
**OLIGOMERISATION ENZYMATIQUE D'ALCOOLS
PHYDROXYCINNAMIQUES : PRODUCTION DE SYNTHONS ET
ADDITIFS POUR LA CHIMIE DES POLYMERES¹**

Thèse de **Abdus Samad JAUFURALLY**

Analysée par **Jean-François MOROT GAUDRY**

Florent **ALLAIS**, Professeur, Chaire ABI-AgroParisTech Directeur de thèse
Paul-Henri **DUCROT**, Directeur de recherche, INRA/Agro Paris Tech Directeur de thèse

Monsieur Abdus Samad Jaufurally a réalisé un travail de thèse sur l'oligomérisation enzymatique d'alcools p-hydroxycinnamiques en relation avec la production de synthons (éléments de base utilisés en synthèse organique) et d'additifs pour la chimie des polymères. Ce travail de recherche a été effectué à l'Institut des Sciences et Industrie du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech), sous la direction de Florent Allais et de Paul-Henri Ducrot.

L'utilisation massive des produits carbonés fossiles, charbon, gaz et pétrole dont la ressource n'est pas inépuisable, a permis un développement énergétique et chimique sans précédent qui a provoqué toutefois des bouleversements importants sur l'environnement dont l'humanité n'a pris conscience que récemment. Ces considérations ont amené à rechercher d'autres sources énergétiques et de carbone pour remplacer, au moins partiellement, les produits fossiles. Les végétaux (matière agricole, bois, algues) peuvent constituer une véritable alternative aux molécules organiques fossiles, tant en ce qui concerne le secteur énergétique que celui des matériaux et autres produits dérivés du pétrole. Substituer au pétrole une matière organique d'origine biologique, végétale, permet de considérer une nouvelle chimie dite « Chimie issue du végétal » ou « Chimie biosourcée ». Cette forme de chimie, ancienne à l'origine, est une chimie « douce », économe en énergie, peu polluante dont le surcoût apparent n'est en fait que relatif. En effet, contrairement aux produits fossiles, les produits renouvelables supportent les dépenses qui sont liées au seul renouvellement de leur gisement et de leurs ressources dans le temps présent. De ce fait, de nombreuses recherches sont entreprises pour rechercher et valoriser les substances issues du végétal pour remplacer les produits issus du pétrole dans le domaine de la chimie. C'est l'objet de la recherche d'AS Jaufurally.

¹ Thèse de l'Institut des Sciences et des Industries du vivant et de l'environnement AgroParis Tech, Chaire Agro Biotechnologies Industrielles, soutenue le 12 décembre 2016 au Centre Européen de Biotechnologie et de Bioéconomie (CEBB) à Pomacle (51).

AS Jaufurally s'intéresse aux molécules biosourcées, les lignines, coproduits de la méthodologie de fabrication des biocarburants (et du papier). Ces déchets ligneux ont été considérés pendant longtemps comme de simples combustibles en raison de leur haut pouvoir calorifique et de la difficulté à les valoriser chimiquement du fait que ce sont des composés complexes et hétérogènes.

Les lignines présentent toutefois des propriétés mécaniques, thermiques, hydrophobes et chimiques intéressantes pour la fabrication de matériaux. Les lignines, de plus, commencent depuis peu à pouvoir être valorisées après traitement par voie chimique ou biotechnologique pour produire des matières premières aromatiques simples, se présentant sous formes de composés phénoliques purs, c'est-à-dire sous forme de monomères et dimères qui manifestent des aptitudes à la réticulation, qualités très recherchées dans le domaine de l'élaboration de polymères biosourcés conformes à un développement durable. Les molécules phénoliques sont aussi très appréciées pour leurs propriétés anti-oxydantes et entrent dans de nombreuses formulations agro-alimentaires et cosmétiques. Ces nouvelles approches technologiques ne sont pas encore parfaitement maîtrisées, mais de nombreuses équipes de recherche travaillent actuellement dans le monde en vue d'en améliorer les performances.

L'auteur rappelle que les lignines naturelles sont issues de la copolymérisation enzymatique de trois monomères phénoliques, alcools p-hydroxycinamiques encore appelés monolignols. Ces composés simples, en présence d'oxydases sont transformés en radicaux phénoxy. Grâce au haut degré de conjugaison de ces molécules, les radicaux peuvent se délocaliser pour donner plusieurs espèces radicalaires. Les espèces formées sont très réactives et se recombinent de façon aléatoire aboutissant à une structure de lignines très complexes et poly-dispersées. Les lignines brutes sont obtenues à partir d'une copolymérisation enzymatique non contrôlée qui dépend de la nature des plantes, de leurs conditions de culture et des méthodes d'extraction. C'est un handicap pour leur valorisation, car en chimie il est nécessaire d'avoir des produits stables, régulièrement homogènes, ce qui implique une copolymérisation étroitement contrôlée.

En conséquence, AS Jaufurally a orienté son travail de recherche sur la mise au point de méthodologies de dépolymérisation contrôlée des lignines en monomères ou dimères phénoliques simples, les alcools p-hydroxycinamiques, utilisés ensuite comme « building block » pour leur transformation également contrôlée en polymères d'intérêt en chimie, pouvant se substituer aux produits d'origine pétrosourcée.

Ce mémoire comporte six chapitres sans compter l'introduction et la conclusion. Dans le premier chapitre très documenté, AS Jaufurally présente les composés intervenant dans la synthèse des lignines et leurs propriétés en particulier anti-oxydantes. Il décrit avec beaucoup de détails et de précision la synthèse des polymères et les méthodologies associées. La synthèse des lignines fait l'objet de description soignée, fournie, complète et bien illustrée. Ce chapitre est une source d'information récente très utile pour toute personne qui souhaite avoir un regard

exhaustif sur les avancées des connaissances dans le domaine des polymères phénoliques synthétisés par les végétaux.

Le second chapitre porte sur les études de la polymérisation contrôlée *in vitro* des constituants élémentaires des lignines, les monolignols, alcools cinnamyliques G (alcool sinapylique) et S (alcool coniférylique) dans le cas présent, en présence d'une laccase à activité oxydante issue de *Tremetes versicolor*, champignon lignivore vecteur de la pourriture blanche du bois. Les résultats de ce chapitre sont l'aboutissement d'un très important travail de chimie de synthèse mené très méticuleusement, suivi de contrôles précis par des approches physicochimiques des conditions expérimentales et des produits formés. L'objectif est d'obtenir des polymères biosourcés les plus réguliers issus d'une copolymérisation maîtrisée.

Le troisième chapitre est consacré à l'optimisation de la synthèse du syringarésinol, un dimère naturel de l'alcool sinapylique présent dans la paroi secondaire des végétaux. Ce composé constitue une alternative prometteuse aux bisphénols pétrochimiques, sa synthèse est néanmoins un challenge important. Dans le cadre d'études basées sur des considérations mécanistiques issues de l'étude chimique de la biosynthèse des lignines, il a été possible d'optimiser cette méthodologie par dimérisation biocatalytique de l'alcool sinapylique biosourcé. Le syringarésinol montre des similitudes structurales fortes avec le bisphénol A (BPA), à savoir deux fonctions phénoliques, qui permettent de l'inclure dans des chaînes polymériques, disposées autour d'un cœur rigide conférant aux polymères obtenus leurs qualités plastiques. Ce composé pourrait être utilisé pour la synthèse des résines epoxy-amines et comme additifs plastifiants et/ou antioxydants en remplacement du bisphénol A, composé classé comme molécule toxique, interdite progressivement dans les emballages agro-alimentaires.

Le quatrième chapitre fait état d'un travail concernant l'étude de la polymérisation du syringarésinol. Ce composé peut être utilisé pour synthétiser des polymères de type polyoléfines par dérivatisation et polymérisation par des procédés de type ADMET, polymérisation par méthathèse de diènes. La méthathèse est une réaction organique qui implique la redistribution de fragment alcyliène par scission d'une double liaison carbone-carbone dans les alcènes. Le syringarésinol peut également intervenir dans la formulation de résines époxy en utilisant différentes diamines comme durcisseurs. Dans tous les cas, les matériaux obtenus ont montré de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.

Le cinquième chapitre, décrit l'étude de la polymérisation par réaction thiol-ène de monomères issus du syringarésinol. Les réactions thiol-ène sont des réactions d'addition d'un thiol sur un alcène pour donner des sulfures d'alkyles (thioesters). La caractérisation de ces polymères est en cours.

Le sixième chapitre concerne l'étude des modifications du syringarésinol par l'épichlorhydrine pour obtenir un composé susceptible de remplacer le bisphénol A pour la synthèse des résines epoxy-amines résines thermo-durcissables largement employées dans

l'industrie. En effet, le syringarésinol ne présente pas la toxicité reprochée au bisphénol A qui est proscrit dans la composition des contenants alimentaires (biberons, bouteilles, conserves, etc.). Il n'arbore aucune activité oestrogénique et aucun problème de relargage potentiel de produits toxiques pour l'alimentation.

En conclusion, Monsieur AS Jaufurally qui maîtrise parfaitement les approches de la chimie organique a réalisé un travail original et de grande qualité sur la synthèse de produits biosourcés issus de composés ligneux, susceptibles de remplacer les composés pétrosourcés souvent considérés comme dangereux pour la santé. Ce travail mérite d'être poursuivi pour valoriser au mieux en chimie les produits issus des végétaux considérés généralement moins énergivores pour leur fabrication, moins toxiques et moins allergènes que les produits issus des réserves carbonées fossiles et en général facilement biodégradables. Alternative intéressante aux énergies fossiles, la biomasse végétale est à l'origine de produits biosourcés d'intérêt qui sont aujourd'hui l'objet d'enjeux majeurs. Enfin les résultats de ce travail ont déjà fait l'objet de publications dans des revues scientifiques internationales.

Optimization of the Laccase-Catalyzed Synthesis of (\pm)-Syringaresinol and Study of its Thermal and Antiradical Activities. Samad A. *et al.* Chemistry Select, 2016, **1**, 5165.

ADMET polymerization of biobased monomers deriving from syringaresinol. Hollande L. *et al.* RSC Advances 2016, **6**, 44297.

Syringaresinol: a renewable and safer alternative to bisphenol-A for epoxy-amine resins. Janvier M. *et al.* Chem Sus Chem, 2017, **10**, 738.