénoliques simples (mono/diphénols) principalement utilisées comme additifs fonctionnels (antioxydants, filtres anti-UV) ou monomères (substitués du bisphénol A). L'approche décrite ci-après consiste en la (bio)production d'acides *p*-hydroxycinnamiques (*p*-HCA, synthons) à partir de biomasse, et leur fonctionnalisation pour la synthèse d'alternatives biosourcées et non toxiques.

### Les acides *p*-hydroxycinnamiques, des synthons prometteurs

Il existe de nombreux composés phénoliques dans la biomasse, des plus simples (lignanes, L-tyrosine) aux plus complexes (lignines, tannins et autres polyphénols). Le motif phénylpropanoïde étant commun à la plupart de ces phénols, mais aussi à de nombreux antioxydants et filtres anti-UV commerciaux, le choix des synthons phénoliques biosourcés s'est rapidement orienté vers les acides *p*-HCA (figure 1).

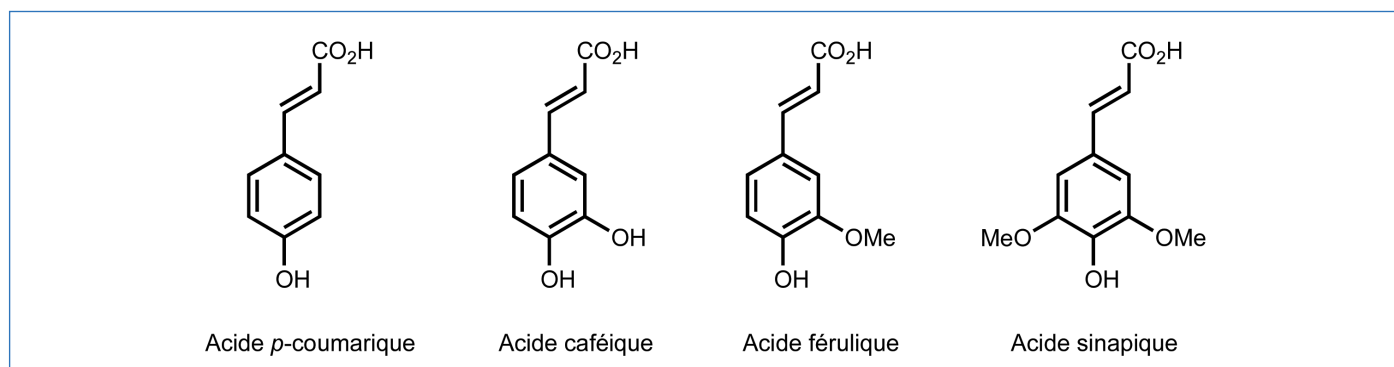


Figure 1- Les *p*-HCA naturellement présents dans la biomasse.

Connus pour leurs propriétés biologiques (filtres UV, antioxydants, anticancéreux, anti-inflammatoires), les *p*-HCA – acide *p*-coumarique (*p*-AC), acide férulique (AF), acide caféique (AC) et acide sinapique (AS) – et leurs dérivés naturels sont produits *in planta* à partir de L-phénylalanine et L-tyrosine *via* le « phenylpropanoid pathway ». En tant que synthons, les *p*-HPA présentent plusieurs avantages :

- ils sont renouvelables et peuvent être extraits de la biomasse ;
- ils peuvent être obtenus à partir de coproduits agricoles locaux et s'inscrivent donc parfaitement dans une approche d'économie circulaire ;
- ils permettent l'allégation « naturel », le Saint-Graal pour certains marchés à haute valeur ajoutée (cosmétique, agro-alimentaire).

Dans la biomasse, bien qu'on les retrouve en petites quantités sous forme libre, les *p*-HCA sont principalement présents sous la forme d'esters. Par exemple, l'AF et le *p*-AC sont estérifiés aux arabinoses des hémicelluloses dans le blé et le maïs, et à des phytostérols dans le riz (oryzanol A et C) ; l'AS est présent sous la forme de sinapine (ester de choline) dans le colza et la moutarde, alors que l'AC est estérifié à l'acide quinique (acide chlorogénique) dans le café, l'endive ou encore le tournesol (figure 2).

### Le prix, le sempiternel verrou au développement industriel et à la commercialisation des produits biosourcés

Bien qu'il y ait de plus en plus d'intérêt vis-à-vis des *p*-HCA, le verrou majeur à leur (bio)production à l'échelle industrielle est leur coût relativement élevé qui les rend peu compétitifs par rapport aux synthons pétrosourcés (voir tableau). Pour lever ce verrou, penchons-nous sur les trois méthodes actuelles de (bio)production (extraction de la biomasse,

synthèse chimique, biosynthèse) et leurs limitations, et identifions les différents leviers sur lesquels agir pour les surmonter [1].

### Extraction des acides *p*-hydroxycinnamiques à partir de la biomasse

#### Saponification des esters des *p*-HCA

Puisqu'ils sont principalement présents sous forme d'esters dans la biomasse, la méthode de récupération des *p*-HCA la plus répandue est donc tout classiquement une hydrolyse (saponification). Un mélange eau/alcool est très souvent utilisé pour extraire les esters de *p*-HCA. Bien que le méthanol ait été largement utilisé, son remplacement par l'éthanol (moins toxique) lui est aujourd'hui préféré [2-3]. Dans un contexte d'éco-extraction, les micro-ondes, les ultrasons, les enzymes, les solvants pressurisés, mais aussi les liquides ioniques/solvants eutectiques profonds, ont été utilisés pour améliorer l'extraction des esters [1]. L'obtention des *p*-HCA sous forme acide à partir des AF et *p*-AC estérifiés aux hémicelluloses peut se faire selon deux voies : une saponification classique [4] ou une hydrolyse enzymatique [5]. Bien que la première voie soit généralement moins coûteuse, la seconde – biotechnologique – permet d'obtenir plus facilement le label « naturel » et donc de vendre les *p*-HCA à des prix plus élevés. Pour réduire le coût de l'hydrolyse enzymatique, les options sont :

- de développer des cocktails enzymatiques plus performants et requérant des conditions d'utilisation moins contraignantes (pas de contrôle de pH) ;
- de trouver des moyens pour les réutiliser (immobilisation sur support solide) ;
- de trouver des voies de production de ces cocktails à l'échelle industrielle moins coûteuses.

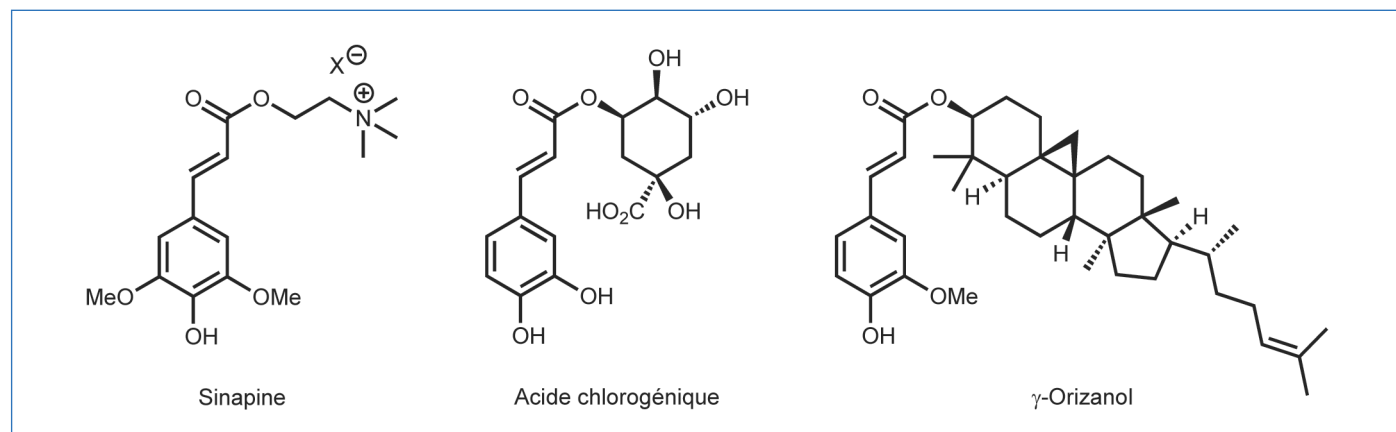


Figure 2 - Esters naturels de *p*-HCA.

| Composés                   | Prix (\$/kg)* | Marché (M\$) | Volume estimé (t/an) |
|----------------------------|---------------|--------------|----------------------|
| <b><i>p</i>-AC</b>         | 115 – 330     | 39,2 (2016)  | 118 – 340            |
| <b>AC</b>                  | 450 – 900     | N.D.         | N.D.                 |
| <b>AF</b>                  | 180 – 380     | 53 (2019)    | 139 – 294            |
| <b>AS</b>                  | 370 – 1 200   | N.D.         | N.D.                 |
| <b>Acide chlorogénique</b> | 3 000 – 7 900 | 130 (2017)   | 16 – 43              |

Tableau - Prix et marché pour les *p*-HCA et l'acide chlorogénique.

\* Pureté > 95 % ; N.D. : non disponible.

## Purification des *p*-HCA

L'hydrolyse menant à des mélanges plus ou moins complexes (liqueurs), il est indispensable de mettre en œuvre des procédés de purification pour récupérer les *p*-HCA sous forme suffisamment pure. Cependant, si la part de l'hydrolyse sur le coût global de production des *p*-HCA est relativement faible, celui de la purification peut représenter plus de 30 %. Cette étape est donc celle qui nécessite le plus d'attention, et donc d'innovation. Les défauts majeurs des techniques chromatographiques et d'extraction liquide, couramment utilisées pour les *p*-HCA, résident dans l'utilisation de solvants organiques (souvent toxiques, et à grands volumes), ou encore de résines qu'il faut régulièrement régénérer (production de sels en grande quantité). Les techniques membranaires, plus pertinentes à la fois d'un point de vue économique et durabilité, sont donc les techniques sur lesquelles les efforts d'optimisation devraient être principalement menés.

## Quid de l'enrichissement des plantes en *p*-HCA par biotechnologie verte ?

Au-delà des considérations (bio)éthiques qui ne sauraient être abordées ici, une autre voie possible pour optimiser les coûts de production des *p*-HCA est de travailler à l'amélioration génétique des biomasses pour les enrichir en *p*-HCA. En effet, un des verrous majeurs de la production des *p*-HCA à partir de l'extraction directe depuis la biomasse est la faible teneur en ces composés (en général pas plus de 10 % massique). Ceci nécessite non seulement de traiter des volumes de biomasses conséquents pour produire des tonnes de *p*-HCA, mais surtout de trouver une façon de valoriser les coproduits (qui sont bien plus importants en volume !) de ces procédés de production.

## Synthèse chimique des acides *p*-hydroxycinnamiques à partir de molécules biosourcées

Pour un chimiste organicien, l'alternative la plus évidente à l'extraction des *p*-HCA à partir de la biomasse consiste à les synthétiser. L'objectif étant de proposer des voies de synthèse durables, le choix s'est naturellement porté sur la condensation de Knoevenagel-Doebner mettant en jeu l'acide malonique et les *p*-hydroxybenzaldéhydes correspondants – *p*-hydroxybenzaldéhyde (*p*-AC), vanilline (AF), 4,5-dihydroxybenzaldéhyde (AC) et syringaldéhyde (AS) –, tous biosourcés ou biosourçables (figure 3).

Bien entendu, des alternatives plus vertes ont été développées. Un premier pas a été réalisé en activant la réaction sous micro-ondes et en substituant la pyridine par de la pipéridine dans le DMF [6]. Une étape majeure a été ensuite franchie avec le remplacement de ces deux amines toxiques par des

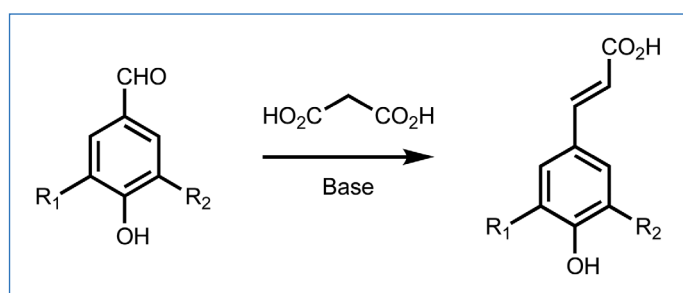


Figure 3 - Synthèse de *p*-HCA via condensation de Knoevenagel-Doebner.

acides aminés dans de l'éthanol,  $\beta$ -alanine et DBU d'un côté [7], puis L-proline de l'autre [8]. Une autre approche, cette fois sans solvant ni amine, a été décrite en présence d'hydrogéné-carbonate d'ammonium [9].

Au-delà du fait que de telles synthèses compliquent l'obtention de label « naturel », leur pertinence à l'échelle industrielle requiert :

- des processus classiques, ce qui n'est pas forcément le cas pour une activation sous micro-ondes ;
- l'utilisation de solvants non toxiques et facilement recyclables (feu vert pour l'éthanol), ou mieux l'absence de solvants ;
- la capacité de réutiliser la base pour diminuer les coûts.

Pour ce dernier point, la mise en œuvre de catalyse hétérogène, notamment par immobilisation d'acide aminé sur support solide, apparaît comme une voie d'amélioration pertinente. Une autre piste réside également dans la transposition de la synthèse en « batch » vers la synthèse en flux.

Il est important de noter que les considérations faites précédemment sur l'étape de purification dans le cadre de l'extraction des *p*-HCA à partir de la biomasse s'appliquent également ici.

## La biologie de synthèse : l'avenir pour la production des acides *p*-hydroxycinnamiques à grande échelle ?

Comme nous l'avons vu un peu plus tôt, les *p*-HCA sont produits, *in planta*, à partir de la L-phénylalanine et la L-tyrosine via le « phenylpropanoid pathway ». Bien que cette voie de synthèse n'est pas naturellement présente dans les micro-organismes couramment utilisés dans l'industrie (*E. Coli*, *S. Cerevisiae*), elle peut y être implémentée par ingénierie métabolique [1]. À ce jour, les meilleurs résultats ont été obtenus pour le *p*-AC, le *p*-HCA le plus simple structurellement parlant. L'obtention des autres *p*-HCA s'avère plus compliquée du fait de la nécessité de réaliser des substitutions (ajouts de OH) et des fonctionnalisations régiosélectives (méthylation). Dans tous les cas, nous sommes encore loin de productivités industrielles où l'on considère généralement un procédé viable à partir de 20 g.L<sup>-1</sup>. Les pistes d'améliorations du procédé biotechnologique portent aujourd'hui sur l'amélioration de la productivité et du coût.

Les leviers principaux sur lesquels nous pouvons jouer sont :

- l'utilisation de levures plutôt que de bactéries, les premières étant moins sensibles aux variations de pH mais surtout plus adaptées à l'expression des cytochromes P450 impliquées dans le « phenylpropanoid pathway » ;
- une amélioration du flux du carbone vers le *p*-HCA d'intérêt ;
- la transposition du procédé en « batch » vers du « fedbatch », voire du continu ;
- l'utilisation et l'optimisation d'un milieu de fermentation moins coûteux, par exemple des coproduits de l'industrie agroalimentaire riches en sucres et nutriments ;
- le couplage d'un procédé d'extraction en continu de type « in-situ/in-stream product recovery » (ISPR), notamment à l'aide d'un contacteur à membrane [10].

En effet, en plus de permettre le déplacement de l'équilibre réactionnel (le flux de carbone) vers la production du *p*-HCA d'intérêt – le bon vieux « principe de Le Châtelier » s'applique également en biotechnologie ! –, cette technique permet à la fois de lever l'inhibition causée par l'acide phénolique sur le micro-organisme, mais aussi de limiter sa décarboxylation et la formation du dérivé styrénique correspondant. Au-delà

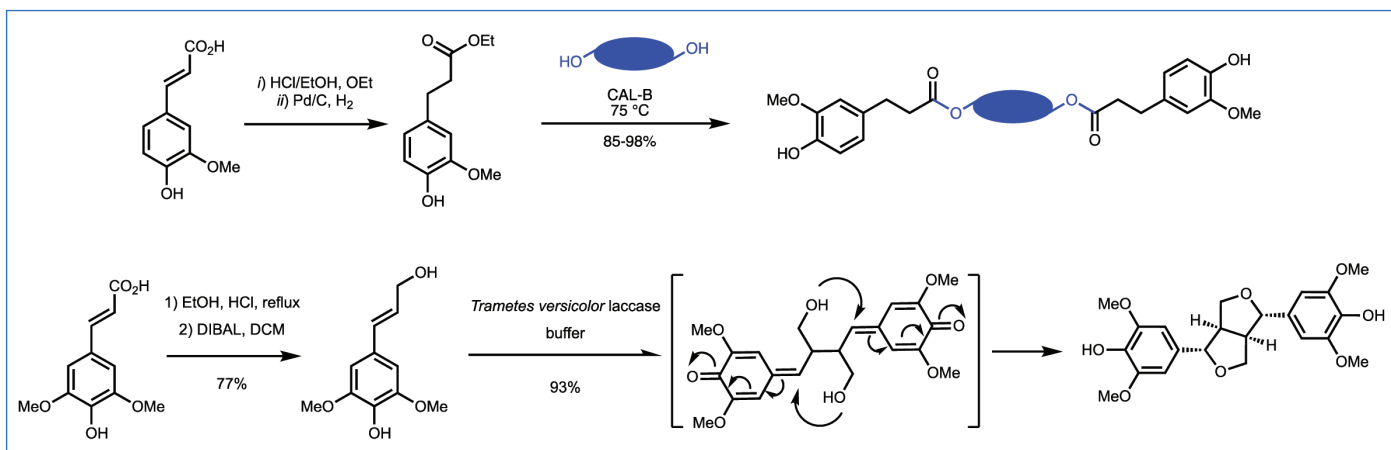


Figure 4 - Synthèses chimio-enzymatiques de bisphénols issus d'acide férulique (haut) et d'acide sinapique (bas).

des avantages que l'ISPR apporte au niveau de la productivité, il permet également de simplifier de manière drastique la purification et son coût.

### Que peut-on synthétiser à partir des acides *p*-hydroxycinnamiques ?

Les *p*-HCA ont été utilisés comme synthons dans une grande variété de synthèses. Pour illustrer leur fort potentiel, nous avons choisi de prendre comme exemple la production de dérivés d'AF et d'AS qui se sont avérés être de potentielles alternatives biosourcées et non toxiques au bisphénol A, mais aussi à de nouveaux antioxydants, monomères et additifs biosourcés.

#### Des alternatives moins toxiques au bisphénol A

Après estérification de Fisher de l'acide férulique et hydrogénation pallado-catalysée du mélange réactionnel, l'ester éthylique saturé correspondant peut être transestérifié avec toute une gamme de diols en présence de lipase *Candida antarctica* de type B (CAL-B) et en l'absence de solvant organique, et ce avec des rendements supérieurs à 85 % [11] (figure 4). Validés à l'échelle du kilo, les bisphénols obtenus peuvent être purifiés par un procédé membranaire, ce qui permet d'envisager leur production à une échelle industrielle. Selon un procédé, lui aussi biocatalytique, l'acide sinapique peut être transformé en syringarésinol selon la séquence réactionnelle suivante : estérification de Fisher, réduction, et dimérisation enzymatique régiosélective (couplage radical-radical) – suivie d'une double cyclisation intramoléculaire – en présence de laccase de *Trametes versicolor* en milieu aqueux [12] (figure 4).

#### De nouveaux antioxydants biosourcés

L'étude de leur capacité à piéger des radicaux a démontré leur potentiel comme antioxydants, notamment pour la protection des polymères [13]. Par la suite, l'innocuité de ces nouveaux composés vis-à-vis des récepteurs endocriniens ayant été prouvée, ils ont été utilisés pour préparer des résines époxy-amines dont les propriétés thermomécaniques ont été comparées à celles issues du bisphénol A [14-16]. Bien que seul le syringarésinol permette d'atteindre des propriétés comparables aux résines issues du bisphénol A, les bisphénols issus de l'AF offrent, grâce à leurs fonctions esters, la possibilité de dégrader les résines époxy-amines correspondantes par une simple hydrolyse (acide ou basique) (figure 5).

#### De nouveaux additifs et monomères pour les polymères

Plus récemment, il a été démontré que l'ajout du bisphénol issu de l'AF et du butan-1,4-diol dans du PLA à hauteur de 25 % massique permettait d'obtenir un matériau 100 % biosourcé élastomère et à mémoire de forme, uniquement au travers de liaisons non covalentes (liaisons hydrogène et  $\pi$ -stacking) [17-18]. Toujours dans le domaine des polymères, les *p*-HCA peuvent être décarboxylés – par voie chimique [9, 19] ou biotechnologique [20] – pour produire les dérivés styréniques correspondants, ouvrant ainsi la voie vers des polymères de types polyacrylates offrant des possibilités de post-fonctionnalisation [9].

#### Des filtres UV polyfonctionnels pour l'industrie cosmétique

Une autre voie de valorisation des *p*-HCA consiste à les (bio)transformer en *p*-hydroxybenzaldéhydes correspondants (vanilline) qui sont aussi des synthons de choix. La vanilline, par exemple, a été utilisée comme monomère pour la production de polymères et autres résines époxy-amines [21]. Ces *p*-hydroxybenzaldéhydes ont également permis, *via* les condensations de Knoevenagel et de Knoevenagel-Doebner, la synthèse de plusieurs familles de filtres UV biosourcés prometteurs, capables de remplacer avantageusement l'octinoxate et l'avobenzone (filtres UV pétrosourcés et toxiques), tout en apportant des propriétés biologiques supplémentaires (antioxydant, anti-tyrosinase) [22-25] (figure 6).

### La transdisciplinarité, un atout majeur pour l'innovation

Les *p*-HCA sont indéniablement des synthons biosourcés d'intérêt pour le développement d'alternatives durables à un certain nombre de composés pétrosourcés que l'on retrouve dans les secteurs de la cosmétique, de la pharmaceutique, de la plasturgie ou encore de l'agroalimentaire. Le coût de production est le principal frein au développement de ces synthons à l'échelle industrielle, suivi par le caractère durable des procédés de production et l'innocuité des produits. Si combiner chimie verte et biotechnologies apparaît être un atout majeur pour verdir les (bio)procédés de synthèse, le génie des procédés (« downstream process ») et le génie chimique sont, quant à eux, les disciplines scientifiques qui permettront de rendre ces procédés plus productifs et moins coûteux, notamment *via* l'intégration des différentes étapes unitaires (ISPR).

|                      | Bisphénol-A (BPA)          | Isosorbide diférolate (IDF)   | Syringarésinol (SYR)  |
|----------------------|----------------------------|---|---|
|                      |                            |   |   |
| Origine              | ☒ Pétrole                  | ☑ Biomasse  | ☑ Biomasse  |
| Toxicité             | ☒ Perturbateur endocrinien | ☑ Pas perturbateur endocrinien  | ☑ Pas perturbateur endocrinien  |
| Résines époxy-amines | Propriétés mécaniques      | ☑ T <sub>g</sub> = 150 °C<br>☑ T <sub>α</sub> = 166 °C<br>☑ T <sub>deg</sub> = 326 °C | ☑ T <sub>g</sub> = 126 °C<br>☑ T <sub>α</sub> = 157 °C<br>☑ T <sub>deg</sub> = 298 °C |
|                      | Dégradation                | ☑ Non dégradable (NaOH ni HCl)  | ☑ Dégradable (NaOH et HCl)  |
|                      |                            |   | ☑ Non dégradable (NaOH ni HCl)  |

Figure 5 - Comparaison des résines époxy-amines biosourcées issues des *p*-HCA à celle issue du BPA.

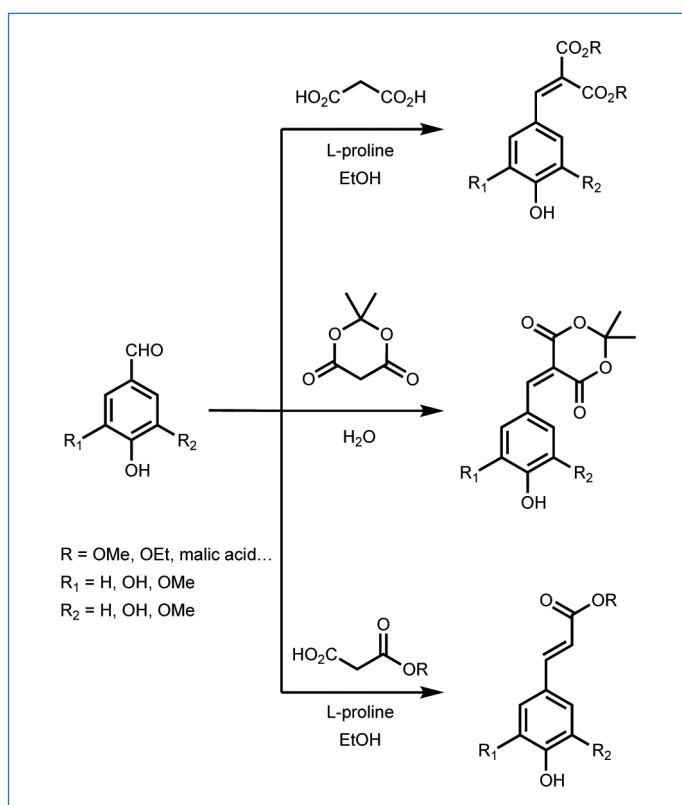


Figure 6 - Synthèses durables de filtres UV via les *p*-hydroxybenzaldéhydes accessibles à partir des *p*-HCA.

Une telle approche pluridisciplinaire combinant biologie de synthèse, chimie classique, génie des procédés et génie chimique est de plus en plus mise à profit au niveau industriel ; on peut notamment citer les récents exemples de l'acide acrylique obtenu par déshydratation métallo-catalysée d'acides 3-hydroxypropionique ou lactique produits par fermentation (Cargill et Procter & Gambel) [26], ou encore du méthyl diphényl diisocyanate (MDI) obtenu à partir d'aniline biosourcée, elle-même synthétisée par un procédé chimio-enzymatique faisant intervenir successivement un

micro-organisme et un catalyseur chimique, et utilisant du glucose et de l'ammoniaque comme matières premières (Covestro, University of Stuttgart, RWTH Aachen University et Bayer) [27].

Peut-on encore douter aujourd'hui que la clé du succès des bioraffineries – et de la bioéconomie – réside dans notre capacité à développer des approches pluridisciplinaires ?

- [1] A.L. Flourat *et al.*, Accessing *p*-hydroxycinnamic acids: chemical synthesis, biomass recovery, or engineered microbial production?, *ChemSusChem*, **2020**, *13*, p. 1-13.
- [2] E. Achinivu, A.L. Flourat, F. Brunissen, F. Allais, Valorization of waste biomass from oleaginous "oil-bearing" seeds through the biocatalytic production of sinapic acid from mustard bran, *Biomass Bioenergy*, **2021**, *145*, 105940.
- [3] V. Reungoat, F. Allais *et al.*, Optimization of an ethanol/water-based sinapine extraction from mustard bran using response surface methodology, *Food Bioprod. Process.*, **2020**, *122*, p. 322-331.
- [4] T.N. Linh, H. Fujita, A. Sakoda, Release kinetics of esterified *p*-coumaric acid and ferulic acid from rice straw in mild alkaline solution, *Bioresour. Technol.*, **2017**, *232*, p. 192-203.
- [5] S. Dupoirson *et al.*, A novel and integrative process: from enzymatic fractionation of wheat bran with a hemicellulosic cocktail to the recovery of ferulic acid by weak anion exchange resin, *Ind. Crop. Prod.*, **2017**, *105*, p. 148-155.
- [6] L.M.M. Mouterde, F. Allais, Microwave-assisted Knoevenagel-Doebner reaction: an efficient method for naturally occurring phenolic acids synthesis, *Front. Chem.*, **2018**, *6*, 426.
- [7] L. Zhu *et al.*,  $\beta$ -alanine-DBU: a highly efficient catalytic system for Knoevenagel-Doebner reaction under mild conditions, *Chinese J. Chem.*, **2012**, *30*, p. 139-143.
- [8] C. Peyrot, A.A.M. Peru, L.M.M. Mouterde, F. Allais, Proline-mediated Knoevenagel-Doebner condensation in ethanol: a sustainable access to *p*-hydroxycinnamic acids, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, *7*, p. 9422-427.
- [9] J. Van Schijndel *et al.*, Preparation of bio-based styrene alternatives and their free radical polymerization, *Eur. Polym. J.*, **2020**, *125*, 109534.
- [10] J. Combes *et al.*, Solvent selection strategy for an ISPR (*in situ/in stream* product recovery) process: the case of microbial production of *p*-coumaric acid coupled with a liquid-liquid extraction, *Sep. Pur. Technol.*, **2021**, *259*, 118170.
- [11] F. Pion, A.R. Reano, P.-H. Ducrot, F. Allais, Chemo-enzymatic preparation of new bio-based bis- and triphenols: new versatile building blocks for polymer chemistry, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, p. 8988-997.
- [12] A.S. Jaufurally, A.R.S. Teixeira, L. Hollande, F. Allais, P.H. Ducrot, Optimization of the Laccase-catalyzed synthesis of ( $\pm$ )-syringaresinol and study of its thermal and antiradical activities, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, p. 5165-171.
- [13] A.F. Reano, S. Domenek, M. Pernes, J. Beaugrand, F. Allais, Ferulic acid-based bis/triphenols as renewable antioxidants for polypropylene and poly(butylene succinate), *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*, p. 6562-571.



[14] M. Janvier *et al.*, Syringaresinol: a renewable and safer alternative to bisphenol A for epoxy-amine resins, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, p. 738-746.

[15] R. Ménard, S. Caillol, F. Allais, Ferulic acid-based renewable esters and amides-containing epoxythermosets from wheat bran and beetroot pulp: chemo-enzymatic synthesis and thermo-mechanical properties characterization, *Ind. Crops Prod.*, **2017**, *95*, p. 83-95.

[16] A. Maiorana *et al.*, Structure property relationships of biobased *n*-alkyl bisferulate epoxy resins, *Green Chem.*, **2016**, *18*, p. 4961-973.

[17] A. Gallos *et al.*, Blending ferulic acid derivatives and polylactic acid into biobased and transparent elastomeric materials with shape memory properties, *Biomacromolecules*, **2021**, *22*, p. 1568-578.

[18] V.S. Raghuvanshi, A. Gallos, D.J. Mendoza, M. Lin, F. Allais, G. Garnier, Nanocrystallisation and self-assembly of biosourced ferulic acid derivative in polylactic acid elastomeric blends, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2021**, *606*, p. 1842-851.

[19] S. Cadot, N. Rameau, S. Mangematin, C. Pinel, L. Djakovitch, Preparation of functional styrenes from biosourced carboxylic acids by copper catalyzed decarboxylation in PEG, *Green Chem.*, **2014**, *16*, p. 3089-097.

[20] K.L. Morley, S. Grosse, H. Leish, P.C.K. Lau, Antioxidant canolol production from a renewable feedstock via an engineered decarboxylase, *Green Chem.*, **2013**, *15*, p. 3312-317.

[21] S. Fadlallah, P. Sinha Roy, G. Garnier, K. Saito, F. Allais, Are lignin-derived monomers and polymers truly sustainable? An in-depth green metrics calculations approach, *Green Chem.*, **2021**, *23*, p. 1495-535.

[22] C. Peyrot *et al.*, Expedient and sustainable two-step synthesis of sinapoyl-L-malate and analogues: towards nonendocrine disruptive bio-based and water-soluble bioactive compounds, *Green Chem.*, **2020**, *22*, p. 6510-518.

[23] M.M. Mention, A.L. Flourat, C. Peyrot, F. Allais, Biomimetic regioselective and high-yielding Cu(I)-catalyzed dimerization of sinapate esters in green solvent Cyrene™: towards sustainable antioxidant and anti-UV ingredients, *Green Chem.*, **2020**, *22*, p. 2077-85.

[24] B. Rioux, C. Peyrot, M.M. Mention, F. Brunissen, F. Allais, Sustainable synthesis of *p*-hydroxycinnamic diacids through proline-mediated Knoevenagel condensation in ethanol: an access to potent phenolic UV filters and radical scavengers, *Antioxidants*, **2020**, *9*, 331.

[25] M.D. Horbury *et al.*, Towards symmetry driven and nature inspired UV filter design, *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 4748.

[26] <https://cen.acs.org/business/biobased-chemicals/Cargill-gives-biobased-acrylic-acid/98/i20>

[27] [www.covestro.com/en/sustainability/flagship-solutions/bio-based-aniline](http://www.covestro.com/en/sustainability/flagship-solutions/bio-based-aniline)

**Florent ALLAIS**,  
 Directeur de l'URD Agro-Biotechnologies Industrielles (ABI),  
 CEBB, AgroParisTech, Pomacle ; Adjunct Professor, Department  
 of Chemical Engineering, Monash University, Clayton, VIC  
 (Australie), et Courtesy Associate Professor, Department of  
 Chemistry, University of Florida, Gainesville (FL, E.-U.).

\* [florent.allais@agroparistech.fr](mailto:florent.allais@agroparistech.fr)

# TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS ILLUSTRÉS

En 1869, Dmitri Mendeleïev pose les premiers concepts du tableau périodique des éléments. L'alphabet du chimiste. Près de 150 ans de recherche seront nécessaires pour confirmer l'existence des 118 atomes qui le constituent. Associés en une infinité d'assemblages par la nature et le chimiste, ces atomes sont à la base des innovations et des objets de notre quotidien. Derrière ce tableau se cache une modernité que l'on prend plaisir à (re)découvrir.

**LÉGENDE**

- HALOGÈNES
- GAZ NOBLES
- MÉTAUX ALCALINS
- MÉTAUX ALCALINO-TERREUX
- MÉTAUX DE TRANSITION
- LANTHANIDES
- ACTINIDES
- AUTRES

Les cases sans illustration correspondent aux atomes artificiels

Numéro atomique — 29 — 63,55 — Masse molaire (g/mol)

— Cu — Symbole chimique

— CUIVRE — Nom

Pour en savoir plus,  
[lelementarium.fr](http://lelementarium.fr)

**FRANCE  
CHIMIE**

**#GracealaChimie**

**#AnnedelaChimie**

Société Chimique de France  
Le réseau des chimistes