



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THÈSE DE DOCTORAT en Cotutelle



Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE
et de
L'UNIVERSITÉ de CARTHAGE

Spécialité Sciences du Bois et des Fibres

Présenté par

SAHMIM Wissem

Soutenance publique prévue le 20 décembre 2018

Modification chimique des extractibles de bois. Application à la protection du bois et des matériaux métalliques

Membres du jury :

Rapporteurs : **Bertrand CHARRIER**, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Khaled ALOUANI, Professeur, Université de Tunis Le Manar.

Examineurs : **Mohamed GHOU**L, Professeur, Université de Lorraine
Yasser BEN AMOR, Maître de Conférences, Université de Carthage
Christine GERARDIN, Professeur Université de lorraine (Directrice)
Leila DHOUIBI, Professeur, Université de Carthage (Directrice)

Invités : **Hubert CHAPUIS**, Maître de Conférences, Université de Lorraine
Delphine VEYS-RENAUX, Maître de Conférences, Université de Lorraine

SOMMAIRE

SOMMAIRE	3
INTRODUCTION	15
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	21
I. Mise au point bibliographique	23
I.1. Mise au point sur les extractibles du bois	23
I.1.1. Les Composants extractibles lipidiques	26
a) Structure	26
b) Propriétés et domaine d'application	28
I.1.2. Les Composants phénoliques et polyphénoliques.....	29
a) Structures	29
b) Propriétés et domaine d'application	30
I.1.3. Les flavonoïdes	30
a) Structures	30
b) Propriétés et domaine d'application	31
I.1.4. les lignanes.....	32
a) Structures	32
b) Propriétés et domaine d'application	33
I.1.4. Les tannins	33
a) Structure.....	33
b) Propriétés et domaine d'application	33
I.2. Etat de l'art sur la modification chimique des polyphénols	34
I.2.1 Acylation régiosélective sur polyphénols	35
a) Acylation des flavonoïdes.....	35
b) Acylation chimique des flavanones	38
c) Acylation chimique des flavanols.....	41
d) Acylation chimique des lignanes	43
I.2.2. Alkylation des flavonoïdes.....	44
I.2.3. Modification par voie enzymatique des flavonoïdes.....	45
a) Glycosylation des aglycones de flavonoïdes	45
b) Acylation des aglycones et les glycolyses de flavonoïdes	46
CHAPITRE II: MODIFICATION STRUCTURALE : RÉSULTATS ET DISCUSSION	50
II. Modification structurale : résultats et discussion.....	52
II.1. Acylation de la naringénine par un acide gras.....	52

II.1.1. Greffage des acides carboxyliques sur la naringénine sans DMAP	52
II.1.2 Greffage des acides carboxyliques sur la naringénine avec DMAP	53
II.2. Acylation de la catéchine par un acide gras.....	54
II.2.1. Greffage des acides carboxyliques sur la catéchine sans DMAP.....	55
II.2.2. Greffage des chlorures d'acides sur l'OH aliphatique de la catéchine	56
II.3. Greffage des acides carboxyliques sur l'OH aliphatique du mesquitol	57
II.4. Evaluation du pouvoir antioxydant.....	58
II.4.1 Inhibition de l'oxydation de LH	58
a) Mesure de l'activité antioxydante de la naringénine et leurs dérivés	59
b) Mesure de l'activité antioxydante de la catéchine et leurs dérivés.....	60
II.4.2. Réaction avec le DPPH ; détermination de la CE ₅₀	61
CHAPITRE III : PRÉSERVATION DU BOIS.....	62
III. Préservation du Bois.....	64
III.1. Mise au point	64
III.1.1. Préservation du bois par les biocides synthétiques.....	65
a) Système de conservation du bois à base d'eau	66
b) Systèmes de préservation à base d'huile	67
c) Systèmes d'émulsion	67
III.1.2. Préservation du bois par des extractibles.....	67
a) Préservation par des extraits des plantes.....	68
b) Préservation par les huiles naturelles.....	68
c) Complexes tanin-métal	69
d) Préservation par des extraits du bois	70
III.2. Résultats et discussions	71
III.2.1. Tests de durabilité après traitement par la catéchine et ses dérivés.....	72
a) Taux de rétention dans le bois	72
b) Détermination de l'efficacité antifongique.....	75
III.2.2. Tests de durabilité via des traitements par des formulations à base de propiconazole, catéchine ou dérivé lipophile.....	76
a) Taux de rétention dans le bois	76
b) Détermination de l'efficacité antifongique.....	78
CHAPITRE IV : PROTECTION DES MATÉRIAUX MÉTALLIQUES.....	81
IV. Protection des matériaux métalliques.....	83

V.1. Mise au point.....	83
IV.1.1. Mécanismes d'action des inhibiteurs de corrosion	84
a) Inhibiteur d'interface	84
b) Inhibiteur de neutralisation.....	85
c) Inhibiteur de piégeage.....	85
IV.1.2. Inhibiteurs organiques synthétiques	86
a) Les molécules organiques simples.....	86
b) Polymères organiques synthétiques.....	87
IV.1.3. Inhibiteurs de corrosion biosourcés.....	88
IV.2. Protection contre la corrosion d'un acier	91
IV.3. Résultats et discussion.....	91
IV.3.1. Pouvoir inhibiteur du mesquitol à différentes concentrations.....	91
a) Mesure du potentiel à circuit ouvert (Eco)	91
b) Courbes de polarisation $i=f(E)$	92
c) Spectres d'impédance électrochimique	93
IV.3.2. Pouvoir d'inhibition de la catéchine à différentes concentrations.....	94
a) Mesure du potentiel à circuit ouvert (Eco)	94
b) Courbes de polarisation $i=f(E)$	94
c) Spectres d'impédance électrochimique	95
IV.3.3. Pouvoir d'inhibition des extractibles (molécules pures)	96
a) Mesure du potentiel à circuit ouvert (Eco)	97
b) Courbes de polarisation $i=f(E)$	97
c) Spectres d'impédance électrochimique	98
IV.3.4. Efficacité d'inhibition de la catéchine et de son dérivé.....	99
b) Courbes de polarisation $i=f(E)$	100
b) Courbes de polarisation $i=f(E)$	100
c) Spectres d'impédance électrochimique	101
IV.3.5. Efficacité d'inhibition de la mesquitol et de son dérivé.....	102
a) Mesure du potentiel de circuit ouvert (Eco)	102
b) Courbes de polarisation $i=f(E)$	103
c) Spectres d'impédance électrochimique	104
IV.3.6. Observations au microscope électronique à balayage MEB	104
IV.3.7. Test de stabilité	106

CHAPITRE V: PARTIE EXPÉRIMENTALE	109
V. Partie expérimentale	111
V.1. Généralités.....	111
V.2. Synthèse.....	111
V.2.1. Synthèse des dérivés de la naringinine	111
a) Greffage d'un acide gras sur la naringinine on position C-4'	112
b) Greffage d'un acide gras sur la naringinine on position C-7.....	114
V.2.2. Synthèse des dérivés de la catéchine	115
a) Greffage d'un acide gras sur la catéchine on position C-4'	116
b) Greffage d'un acide gras sur la catéchine on position C-3.....	119
V.2.3. Synthèse des dérivés de mesquitol	122
V.3. Matériau bois.....	126
V.3.1. Matériels.....	126
a) Matériel biologique et milieu de culture.....	126
b) Autres matériels	127
V.3.2. Méthodes	128
a) Méthode d'imprégnation.....	128
b) Méthode de lessivage.....	128
c) Exposition des éprouvettes aux champignons	129
V.4. Matériau métallique.....	129
V.4.1 Matériels utilisés.....	129
V.4.2. Mesure du potentiel de circuit ouvert	131
V.4.3. Polarisation potentiodynamique	131
V.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	131
V.4.5 Analyse de surface.....	132
V.5. Mesure de pouvoir antioxydant	132
V.5.1. Inhibition de l'oxydation induite du linoléate de méthyle.....	132
a) Dispositive experimental	133
b) Méthode de mesure.....	134
c) Mode opératoire	134
V.5.2. Réactivité avec le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH).....	135
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	137
REFERENCES	141

Liste des figures	Pages
Figure 1: Classification générale et contenu des composants chimiques du bois	23
Figure 2: Principaux composants du bois	24
Figure 3 : Exemples des structures des extractibles identifiés au bois	25
Figure 4: Exemples des structures d'extractibles identifiés chez des végétaux	26
Figure 5: les structures des principaux terpènes connus	28
Figure 6: Exemple des phénols simples et acides phénoliques	29
Figure 7 : Les principaux cycles de base de différentes classes des flavonoïdes avec des exemples correspondants	31
Figure 8 : Piégeage des espèces réactives à l'oxygène ($R^\bullet$) par les flavonoïdes	31
Figure 9: Exemple de lignanes.....	32
Figure 10: Structure de tanin hydrolysable (a), tanin condensé (b)	33
Figure 11: Structure de composé de la procyanidine B4	35
Figure 12 : Structure des composés de la génistéine et la daidzéine	37
Figure 13 : Structure activité de la quercétine	44
Figure 14 : Sites d'acylation de la rutine (à droite) et de la naringine (à gauche).....	47
Figure 15 : Consommation d'oxygène lors de l'oxydation du linoléate de méthyle (LH) en présence de la naringénine et ses dérivés à 2.10^{-2} M.....	59
Figure 16 : Consommation d'oxygène lors de l'oxydation du linoléate de méthyle (LH) en présence de la catéchine et ses dérivés à 10^{-3} M.....	60
Figure 17: Structure de molécules testées pour la préservation du bois	72
Figure 18 : Gains en pourcentage en poids (WPG) d'échantillons non traités avec différentes concentrations de catéchine naturelle et de catéchine greffée avec de l'acide gras à 5%.....	73
Figure 19: Gains en pourcentage en poids (WPG) d'échantillons non traités avec différentes concentrations de catéchine naturelle et de catéchine greffée avec de l'acide gras à 10%.....	74
Figure 20 : Evolution des pertes de poids des échantillons de bois imprégnés avec les différentes formulations exposées à <i>Coriolus versicolor</i> pendant 16 semaines à 22 ° C traité à 5%.....	75
Figure 21 : Evolution des pertes de poids des échantillons de bois imprégnés avec les différentes formulations exposées à <i>Coriolus versicolor</i> pendant 16 semaines à 22 ° C traité à 10%.....	76
Figure 22: Evolution des pertes de poids des échantillons de bois imprégnés avec les différentes formulations exposées à <i>Coriolus versicolor</i> pendant 16 semaines à 22 ° C traité 2% et propiconazole à 0.01%.....	77
Figure 23 : Evolution des pertes de poids des échantillons de bois imprégnés avec les différentes formulations exposées à <i>Coriolus versicolor</i> pendant 16 semaines à 22 ° C traité à 2% plus 0.01% de catéchine et son dérivé et propiconazole.....	79
Figure 24 : Classification basée sur le mode d'inhibition	84
Figure 25 : Structures des composés : 2-undecyl-1-sodium ethanoate-imidazoline salt (a), Thiourea (b)	87
Figure 26 : Structure de polyvinylpyrrolidone.....	87
Figure 27 : Exemples des structures chimiques des flavonoïdes : quercétine (a), 6,8-di - ((4- (2-hydroxyéthyl) pipérazin-1-yl) méthyl) -quercétine (b), 3-Hydroxy-7-methoxy-2-phenylchromen-4-one (c), épicatechine (d) et épicatechine gallate (e).....	88
Figure 28 : Exemples des structures des molécules : acide ascorbique (a), acide succinique (b), tryptamine (c) et de la caféine (d)	90
Figure 29 : Mécanisme d'adsorption de (-) -épicatechine	91

Figure 30 : Mesures de potentiel de circuit ouvert (Eoc) effectuées lors de l'immersion en acier dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur mesquitol...	92
Figure 31 : Courbes de polarisation cathodiques et anodiques enregistrées sur l'acier après 24 h d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur mesquitol.	92
Figure 32 : Les spectres d'impédance dans la représentation Bode enregistrée sur l'acier après 2 h (ligne pointillé) ou 20 h (ligne continue) d'immersion au potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M et en présence de 5.10^{-3} mol/l de la catéchine et son dérivé.....	93
Figure 33 : Mesures du potentiel à circuit ouvert (Eoc) effectuées lors de l'immersion de l'acier dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur catéchine. ..	94
Figure 34 : Courbes de polarisation cathodiques et anodiques enregistrées sur l'acier après 24 h d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur catéchine.	95
Figure 35 : Les spectres d'impédance dans la représentation Bode enregistrée sur l'acier après 2 h (ligne pointillé) ou 20 h (ligne continue) d'immersion au potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur catéchine.....	96
Figure 36 : Mesures du potentiel à circuit ouvert (Eoc) effectuées lors de l'immersion d'acier dans une solution eau / éthanol contenant HCl à 1 M + 5.10^{-3} mol/L de l'inhibiteur	97
Figure 37 : Courbes de polarisation cathodiques et anodiques enregistrées pour l'acier après 24 h d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M en présence de 5.10^{-3} mol/l de catéchine ou mesquitol ou naringenine.....	98
Figure 38 : Les spectres d'impédance dans la représentation Bode enregistrés pour l'acier après 2 h (ligne pointillé) ou 20 h (ligne continue) d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M. en présence de 5.10^{-3} mol/l de catéchine ou mesquitol ou naringenine.	99
Figure 39: Mesures de potentiel de circuit ouvert (Eoc) effectuées lors de l'immersion de l'acier dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M et en présence 5.10^{-3} mol/l de la catéchine et son dérivé..	100
Figure 40 : Courbes de polarisation cathodiques et anodiques enregistrées sur l'acier après 24 h d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M et en présence de 5.10^{-3} mol/l de la catéchine et son dérivé	101
Figure 41 : Les spectres d'impédance dans la représentation Bode enregistrée sur l'acier après 2 h (ligne pointillé) ou 20 h (ligne continue) d'immersion au potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M et en présence 5.10^{-3} mol/l de la catéchine et son dérivé.....	101
Figure 42 : Mesures de potentiel de circuit ouvert (Eoc) effectuées lors de l'immersion en acier dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M et en présence 5.10^{-3} mol/l du mesquitol et son dérivé.....	102
Figure 43 : Courbes de polarisation cathodiques et anodiques enregistrées sur l'acier après 24 h d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant HCl 1 M et en présence de 5.10^{-3} mol/l de la Mesquitol et son dérivé	103
Figure 44 : Les spectres d'impédance dans la représentation Bode enregistrée sur l'acier après 2 h (ligne pointillé) ou 20 h (ligne continue) d'immersion au potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant 1 M HCl. Effet de l'addition des composés antioxydants purs à 5.10^{-3} mol/l mesquitol et son dérivé.....	104
Figure 45 : Morphologies de la surface SEM de l'acier après immersion 4 jours dans une solution eau / éthanol contenant 1 M de HCl (a, b). Effets de l'addition de la catéchine (c) catéchine-C10 (e), mesquitol (d) et mesquitol-C10 (e).	105
Figure 46 : Spectres IR de solutions de mesquitol (a) et de mesquitol-C10 (b) sous HCl 1 M maintenues pendant quatre jours.	107

<i>Figure 47: Spectre IR de solutions de catéchine et de catéchine-C10 dans du HCl 1 M maintenu pendant quatre jours</i>	<i>107</i>
<i>Figure 48 : Un autoclave (a), Dessiccateur (b)</i>	<i>127</i>
<i>Figure 49: Enceinte d'essai obscure (a), Agitateur vibrant (b)</i>	<i>127</i>
<i>Figure 50 : Structures des molécules inhibitrices testées</i>	<i>130</i>
<i>Figure 51: Circuits équivalents utilisés pour ajuster les données du spectre d'impédance.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 52 : inhibition de l'oxydation de linoléate de méthyl par l'action des substances antioxydantes.</i>	<i>133</i>
<i>Figure 53 : Montage du suivi de l'inhibition de l'oxydation de LH.....</i>	<i>133</i>
<i>Figure 54 : Méthode de détermination de l'efficacité antioxydante</i>	<i>134</i>

<i>Schéma 1: Les étapes d'une réaction pour synthétiser un composé acylé sur un hydroxyle aliphatique ...</i>	36
<i>Schéma 2: Estérification de la génistéine et de la daidzéine en 7-mono-, en 4' monoet en 7,4'-distéarates ou oléates de ces isoflavones.....</i>	37
<i>Schéma 3 : Synthèse du dérivé de la rutine</i>	38
<i>Schéma 4 : Dérivés d'ester ou d'éther de l'hespérétine</i>	39
<i>Schéma 5 : Procédures de préparation des dérivés semi-synthétiques des flavanones</i>	40
<i>Schéma 6 : Synthèse des Dérivés de naringinine</i>	40
<i>Schéma 7 : Synthèse de la catéchines lipophiles.....</i>	41
<i>Schéma 8 : Synthèse de 3-O-acylés (e) –épigallocatechines.....</i>	42
<i>Schéma 9 : Acylation régiosélective de lignine 7'-hydroxymatairesinol.....</i>	43
<i>Schéma 10 : Synthèse de la quercétine O-alkylé.....</i>	44
<i>Schéma 11 : Synthèse pratique des catéchines méthylées.....</i>	45
<i>Schéma 12 : Mécanisme catalytique des glycosynthases</i>	46
<i>Schéma 13 : Acylation de la quercétine par CALB (Novozyme 435).....</i>	47
<i>Schéma 14: Mécanisme d'estérification et de transestérification de l'isoquercitrine</i>	48
<i>Schéma 15 : Estérification de la Naringénine en position 7(monoéster) et en position7, 4'(diester).....</i>	53
<i>Schéma 16 : Estérification de la naringénine en position C-4' (monéster) et en position 7, 4' (diester)...</i>	54
<i>Schéma 17 : Estérification de la catéchine en position 4' (monoester) et en position 4',3' (diester).....</i>	55
<i>Schéma 18 : Estérification de la catéchine sur l'hydroxyle aliphatique</i>	56
<i>Schéma 19 : Estérification de mesquitol sur l'hydroxyle aliphatique</i>	58

Tableau 1 : Présentation des rendements obtenus en fonction de la longueur de chaîne pour un greffage d'une chaîne grasse sur naringénine sans DMAP	53
Tableau 2 : Présentation des rendements obtenus en fonction de la longueur de chaîne pour un greffage d'une chaîne grasse sur naringénine avec DMAP	54
Tableau 3 : Présentation des rendements obtenus en fonction de la longueur de chaîne des mono et diester de la catéchine en position 4' et les positions 7, 4'	55
Tableau 4 : Présentation des rendements obtenus pour chaque étape de la catéchine estérifier sur l'hydroxyle aliphatique en fonction de la longueur de chaîne	57
Tableau 5 : Présentation des rendements obtenus pour chaque étape de la catéchine estérifier sur l'hydroxyle aliphatique en fonction de la longueur de chaîne	58
Tableau 6 : Mesure de l'activité inhibitrice d'oxydation de LH liée aux dérivés de la naringénine	59
Tableau 7 : pourcentage d'inhibition d'activité antioxydant de la catéchine ses dérivés	60
Tableau 8 : résultats avec la méthode DPPH de la catéchine et ses dérivés.....	61
Tableau 9: Pourcentage de poids après imprégnation (WPG%), après lessivage (WPAL%) et perte de masse après lessivage (PL%) à 5%.....	73
Tableau 10 : Pourcentage de poids après imprégnation (WPG%), après lessivage (WPAL%) et perte de masse après lessivage (PL%) à 10%.....	74
Tableau 11 : Perte de masse des échantillons de bois de hêtre exposés à <i>Coriolus versicolor</i> traité à 5%75	
Tableau 12 : Perte de masse des échantillons de bois de hêtre exposés à <i>Coriolus versicolor</i> traité à 10%	76
Tableau 13 : Pourcentage de poids après imprégnation (WPG%), après lessivage (WPAL%) de la propiconazole, catéchine et son dérivé	77
Tableau 14 : Perte de masse des échantillons de bois de hêtre exposés à <i>Coriolus versicolor</i> traité à 2% de catéchine et son dérivé plus 0.01% propiconazole.....	78
Tableau 15 : Paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance	93
Tableau 16 : Paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance	96
Tableau 17 : Paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance	99
Tableau 18 : Paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance	102
Tableau 19 : Paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance	104

INTRODUCTION

Introduction

Les composés poly-phénoliques constituent l'une des classes les plus importantes de métabolites secondaires issus du monde végétal; ils sont essentiels pour la croissance des plantes et peuvent présenter une large gamme de propriétés biologiques, telles que les effets anti-allergènes, anti-inflammatoires, antimicrobiens, antiviraux, antioxydants, cardioprotecteurs et vasodilatateurs[1]. Ces composés regroupent différentes familles allant des phénols simples ayant une faible masse moléculaire tels l'acide phénolique, aux composés plus complexes et hautement polymérisés tels que les tanins en passant par les flavonoïdes, les lignanes ou encore les stilbènes. Ils comportent généralement un cycle aromatique avec un ou plusieurs groupes hydroxyles. Grâce, en particulier, aux fonctions phénoliques, ces métabolites secondaires ont très souvent des propriétés anti-oxydantes plus ou moins prononcées[2]–[4].

Différentes techniques employées dans l'extraction des polyphénols à partir d'échantillons solides d'origines végétales différentes ont fait l'objet d'un examen critique [5]. L'extraction de composés bioactifs naturels représente l'un des domaines de recherche les plus importants pour les industries pharmaceutique et chimique.

Dans ce cadre, nous nous intéressons à la conception, à la synthèse et à la caractérisation des propriétés physicochimiques de dérivés lipophiles d'extractibles du bois. Nous avons ainsi envisagé de modifier la structure de trois flavonoïdes dont la ressource est importante à partir de différentes essences de bois, la catéchine, le mesquitol et la naringénine pour incorporer des fonctionnalités supplémentaires. Il s'agit en effet, d'augmenter leur lipophilie pour pouvoir les incorporer dans des phases huileuses car il existe peu ou pas actuellement d'antioxydants naturels solubles dans les graisses [6]. Les applications visées ici concernent principalement la protection des matériaux, en l'occurrence le bois et les métaux corrodables.

En ce qui concerne la préservation du bois, le bois est un polymère d'origine naturelle, constitué principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine, pouvant être dégradées par de nombreux micro-organismes, dont les champignons de pourritures, ce qui constitue un inconvénient majeur pour son utilisation dans des conditions extérieures. Au vu des mécanismes mise en jeu par les champignons pour dégrader le bois, il semble possible d'envisager différentes stratégies pour inhiber leur action, en particulier dans l'optique de trouver des produits de substitution plus respectueux de l'environnement pour faire face aux législations de plus en plus sévères visant à interdire les produits actuels jugés nocifs pour l'homme et l'environnement. Ce

travail fait suite à différentes études réalisées précédemment au LERMaB et consiste à étudier l'action d'antioxydants tels que les polyphénols afin de limiter les effets, sur le matériau bois, des radicaux ou autres oxydants utilisés et générés par les pourritures. Nous avons testé ces composés seuls ou en association avec un biocide pour mettre en évidence d'éventuelles synergies. Ces phénomènes de synergie, résultant de l'association de produits aux modes d'action différents et dans des quantités d'autant plus faibles que la synergie est importante, permet en effet d'envisager la mise au point de nouvelles formulations de préservation à faible impact environnemental. L'objectif a été de tester la catéchine et ses dérivés lipophiles. En effet les polyphénols peuvent permettre l'inhibition de la croissance fongique grâce à leurs propriétés antioxydantes mais ils ne peuvent pas être utilisés pour protéger le bois en conditions extérieures en raison de leur lessivabilité. La lipophilisation de ces composés est donc indispensable pour limiter ce lessivage. La modification doit par contre être envisagée de façon à conserver les propriétés anti-oxydantes.

La deuxième application visée est la protection des matériaux métalliques. La corrosion d'un métal est devenue un phénomène important, en particulier dans les milieux acides, en raison de la multiplication des applications industrielles des solutions acides. Jusqu'à présent, de nombreux inhibiteurs ont été signalés comme inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier dans les acides inorganiques (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) et en milieu acide organique tels que l'acide citrique $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH(COOH))}-\text{CH}_2\text{-COOH}$ et l'acide trichloracétique (Cl_3CCOOH) [7]. En effet, l'utilisation des produits antioxydants naturels comme inhibiteurs de corrosion a commencé à être étudié pour remplacer les inhibiteurs inorganiques ou les molécules organiques de type (polyamines, Imidazole..), car leur production est coûteuse et toxique. A titre d'exemple, le tanin hydrolysable apparaît dans l'écorce et les fruits de nombreuses plantes, chélate le fer en raison de ses dix groupes galloyle [8], [9]. La quercétine, le kaempférol sont des flavonoïdes qui ont été étudiés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en milieu HCl et H_2SO_4 , ces molécules peuvent agir en tant que inhibiteurs de corrosion grâce à leur partie hydrophile [9]. Dans notre cas, l'ajout d'une chaîne hydrocarbonée hydrophobe sur la catéchine et le mesquitol augmente leur stabilité et permet d'obtenir un film protecteur sur le matériau.

Après une mise au point sur les extractibles du bois et un état de l'art sur les modifications structurales apportées par voie chimique ou par procédés biotechnologiques sur les flavonoïdes cités précédemment, nous rapportons l'hyophobisation de la naringénine et de la catéchine et du mesquitol ainsi que le contrôle de leur activité antioxydante. L'utilisation de ces composés

hydrophobes dans le domaine de la préservation du bois ainsi que dans celui de la protection des matériaux métalliques est ensuite développée, après un état de l'art dans chacun de ces domaines.

CHAPITRE I: ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. Mise au point bibliographique

I.1. Mise au point sur les extractibles du bois

Le bois est un matériau renouvelable abondant (en France, la réserve en bois (81 millions de m³) excède la récolte (environ 50 millions de m³)). 95% en masse du bois correspondent à des composés de masse moléculaire élevée (la lignine, la cellulose et l'hémicellulose) (*Figure 1, Figure 2*) par rapport à des composés de faibles masses moléculaires (les extractibles). De plus, la composition du bois pourrait également être influencée par la composition chimique de la lignine et des hémicelluloses, ainsi que par la variabilité des produits d'extraction. Les extractibles du bois peuvent être considérés comme des constituants non structuraux et généralement ils représentent une fraction mineure dans le bois.

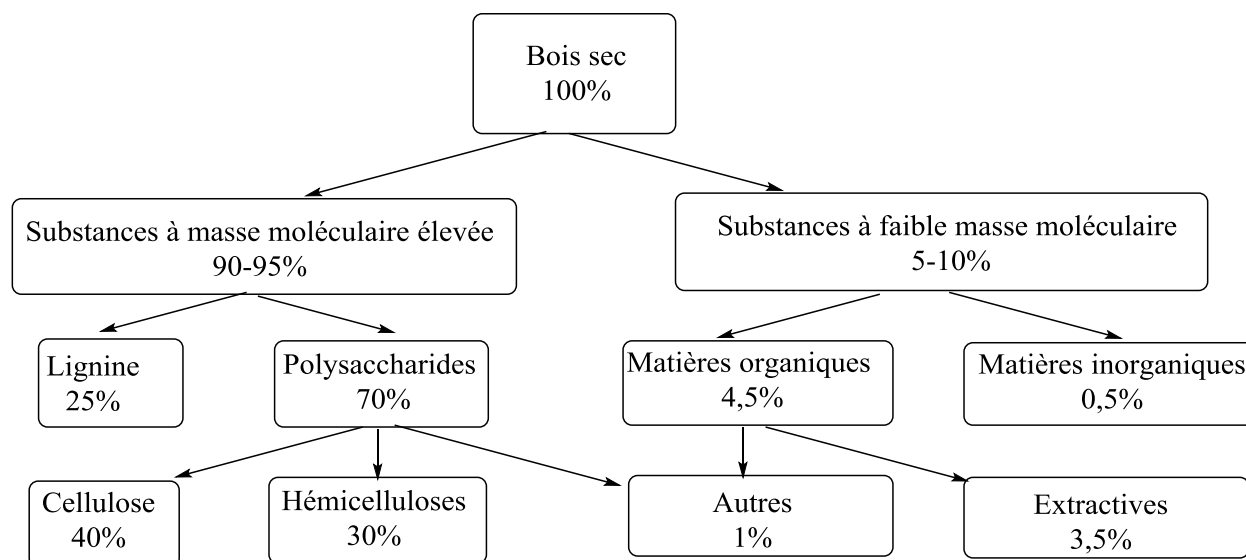


Figure 1: Classification générale et contenu des composants chimiques du bois

Les composants inorganiques mesurés en tant que cendres dépassant rarement 1% en poids du bois sec. La quantité des composants organiques est plus importante que celle des extractibles inorganiques, ils sont de type à la fois lipophile et hydrophile, et leur teneur est habituellement inférieure à 10%, mais elle peut varier de traces jusqu'à 40% en poids du bois sec [13]. Les substances organiques extractibles représentent environ 2 à 5% de la composition des bois de résineux, 3 à 8% des bois de feuillus de zones tempérées et jusqu'à 18 à 22% des bois tropicaux [10]. Ces substances extractibles sont constituées de cires, de graisses, de terpènes et terpénoïdes, d'acides gras, de monosaccharides et des composés phénoliques se divisant en

plusieurs catégories : les phénols simples, les lignanes, les flavonoïdes et les tanins [11]. Une étude réalisée au LERMab par Z. KEBBI-BENKEDER sur douze essences forestières a montré que la majorité des quantités d'extractibles sont localisées dans les nœuds du bois plutôt que dans le duramen et l'aubier [12]

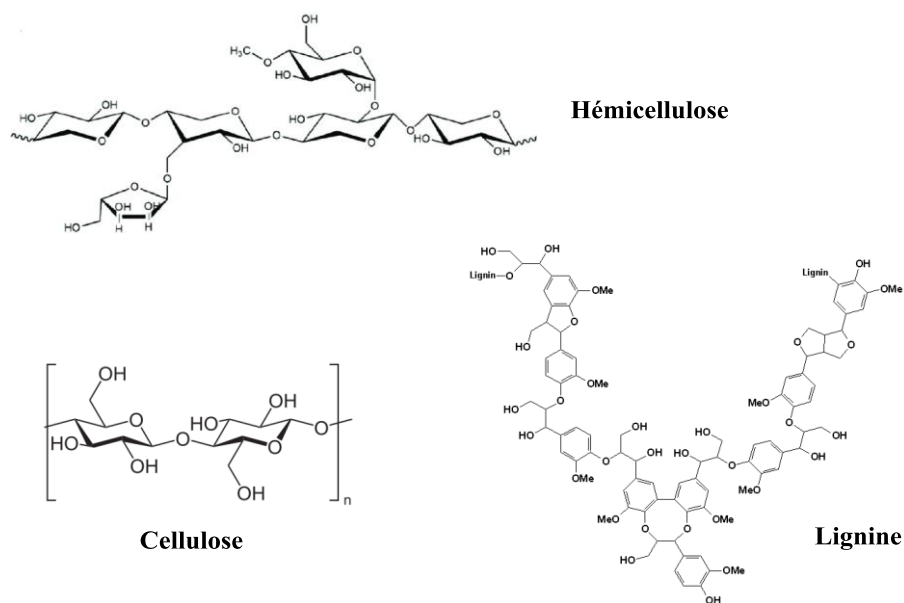
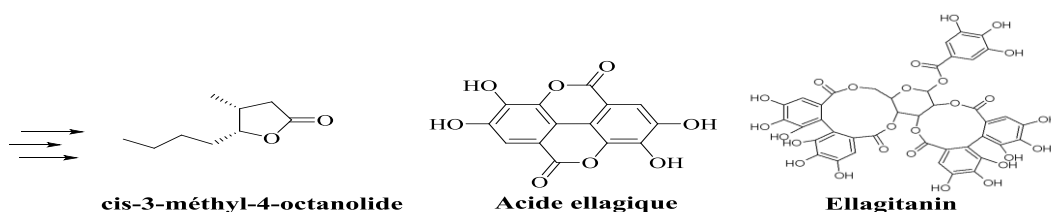


Figure 2: Principaux composants du bois

Les extractibles du bois ont des propriétés intéressantes telles que des activités antimicrobiennes et antioxydantes (*Figure 3*). En raison de leurs propriétés, ces composés sont utilisés pour plusieurs usages industriels, les traitements médicamenteux ou cosmétiques.



Arbre de chêne [13]

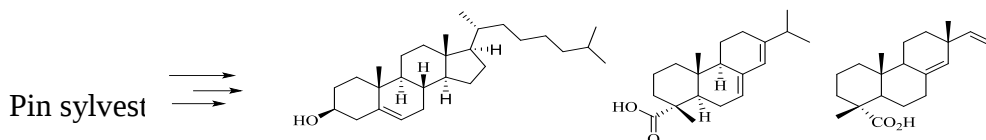
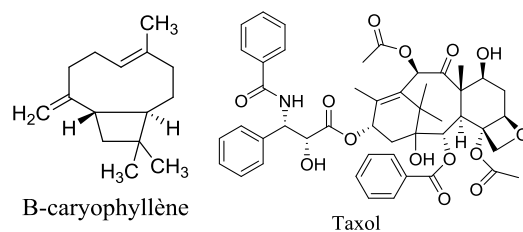


Figure 3 : Exemples des structures des extractibles identifiés au bois

On peut citer le β -caryophyllène, un sesquiterpène naturel isolé du bois d'agar qui possède des propriétés antibiotiques intéressantes [14], le taxol extrait de l'if a propriétés anticancéreuses remarquables.

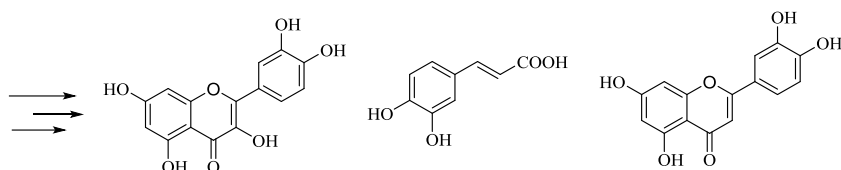


De manière générale les plantes sont une source importante d'extractibles qui ont un effet bénéfique sur notre santé. L'intérêt mondial pour leur étude augmente, environ 15% des 2,5 millions d'espèces de plantes ont été étudiées chimiquement et pharmacologiquement [15]. De nombreuses plantes médicinales contiennent de grandes quantités d'antioxydants tels que les polyphénols (Figure 4), qui peuvent jouer un rôle important dans l'adsorption et la neutralisation des radicaux libres, la décomposition des peroxydes, la prévention contre la dégradation oxydative des lipides et amélioration de la qualité et de la valeur nutritionnelle des aliments [16] [17].

Plusieurs auteurs ont réussi à identifier des extractibles dans les plantes et les arbres, tel que des acides phénoliques, des flavonoïdes, les phytostéroïdes et les dérivés d'antraquinon. [18]–[23].



Salvia officinalis



Chelidonium majus

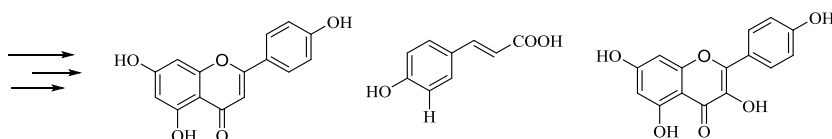


Figure 4: Exemples des structures d'extractibles identifiés chez des végétaux

I.1.1. Les Composants extractibles lipidiques

Les extractibles du bois sont classés en plusieurs groupes, dans notre travail nous avons cité quelques groupes principaux tels que les composants lipidiques (terpènes et terpénoïdes...) et les composés phénoliques et polyphénoliques (flavonoïdes, phénols simples, tanins condensés, lignanes, isoflavones, stilbènes et tanins hydrolysables).

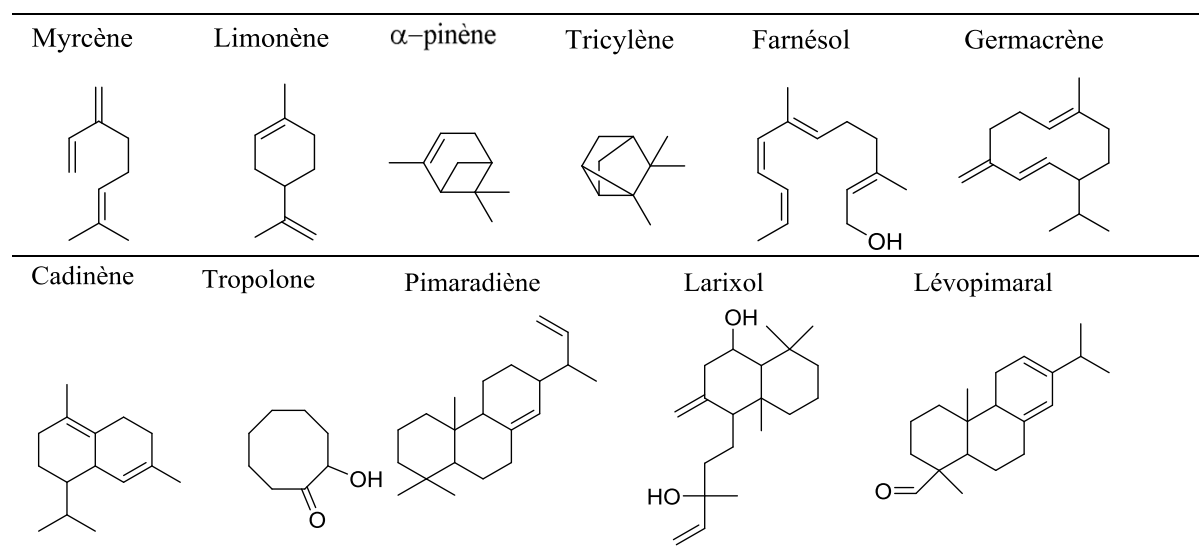
a) Structure

Les terpènes sont synthétisés par les cellules épithéliales (tissu spécialisé du parenchyme) qui bordent les canaux résinifères. Les terpènes ont pour formule de base des multiples d'unités isopréniques (C_5H_8)_n. Ils peuvent être classés en fonction du nombre d'unités d'isoprène :

- $n = 2$: les monoterpènes .Ce sont les plus communs. Ils ont pour formule $C_{10}H_{16}$ et comptent de nombreux isomères (les pinènes, le germacrene, le cadinène...).
- $n = 3$: les sesquiterpènes, $C_{15}H_{24}$ (β -Cadinene)
- $n = 4$: les diterpènes, $C_{20}H_{32}$ (le pimaradiène, le larixol, le manoyloxyde,...).
- $n = 5$: les sesterpènes ($C_{25}H_{40}$)
- $n = 6$: les triterpènes ($C_{30}H_{48}$) (acide betulinique, oleanoliques,..)
- $n = 8$: les polyterpènes ($C_{40}H_{64}$) (gutta-percha).

Les composés terpéniques possèdent plusieurs rôles dans l'arbre aux tels que la résistance aux maladies et aux attaques des microorganismes, odoriférantes (nerolidol, farnésol, cedrol)... Ainsi, suite à une attaque par un parasite ou prédateurs les concentrations de ces composés augmentent. Les tropolones sont considérées comme des composés responsables de la durabilité naturelle de certains bois tels que l'if (*Taxus* spp). Les stérols sont des composés de la membrane cellulaire participant à sa stabilisation. Le phytol est un diterpène qui fait partie de la structure de la chlorophylle.

Quelques exemples des structures des terpènes sont présentés dans la *Figure 5* :



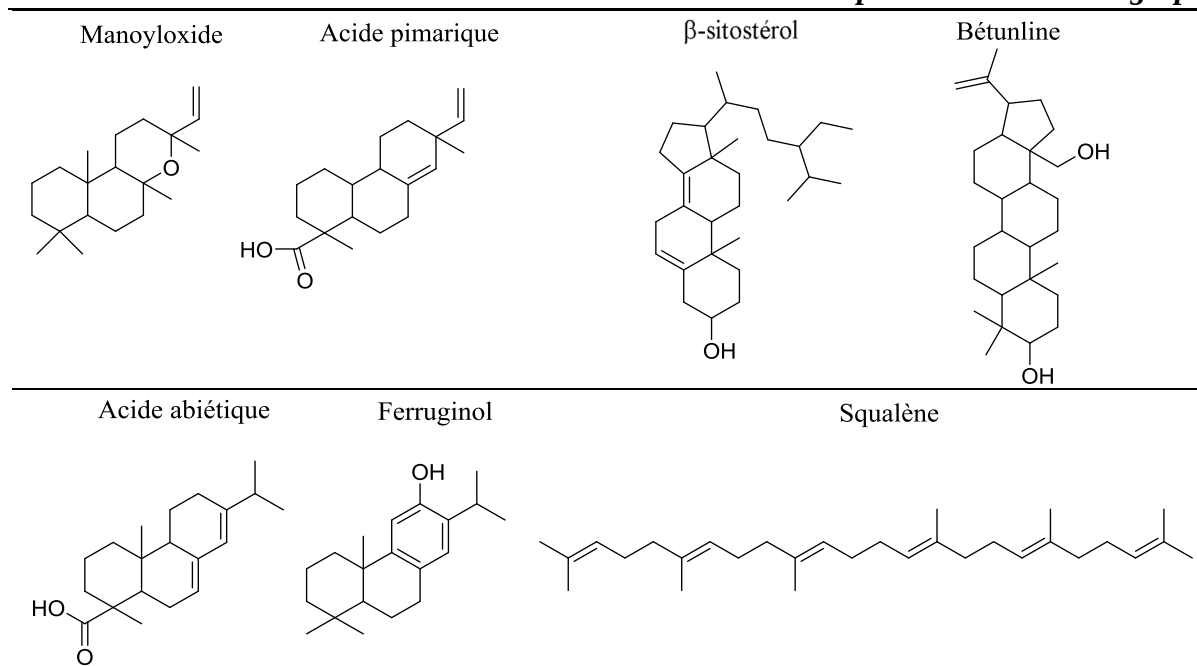


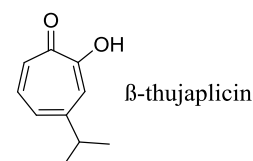
Figure 5: les structures des principaux terpènes connus

Les terpénoïdes sont des molécules qui contiennent des groupements oxygénés. Ils sont classés en mono, di, oligo et polyterpènes [14], ce sont les composés des dérivés des terpènes et qui ont des fonctions telle que : alcool (-OH), acide (-COOH), cétone (=O) ...

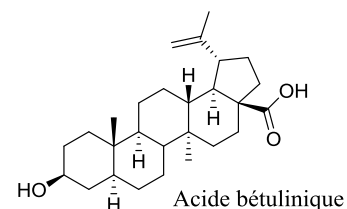
b) Propriétés et domaine d'application

Parmi les applications les plus répandues :

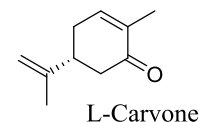
- Les terpènes protègent les plantes et le bois contre les agents pathogènes comme les moisissures, les champignons et les bactéries et peuvent attirer les insectes pollinisateurs ou repousser les herbivores. A. Saniewska a montré que les hinokitiols (β -thujaplicin) sont capables d'inhiber fortement la croissance des champignons tel que le *Coriolus versicolor*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Poria placenta* et *Gloeophyllum trabeum* [24], [25].



- Les terpénoïdes sont des composés anticancéreux. Leurs mécanismes d'action sont divers tel que la neutralisation du stress oxydatif, potentialisation des antioxydants endogènes, amélioration du potentiel de détoxification. L'acide bétulinique est un triterpénoïde pentacyclique utilisé comme remède populaire par les Amérindiens. C'est une molécule qui s'adsorbe aux membranes cellulaires intestinales [26].



• Les monotèrpenes (Camphène, (R) -camphre, (R) -carvone, 1,8-cinéole, cuminaldéhyde, (S) -fenchone, géraniol, (R) -linalool, (1R, 2S, 5R) -menthol, myrcène et thymol) possèdent des activités antifongiques contre certaines champignons phytopathogènes comme la *Rhizoctonia solani* et *Fusarium oxysporum*..., ces derniers provoquent la moisissure, la moisissure verte et noire [27]. Par exemple, Garcia et al. ont démontré que la L-carvone de *P. sylvestris* inhibe fortement la croissance des champignons. Une autre étude par D.B Turley et al a montré ces composés sont le plus puissant dans la destruction *Escherichia coli* T. Escherich [28], [29].



• Les betulins sont des pentacyclique de triterpene présents dans l'écorce du bouleau, ils ont des qualités spécifiques (anti-moisissures et anti-bactériennes). Le lupeol est un triterpene, il montre des effets chimiopréventifs, cytotoxiques et anti-oxydants.

I.1.2. Les Composants phénoliques et polyphénoliques

a) Structures

Les composés phénoliques possèdent au moins un cycle aromatique avec un ou plusieurs groupes hydroxyle liés. Les dérivés portant plusieurs fonctions hydroxyle sont appelés des polyphénols, ils comprennent des phénols simples, des acides phénoliques, des coumarines, ainsi que des formes polymérisées (Figure 6).

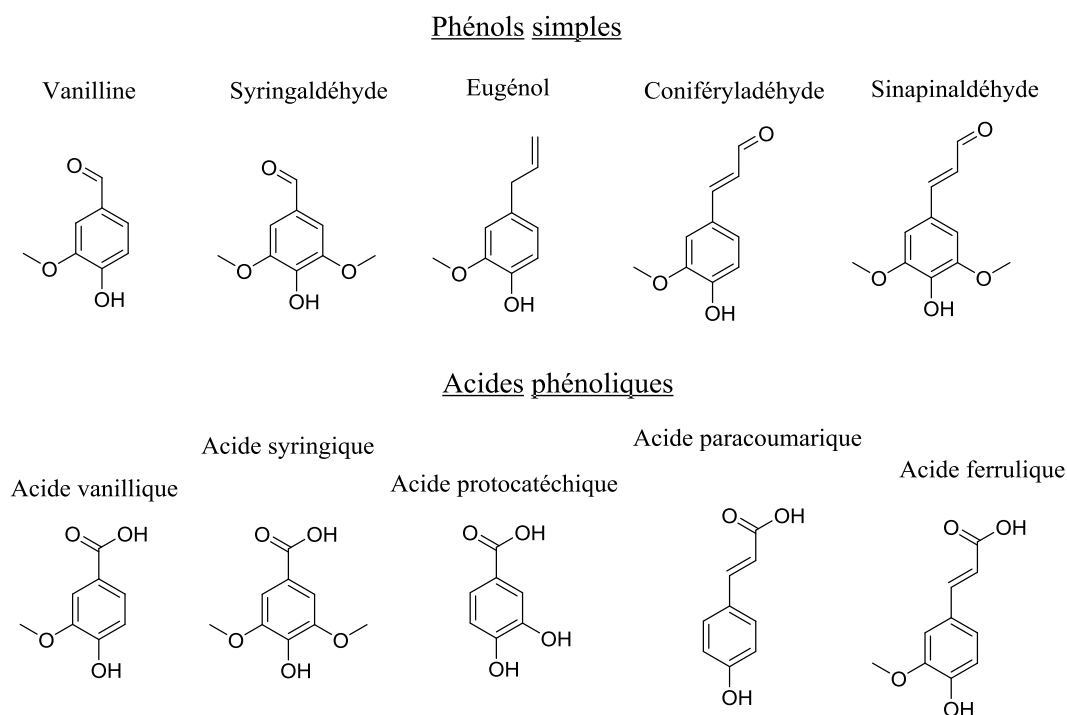


Figure 6: Exemple des phénols simples et acides phénoliques

Les composés phénoliques végétaux ont provoqué ces dernières années un intérêt qui augmente peu à peu en raison de leurs effets bénéfiques supposés sur la santé et de la possibilité de les exploiter comme ingrédients alimentaires [30]. Ils sont riches en composés phénoliques intéressant pour l'industrie alimentaire car ils permettent de diminuer la détérioration oxydative des lipides et renforcent ainsi la capacité et la valeur nutritive des aliments [31].

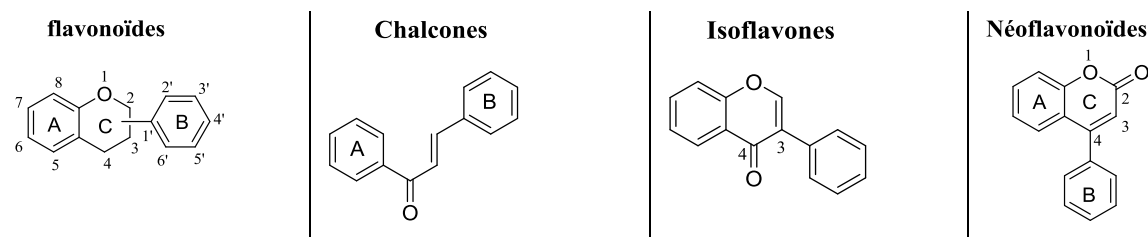
b) Propriétés et domaine d'application

Ces composés phénoliques (Figure 6) jouent un rôle préventif contre le cancer et les problèmes cardiaques. Ils ont aussi un effet de protection contre les rayons ultraviolets, les pathogènes, les herbivores et les lipides contre l'oxydation de la membrane cellulaire [32], [33]. En Outre d'autres études ont montré que les polyphénols ont des propriétés antibactériennes, anticancérigènes et ostéoinductives[34]. Par exemples l'acide salicylique du bois de pin biochar c'est un produit utilisé comme conservateur alimentaire et antiseptique. Il possède des propriétés médicales importante surtout pour son action contre la fièvre, il désormais supplanté par d'autres médicaments plus efficaces comme l'aspirine.

I.2.3. Les flavonoïdes

a) Structures

Les flavonoïdes sont les plus nombreux parmi les composés phénoliques. La structure des flavonoïdes comprend quinze carbones (C6-C3-C6), avec deux cycles aromatiques (C6) connectés par un cycle pyranne hétérocyclique du pont à trois carbones (C3) [35], la variation ainsi que le profil d'hydroxylation de l'anneau chromane (cycles C) sont les facteurs de la diversités des flavonoïdes tels que les anthocyanes, les flavan-3-ols, les flavones, les flavanones et les flavonols. Certains flavonoides ou le cycle B est relié à la position C3 et C4 tels que les isoflavones et les néoflavonoïdes. Une autre classe des familles des flavonoides est les Chalcones, ces derniers ne possèdent pas de l'anneau hétérocyclique C. la *Figure 7* montres les principaux cycles de base des différents classes.



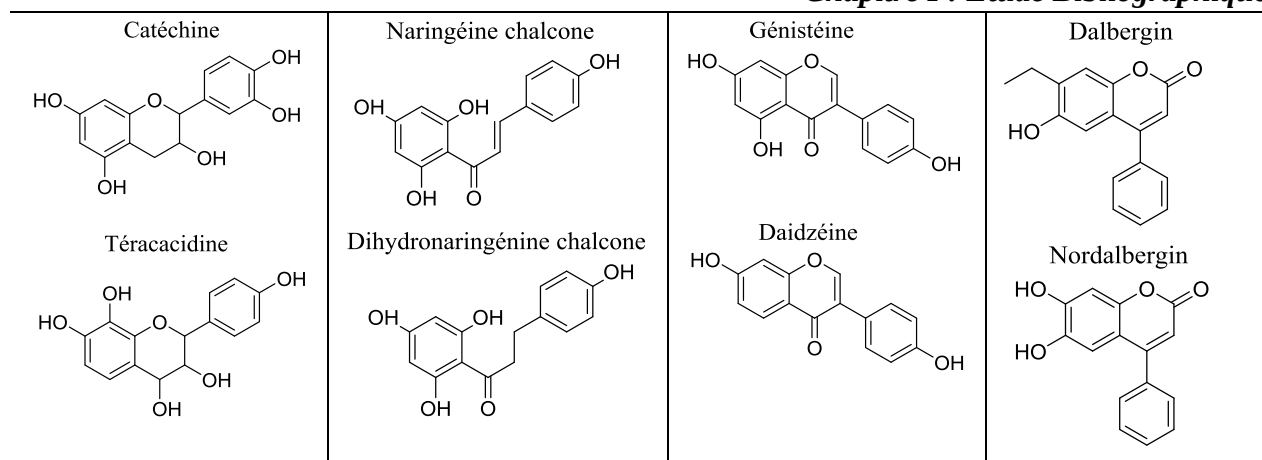


Figure 7 : Les principaux cycles de base de différentes classes des flavonoïdes avec des exemples correspondants

b) Propriétés et domaine d'application

Halliwell et Gutteridge [36] ont proposé une définition d'un antioxydant comme "toute substance qui retarde, empêche ou élimine les dommages oxydatifs à une molécule cible". Le rôle physiologique de ces composés, comme l'indique cette définition, est d'éviter d'endommager les composants cellulaires survenant en conséquence des réactions chimiques impliquant des radicaux libres. Les capacités anti-oxydantes de nombreux flavonoïdes sont beaucoup plus fortes que celles des vitamines C et E. En effet, Les flavonoïdes sont capables de piéger les radicaux libres directement par un atome d'hydrogène, les radicaux sont rendus inactifs (figure 3), où ($R^\bullet$) est un radical libre, et ($Fl-O^\bullet$) représente un radical phénoxy flavonoïde. Le radical libre ($Fl-O^\bullet$) formé peut réagir avec un second radical pour donner une quinone stable [37]. Cette activité anti-oxydante est connue sous le nom ‘‘ piégeage des espèces réactives à l'oxygène’’ ou ROS (Figure 8).

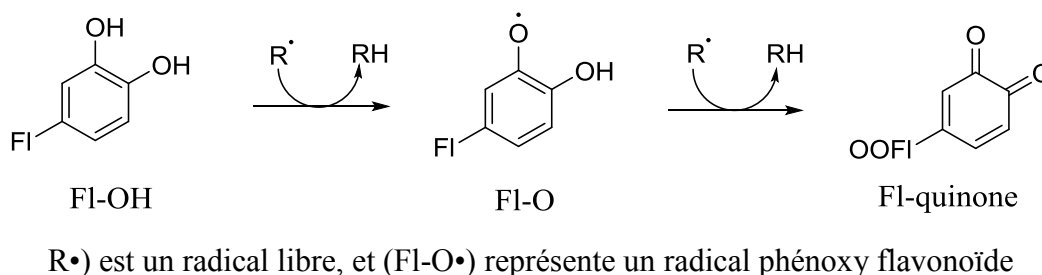


Figure 8 : Piégeage des espèces réactives à l'oxygène ($R^\bullet$) par les flavonoïdes

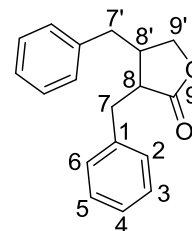
L'activité anti-oxydante dépend de l'arrangement des groupements fonctionnels sur la structure du flavonoïde. La position et le nombre total de groupements hydroxyle influencent sensiblement le mécanisme de l'activité anti-oxydante [38]. La configuration de l'hydroxyle de l'anneau B est le déterminant le plus important de cette activité [39], alors que la substitution des cycles A et C a peu d'impact sur les constantes de vitesse de piégeage des radicaux [40], [41].

Eucalyptus, sarrasin et sophora sont des plantes riches en glycoside de flavonoïde, ils sont utilisés pour le traitement des troubles veineux et des capillaires.

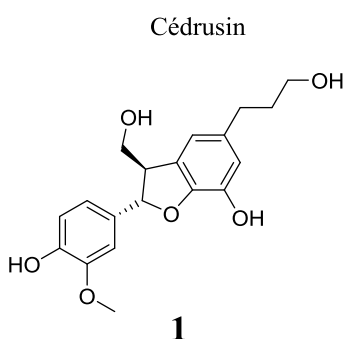
I.1.4. les lignanes

a) Structures

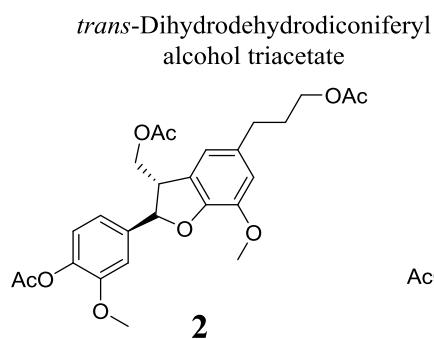
Les lignanes sont des dimères constitués par deux unités phenylpropane (C6 – C3) reliées par une liaison $\beta - \beta$ au niveau du carbone C8 [42]. Ils sont classifiés dans les huit sous-groupes suivants en fonction de la manière dont l'oxygène est incorporé dans le squelette et du schéma de cyclisation: furofurane, furane, dibenzylbutane, dibenzylbutyrolactone, aryltétraline, arylnaphtalène, dibenzocyclooctadiène et dibenzylbutyrolactol [43] (Figure 9).



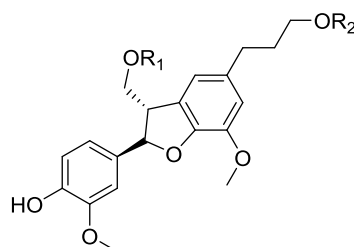
Dibenzylbutyro-lactone



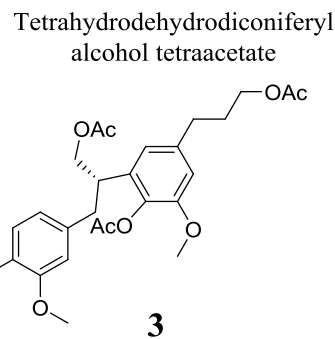
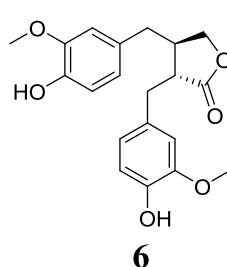
4, $R_1=R_2$ = p-Coumaroyl



5, R_1 = p-Coumaroyl, R_2 = furuloyl



Antipode (-)-matairesinol



(-)-Arctigenin

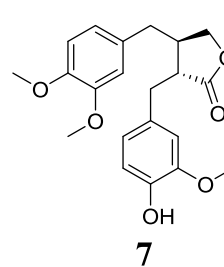


Figure 9: Exemple de lignanes

b) Propriétés et domaine d'application

Les lignanes apparaissent dans tout le règne végétal, leur signification biologique est peu connue. Les propriétés antifongiques, antibactériennes et insecticides de plusieurs lignanes suggèrent que ces composés pourraient servir dans les systèmes de défense des plantes, de plus, ils peuvent jouer un rôle dans la régulation de la croissance des plantes [44]. A titre d'exemple, le syringol est un produit de pyrolyse de lignine du bois de feuillus, c'est le principal produit chimique responsable de l'arôme de fumée [45].

I.1.4. Les tannins**a) Structure**

Les tannins hydrolysables ont souvent été ignorés car ils sont apparemment plus difficiles à analyser que les tanins condensés.

Les tannins hydrolysables sont synthétisés par une grande variété d'arbres et plusieurs d'entre eux ont été utilisés comme aliments pour animaux. Ils peuvent se produire dans le bois, l'écorce, les feuilles, les fruits et les galles [46], [47]. Il convient de noter que certaines espèces produisent des gallotannins ou des ellagitannins, tandis que d'autres produisent des mélanges complexes contenant des tanins gallo, ellagi- et condensés. Par exemple, les *Acacia*, *Acer* et *Fagaceae* sont bien connus pour avoir à la fois des tanins condensés et hydrolysables [48]–[50]. Pour d'autres espèces, telles que le châtaignier, le chêne (les tanins hydrolysables), le mimosa et le quebracho (les tanins condensés) [35] (*Figure 10*).

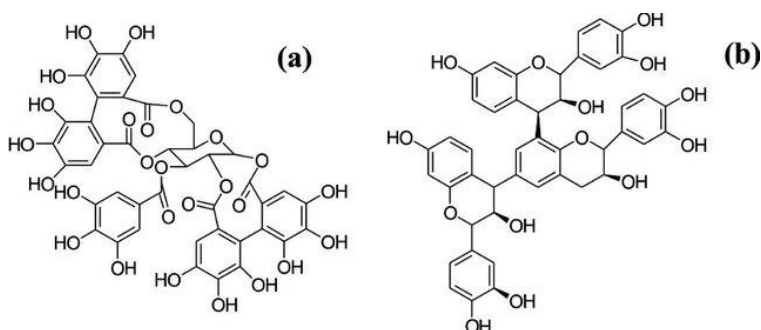


Figure 10: Structure de tanin hydrolysable (a), tanin condensé (b)

b) Propriétés et domaine d'application

Les tanins sont définis comme des antinutriments d'origine végétale, car ils peuvent précipiter les protéines, inhiber les enzymes digestives et réduire l'utilisation de vitamines et de minéraux. D'autre part, les tanins ont également été considérés comme des composants « favorables à la santé » dans les aliments et les boissons à base de plantes. Par exemple, il a été rapporté que les tanins

possèdent des potentiels anticancérogènes et antimutagènes, ainsi que des propriétés antimicrobiennes. Plusieurs études ont rapporté sur les activités antioxydantes et antiradicalaires des tanins [51]. La phlorotannine, composant principal de l'algue brune *Ecklonia cava* utilisé pour la régénération tissulaire, inhibiteur de virus de l'immunodéficience humaine de type 1 (VIH-1), la transcriptase inverse (RT) et la protéase [52], [53]. Les mousses tanin-furaniques, basées sur la co-réaction de tanins condensés dérivés de l'écorce et de polymères furaniques thermodurcis, ont une faible conductivité thermique, sont auto-extinguibles et ont une résistance au feu élevée, ce qui permet leur développement pour plusieurs utilisations intestinales. l'incorporation de chaînes grasses à ces mousses diminuait nettement la friabilité et la répulsion de l'eau dans leurs corps [54], [55].

I.2. Etat de l'art sur la modification chimique des polyphénols

Malgré de nombreux rôles prometteurs des flavonoïdes, les attentes n'ont pas été remplies en raison de l'instabilité et de la très faible biodisponibilité orale des flavonoïdes alimentaires lorsque les études ont été étendues à la condition *in vivo*, et en particulier chez les humains [56]. Une modification structurale devient alors une nécessité pour les chercheurs afin de pallier leur défaut, et savoir leur manque de solubilité dans les phases lipophiles ou aqueuses.

Classiquement, la réaction d'acylation et ou estérification est réalisée toute en changeant plusieurs paramètres tel que en utilisant d'agent d'activation et à haute ou basse température [57]. Dans la plupart de cas, l'estérification est faite par des acides gras ou par des chlorures d'acides, ces derniers sont généralement des chaînes aliphatiques qui peuvent avoir des ramifications et ou des cycles d'hydrocarbures, Il peut y avoir d'autres modifications chimiques telles que l'alkylation directe sur les hydroxyles du squelette principal de flavonoïdes ou l'acylation régiosélective sur l'aglycone de flavonoïde ...

Plusieurs travaux ont été réalisés afin d'augmenter la solubilité des flavonoïdes dans les phases aqueuses, soit par hydroxylation où, on introduit un atome d'oxygène dans un mode de haute régio et stéréosélectivité [58] [59], soit glycosylation ou transglycosylation par l'ajout d'un sucre sur la structure de base des flavonoïdes [60], [61]. D'autre part, l'augmentation de solubilité des flavonoïdes en milieu hydrophobe est un défi aussi pour les chercheurs, actuellement il existe trois méthodes pour avoir des flavonoïdes acylés, soit par la synthèse des composés qui ont une chaîne grasse en utilisant des enzymes spécifiques [62] soit par extraction directe de composés phénoliques acylés [63] ou par l'acylation par voie chimique.

Plusieurs méthodes de modification chimique des polyphénols ont été utilisées, comme par exemple : la condensation d'un polyphénol avec d'autres composés tels que les chlorures d'acides [64], l'amination via une substitution amino régiosélective de groupes hydroxyle phénoliques dans des conditions relativement douces sans catalyseur [65].

Dans cette étude on peut décrire brièvement quelques méthodes de modification chimique telle que l'acylation et l'alkylation :

I.2.1 Acylation régiosélective sur polyphénols

a) Acylation des flavonoïdes

Des modifications structurales de l'isoflavone, de la catéchine, de l'épicatéchine et du gallate d'épigallocatechine ont été réalisées à l'aide de groupes aliphatiques (acides gras polyinsaturés à longue chaîne) afin d'améliorer leurs propriétés physiques, telles que la solubilité et la miscibilité, et donc leur biodisponibilité [66], [67].

Les procyanidines sont des polymères fabriqués à partir de monomères flavan-3-ol, ayant des activités chimiques et biologiques élevées, notamment des propriétés d'absorption des ultraviolets (UV), antimicrobiens et antioxydantes (*Figure 11*).

Par conséquent, les modifications chimiques des anthocyanes restent des tâches difficiles. Il est bien connu que les anthocyanes sont assez instables et susceptibles de se dégrader.

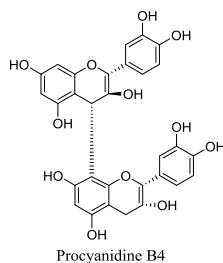


Figure 11: Structure de composé de la procyanidine B4

La procyanidine B4 est soluble dans l'eau et peu soluble dans les milieux plus lipophiles, ce qui peut compromettre leur application efficace dans les systèmes lipophiles.

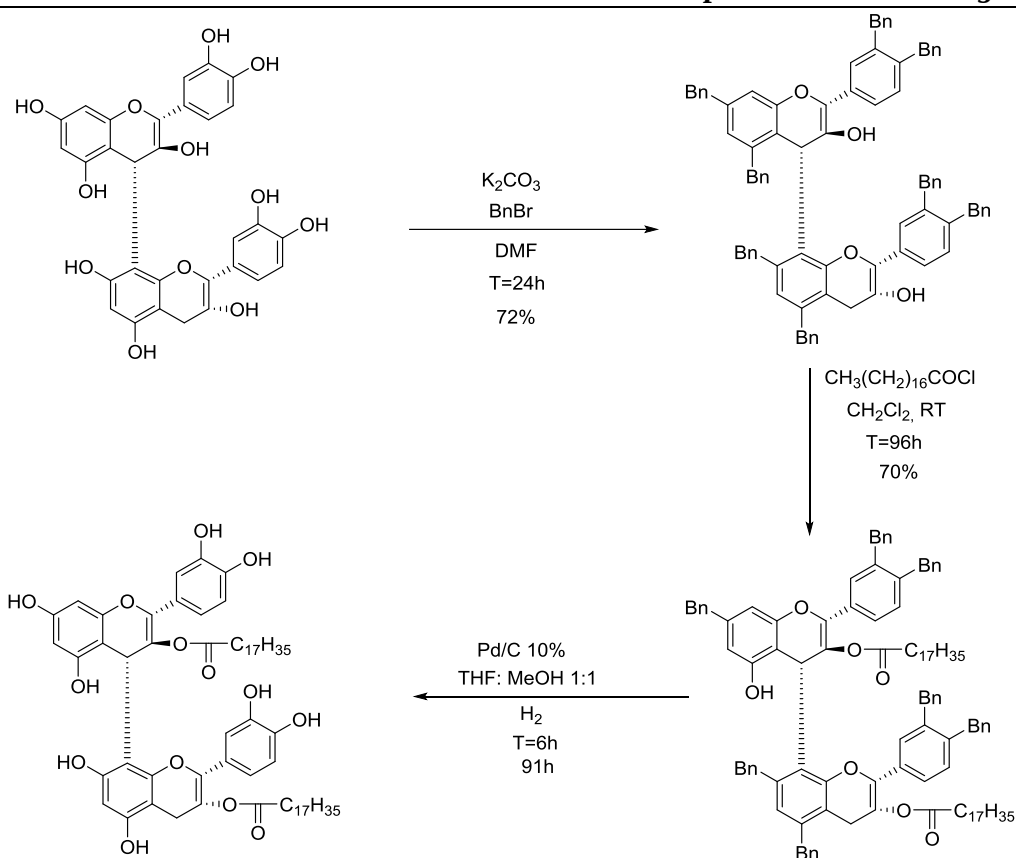


Schéma 1: Les étapes d'une réaction pour synthétiser un composé acylé sur un hydroxyle aliphatique

La première étape de la synthèse impliquait la protection des groupes hydroxyle par benzylation de la procyanidine B4, en utilisant du bromure de benzyle / carbonate de potassium dans du diméthylformamide. Après purification sur colonne chromatographique, le rendement de 72%

L'étape suivante consistait en l'acylation en position 3 en utilisant un chlorure d'acyle. La réaction d'acylation a été réalisée par traitement avec 3 éq de triéthylamine (en tant que base), 1,5 éq de chlorure de stéaroyle et de diméthylaminopyridine (catalytique) dans du dichlorométhane à la température ambiante. Le résultat a été purifié par Chromatographie sur colonne avec un rendement satisfaisant de 70%.

La dernière étape consistait à éliminer les groupes benzyle, en présence de palladium sur charbon comme catalyseur, et à un écoulement de H₂ (1,5 bar) dans du tétrahydrofurane: méthanol (1: 1) à la température ambiante pendant 6 h.

La modification chimique des procyanidines à des composés plus lipophiles a l'avantage d'une biodisponibilité accrue dans les matrices biologiques, et de potentialiser leur application dans les matrices alimentaires et les produits cosmétiques (Schéma 1) [68].

Le soja est riche en composés phytoestrogènes, en particulier les isoflavones tels que génistéine et daidzéine (Figure 12). Malheureusement, ces composés, sous leur forme aglycone, ne sont considérés comme responsables des activités antioxydantes en raison de leur faible lipophilicité.

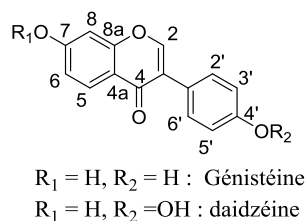


Figure 12 : Structure des composés de la génistéine et la daidzéine

Nous présentons le schéma de cette estérification de deux composés la génistéine et la daidzéine sur la (Schéma 2) [69]. La méthode est à la fois à haut rendement et régiosélective, produisant à volonté les 7-mono-, 4'-mono- ou 7,4'-distéarates et oléates de génistéine et de daidzéine.

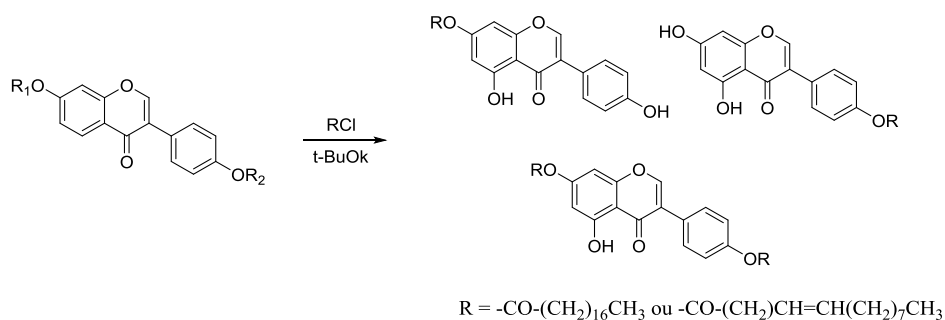
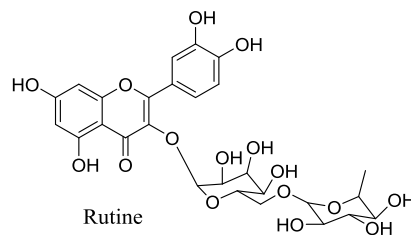


Schéma 2: Estérification de la génistéine et de la daidzéine en 7-mono-, en 4' monoet en 7,4'-distéarates ou oléates de ces isoflavones

La génistéine et ou la daidzéine et un équivalent de t-butoxyde de potassium dans du DMF avec un chlorure d'acyle (1 équiv.) a donné les esters d'isoflavone 7-mono avec des rendements élevés entre 76 et 95%, avec l'isoflavone 7,4 '. Les diesters sont formés en tant que produits mineurs [70].

La rutine est un flavonoïde végétal bioactif qui revêt une grande importance en tant que médicament thérapeutique potentiellement utile pour inhiber la cytotoxicité à médiation radicalaire et la peroxydation des lipides. De plus, la rutine améliore la résistance et la perméabilité des vaisseaux capillaires. L'utilisation de la rutine est relativement limitée en raison de sa faible solubilité dans l'eau (0,125 g / L),



La synthèse chimique des dérivés hydrosolubles de la rutine repose sur l'introduction de groupes carboxylates sur le fragment sucre de la rutine (*Schéma 3*), l'objectif étant d'augmenter la solubilité de la rutine dans l'eau. Le dérivé de la rutine a été préparé en apportant une modification simple, en faisant réagir spécifiquement la rutine avec de l'anhydride succinique en excès de 6 moles à une température de 70 ° C pendant 24 h dans de la pyridine, sans utiliser de catalyseur pour les réactions d'acylation.

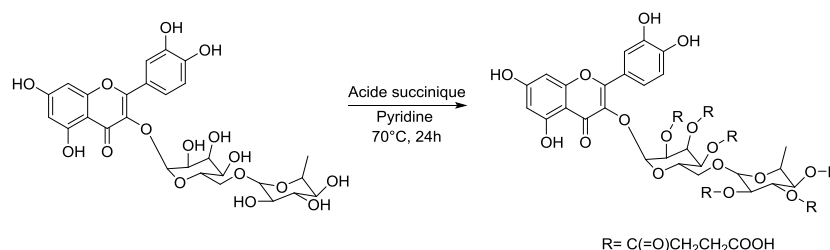


Schéma 3 : Synthèse du dérivé de la rutine

En utilisant une simple modification chimique, il a été possible de synthétiser un dérivé de rutine soluble dans l'eau et de maintenir sa capacité d'interaction avec des produits de peroxydation lipidique, tels que le malondyaldéhyde, ainsi qu'avec des radicaux alkyl peroxy solubles dans l'eau [71].

b) Acylation chimique des flavanones

Les flavonoïdes sont des molécules relativement fragiles. La stabilité des flavones est cependant bien plus grande que celle des flavonols puisque l'absence de groupe hydroxyle libre en position 3 confère une meilleure stabilité, surtout vis-à-vis de la lumière [103].

L'hespérétine est un composé organique de la famille des flavanones, un sous-groupe des flavonoïdes. il a démontré une capacité significative de réduction du cholestérol chez les souris

alimentées en cholestérol [72]. L'introduction d'un groupe lipophile dans l'hespérétine pourrait permettre d'explorer un nouveau composé ayant des activités accrues (Schéma 4).

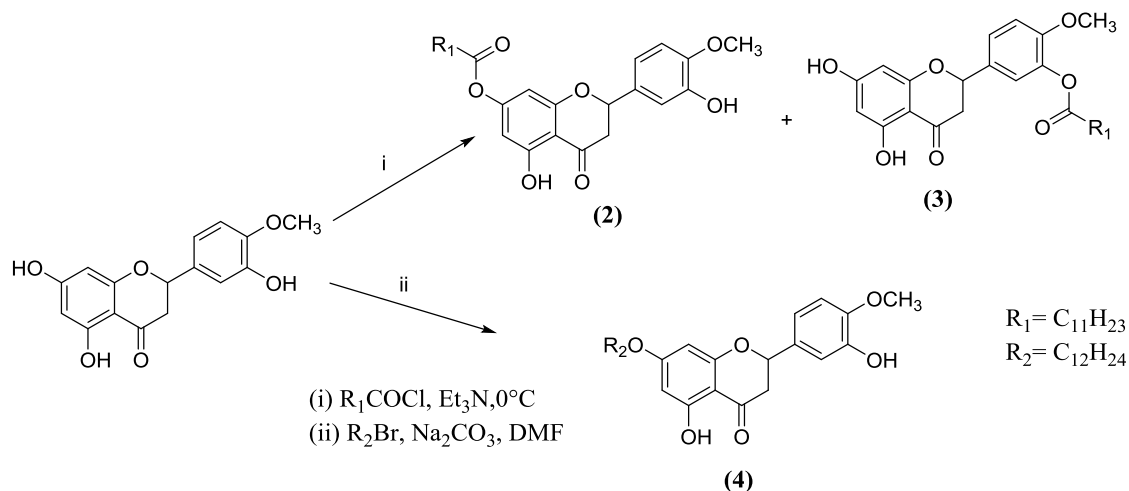


Schéma 4 : Dérivés d'ester ou d'éther de l'hespérétine

Les dérivés d'ester ont été préparés par acylation de l'hespérétine avec des chlorures d'acide appropriés en présence de triéthylamine (i), les dérivés d'éther d'hespérétine ont été préparés par alkylation avec du bromure d'alkyle dans du N, N-diméthylformamide en utilisant du carbonate de sodium comme base (ii). Les dérivés d'hespérétine 7-O-ester (2) ont été obtenus en tant que produits principaux avec les composés d'hespérétine 3'-O-ester (3) en tant que mineurs. D'autre part, les composés 7-O-éther d'hespérétine (4) ont été principalement obtenus. Les rendements des composés majeurs sont respectivement 82% et 78% [73].

La flavanone nommée farrerol a été partiellement modifiée par des réactions d'estérification pour donner de nouveaux dérivés semi-synthétiques de la flavanone (Schéma 5). Le 7-octanoylfarrerol (1) (10 mg) et 4'-octanoylfarrerol (2) (7 mg) ont été réalisés avec du farrerol (6.2 mg) en utilisant des chlorures d'acyle (chlorure d'octanoyle) -diparaméthylbenzoylfarrerol (3) (15 mg) en utilisant le chlorure de p-méthylbenzoyle et la triméthylamine.

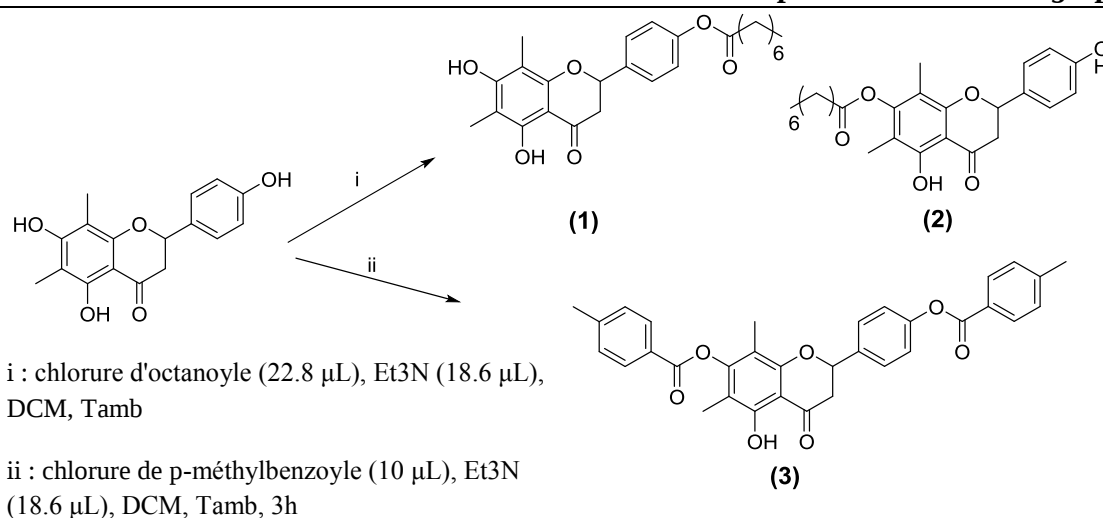


Schéma 5 : Procédures de préparation des dérivés semi-synthétiques des flavanones

Le composé (1) et (2) est l'antioxydant le plus puissant $IC_{50} = 49,7 \mu M$ (1) et $56,5 \mu M$ (2). Le composé (3) présente une excellente activité d'inhibition de la butyrylcholinestérase $IC_{50} = 12.6 \mu M$ [74].

La naringinine a la structure squelettique d'une flavanone avec trois groupes hydroxylés aux carbones 4', 5 et 7. Il se trouve dans une variété de fruits et d'herbes. en 2003, des chercheurs Coréen ont synthétisé des nouvelles molécules lipophiles par modification chimique de la naringinine.

Le Schéma 6 de synthèse est le suivant :

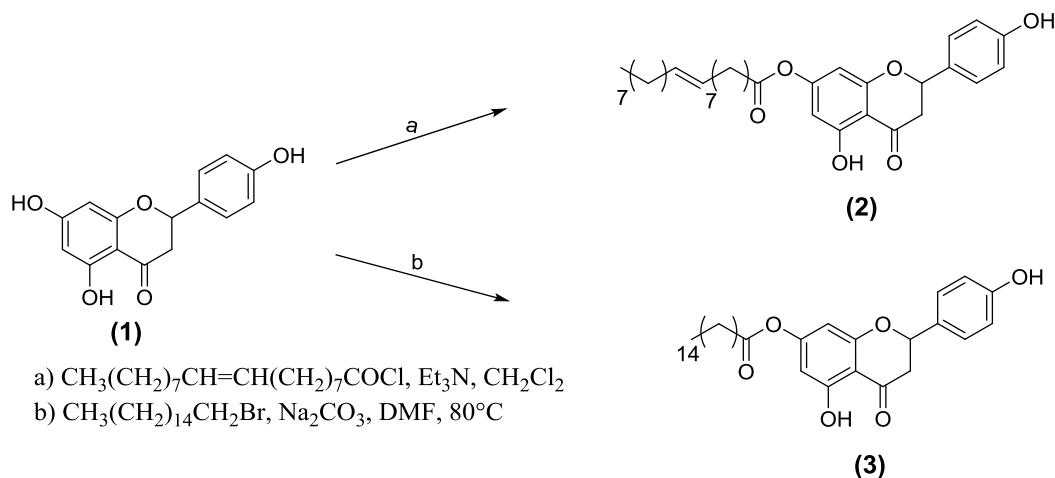


Schéma 6 : Synthèse des Dérivés de naringinine

L'ester de naringine 7-O-oléique (2) est obtenu par acylation de la naringénine (1) avec du chlorure d'oléoyle en présence de triéthylamine. La naringine 7-O-cétyléther (3) a été préparée par alkylation

de la naringénine (**1**) avec du bromure de cétyle dans du N, N-diméthylformamide en utilisant du carbonate de sodium comme base [75].

c) Acylation chimique des flavanols

Les flavanols sont des polyphénols hydrophiles. Ils sont fortement solubles dans l'eau, par conséquent, ils ont une faible solubilité dans les solvants organiques, c'est l'une des raisons pour laquelle les flavanols ne sont pas absorbés efficacement et n'agissent pas comme un antioxydant efficace. Pour améliorer ce défaut, une modification chimique est importante afin de les rendre lipophiles en y introduisant de longues chaînes alkyles.

Jin et Yoshioka ont acylé la catéchine par le chlorure de lauroyle pour un rapport molaire 1: 3 dans du dioxane. Le mélange est laissé au repos pendant quatre jours (a) puis dégazer avec du gaz N₂ et scellé pour empêcher l'oxydation. Après la réaction, l'eau a été ajoutée au mélange et la précipitation a été recueillie et séchée. Une autre réaction (b) a été conduite dans un rapport molaire de catéchine, de chlorure de lauroyle et de pyridine égal à 1: 2: 2 de manière similaire dans des conditions de désoxygénation pendant quatre heures. La réaction a été effectuée à la température ambiante et le mélange réactionnel a été séparé par HPLC (Schéma 7).

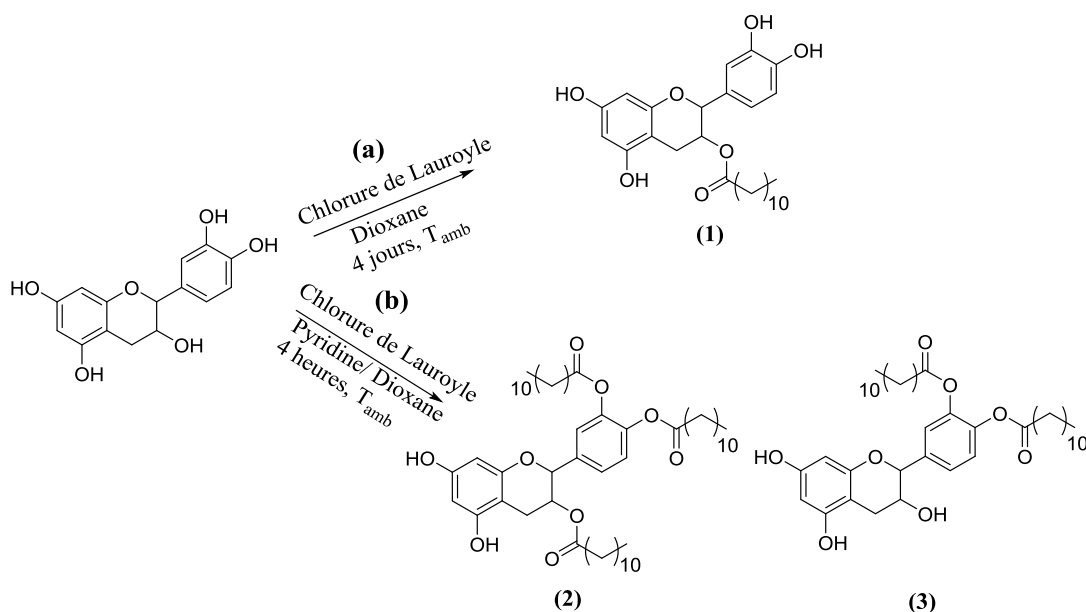


Schéma 7 : Synthèse de la catéchines lipophiles

Le rendement du composé (**1**) était de 45% et celui des composés (**2**) et (**3**) était de 2,7 et 4,9% respectivement. Selon leur temps de rétention, leur hydrophobicité était de l'ordre de B> C> A.

Ces résultats indiquent que les composés (1) et (3) présentent une activité de réduction des radicaux dans les membranes lipidiques, ce qui laisse penser que ces catéchines lipophiles agissent comme un nouvel antioxydant efficace dans les organismes vivants [76].

L'activité antitumorale des (-) - épigallocatechines 3-O-acylées augmente avec l'augmentation du nombre de carbones dans la fraction d'acide gras. Ayako Kumagai et a démontré que leur inhibition est 3 fois supérieurs que (-)-épigallocatechine gallate EGCG.

La synthèse de (-) - épigallocatechines 3-O-acylées peut être en plusieurs étapes (1) ou en seul étape (2) (Schéma 8).

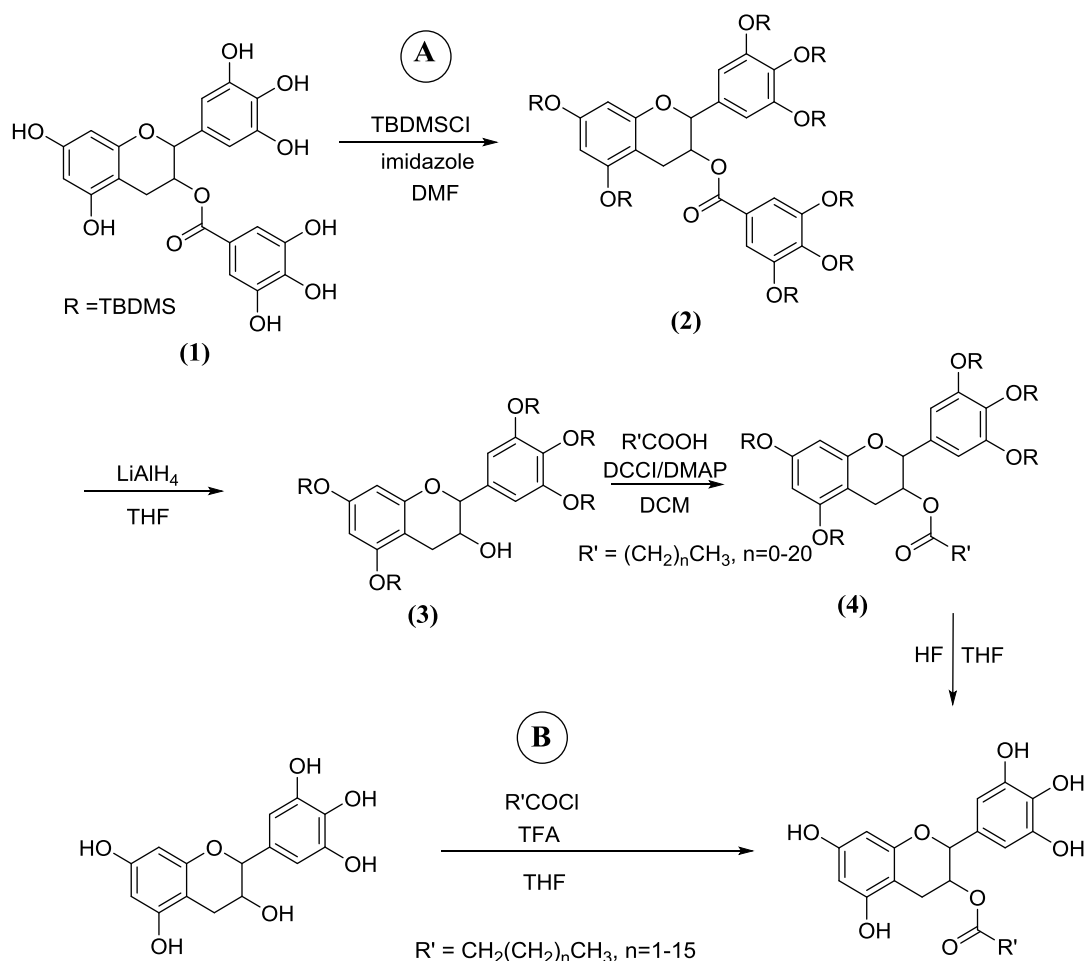


Schéma 8 : Synthèse de 3-O-acylés (e) –épigallocatechines

En ce qui concerne la voie (A), il y a quatre étapes pour avoir le 3-O-acylés (e) –épigallocatechines :

La première étape (a) consiste à protéger les hydroxyles phénoliques de l'EGCG (1). Dans cette étapes l'ajout de réactifs doit être dans un milieu froid à 0°C et on ordre. L'EGCG est dilué dans le DMF, ensuite l'ajout des réactifs successivement, 10 équivalents d'imidazole et 10 équivalents

de TBDMSCl (agent de protection). Après 12 heures à température ambiante, le résidu est purifié sur colonne chromatographique et le produit obtenu est de rendement 91% (2).

Dans la deuxième étape (b), l'élimination du groupement hydroxylé est suivie par 2 équivalents de LiAlH_4 (réactif de réduction) ajouté à une solution contenant de composés protégé (2) dilué dans le THF. Le mélange est maintenu à température ambiante pendant quatre heures. Après purification sur colonne chromatographique le rendement est 80% du composé pur (3).

La troisième étape est l'acylation du composé (3). Dans le dichlorométhane l'acylation est faite par un acide gras (2 équivalents) en présence de 2.2 équivalents DCCI (agent d'activation d'acide carboxylique) et 0.4 équivalents de DMAP (catalyseur). Le mélange est maintenu à température ambiante pendant 12 heures. Une filtration est suffisante pour avoir un composé pur (4).

La dernière étape est la deprotection du groupement de TBDMSCl du composé (4) par 100 équivalents de fluorure d'hydrogène (HF) dilué dans le tétrahydrofurane (THF). Les rendements des composés varient selon la longueur de chaîne entre 51 et 65 %.

Concernant la voie (B), l'estérification est directe en une seule étape. Le rendement de cette réaction est faible par rapport à la voie (A), les composés obtenus sont de rendements strictement inférieurs à 50% [77], [78].

d) Acylation chimique des lignanes

Le 7'-hydroxymatairesinol extrait des nœuds de résineux, présentent plusieurs propriétés biologiques telles que des effets antioxydants dus à la présence de groupes phénoliques. (Schéma 9).

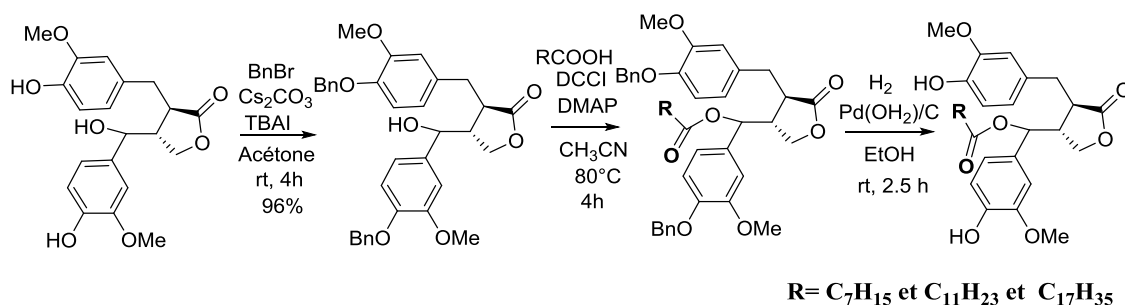


Schéma 9 : Acylation régiosélective de lignine 7'-hydroxymatairesinol

Les dérivés du 7'-hydroxymatairesinol ont une lipophilicité accrue et ils présentent de puissantes propriétés antioxydants dans la même gamme que l'acide ascorbique [79]. En effet, pour mesuré

l'activité antioxydante, il faut calculer la concentration minimal de chaque composés qui inhiber la formation de radicale libre (DPPH). Dans notre cas le 7'-hydroxymatairesinol et l'acide ascorbique ont des concentrations plus faibles respectivement 20.0 μM et 20.3 μM alors que les esters des chaines C_7H_{15} , $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ et $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ont des concentrations légèrement supérieurs de celle de composé de départ.

I.2.2. Alkylation des flavonoïdes

Des recherches ont démontré que la méthylation des flavonoïdes pourrait augmenter leurs promesses en tant qu'agents pharmaceutiques conduisant à de nouvelles applications. La méthylation des flavonoïdes via leurs groupes hydroxyles libres augmente considérablement leur stabilité métabolique et améliore le transport membranaire, ce qui conduit à une absorption facile et à une biodisponibilité orale fortement accrue [80], [81]. La relation structure-activité est résumé sur la figure ci-dessous (Figure 13) ;

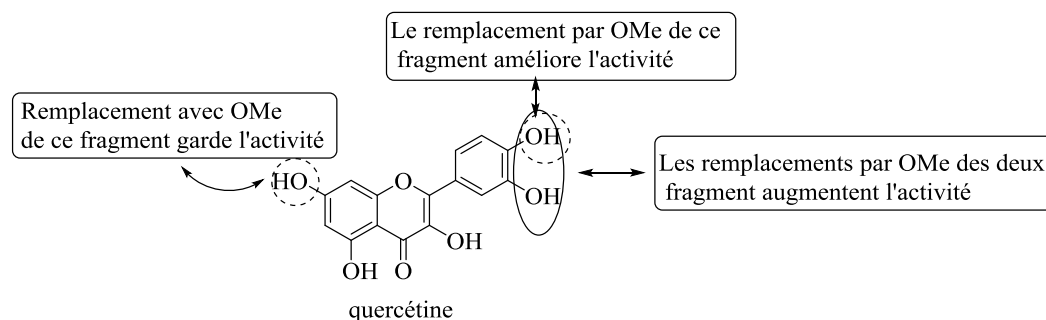


Figure 13 : Structure activité de la quercétine

La méthylation peut se produire par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène ou de carbone pour former des composés O-méthylés ou C-méthylés. Des études in vitro ont montré que l'activité anticancéreuse de la quercétine [82] est améliorée, lorsque les groupes OH aux positions C-3 'et C-4' étaient tous deux remplacés par des fragments OMe [83]. Des chercheurs chinois ont réussi à montrer que l'introduction d'une chaîne d'alkyle sur la quercétine peut maintenir les activités inhibitrices contre les cellules cancérogène (Schéma 10) [82].

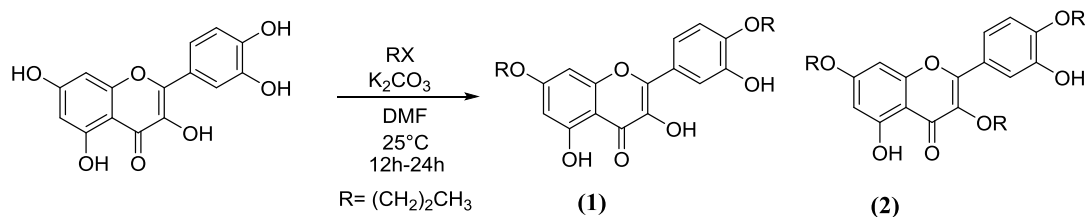


Schéma 10 : Synthèse de la quercétine O-alkylé

Le traitement de la quercétine avec 3,5 équivalents d'alcanes halogénés (RX) en présence de K_2CO_3 a donné un mélange de deux produits principaux: 4',7-dialkyle (1) et le 3,4',7-trialkyle (2). Une autre méthode de synthèse des polyphénols méthyle a été établie en utilisant le 2-nitrobenzènesulfonate (Ns) comme groupe protecteur des hydroxyles d'épigallocatechine (*Schéma 11*).

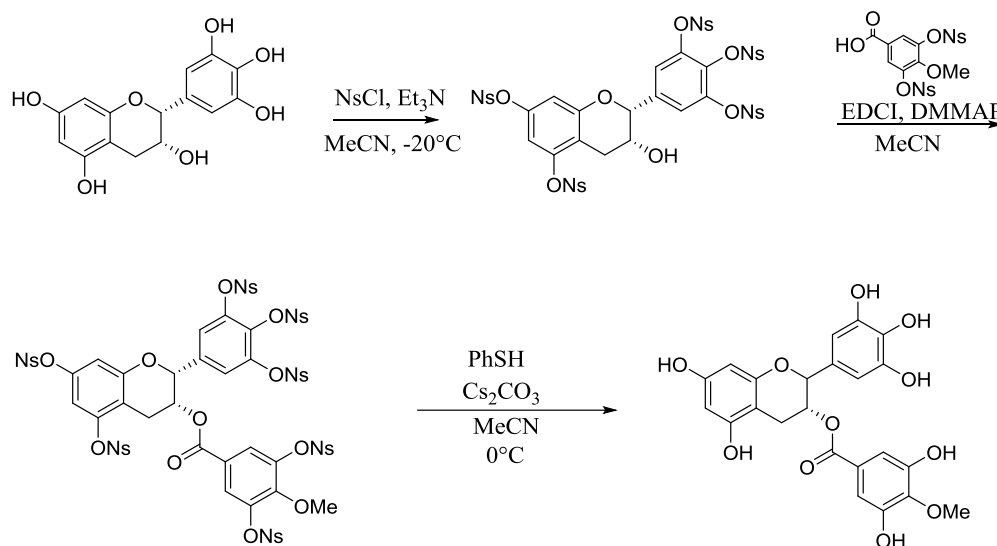


Schéma 11 : Synthèse pratique des catéchines méthylées

Cette méthodologie fournit un accès régio- et stéréosélectif à une gamme de catéchines méthyles, telles que les gallates d'épigallocatechine méthyles, qui ne sont pas facilement disponibles à partir de sources naturelles [84].

I.2.3. Modification par voie enzymatique des flavonoïdes

L'origine du biocatalyseur, la structure et la concentration des substrats (donneur d'acyle, accepteur d'acyle et leur rapport), les milieux réactionnels et la température de réaction, sont des facteurs qui influent sur la vitesse de réaction et la performance du processus biocatalytique [85].

a) Glycosylation des aglycones de flavonoïdes

Généralement les flavonoïdes sont trouvés sous formes de glycosides dont une ou plusieurs hydroxyles sont glycosylées. L'aglycone correspond aux flavonoïdes sans sucre.

la glycosylation pourrait être une cible attrayante pour générer de nouveaux antibiotiques car l'attachement spécifique d'un ou plusieurs sucres est nécessaire pour l'activité de nombreux composés bioactifs [86] l'utilisation de flavonoïdes comme agents pharmaceutiques est entravée par leur faible solubilité dans l'eau, un problème qui peut être surmonté en les modifiant avec des

molécules de sucre [87]. En outre, une recherche intensive est axée sur la création de banques de glycosides de métabolites secondaires en utilisant plusieurs enzymes provenant de micro-organismes [86], [88]. L'attachement des sucres aux flavonoïdes à l'aide de glycosyltransférases microbiennes, améliore la solubilité des flavonoïdes [89]. Par exemple, une approche de glycosynthèse récemment développée est excellente en raison de ses avantages à utiliser des donneurs glycosyliques peu coûteux, en évitant l'hydrolyse du produit, ainsi qu'une bonne régio- et stéréosélectivité et une grande efficacité [90], [91]. Le mécanisme catalytique général des glycosynthèses est montré dans le Schéma 12 [92].

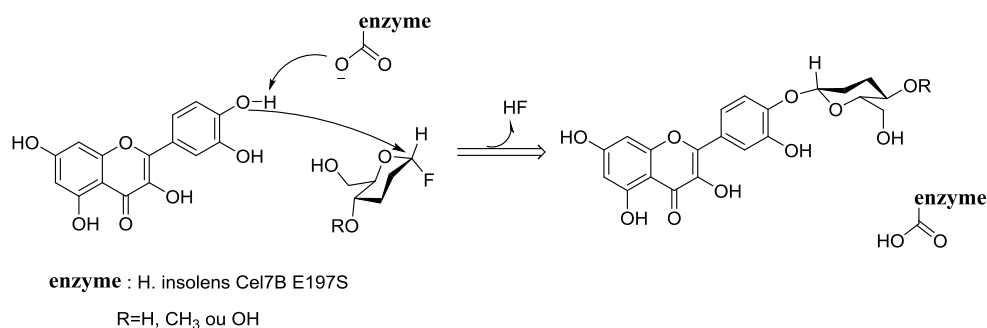


Schéma 12 : Mécanisme catalytique des glycosynthèses

Les esters de flavonoïdes sont synthétisés principalement par estérification directe. Les donneurs d'acyle sont les acides aliphatiques aromatiques et des acides aliphatiques substitués ou non substitués.

b) Acylation des aglycones et les glycolyses de flavonoïdes

La structure de l'accepteur d'acyle (flavonoïde), en particulier la stéréochimie des liaisons glycosidiques, joue un rôle important dans l'acylation des flavonoïdes. Les différences structurales, telles que le nombre et la position des groupes hydroxyle, la nature de la fraction saccharidique, ainsi que la position des liaisons glycosidiques influent sur la solubilité des flavonoïdes et affectent ainsi le rendement de conversion global (Figure 14).

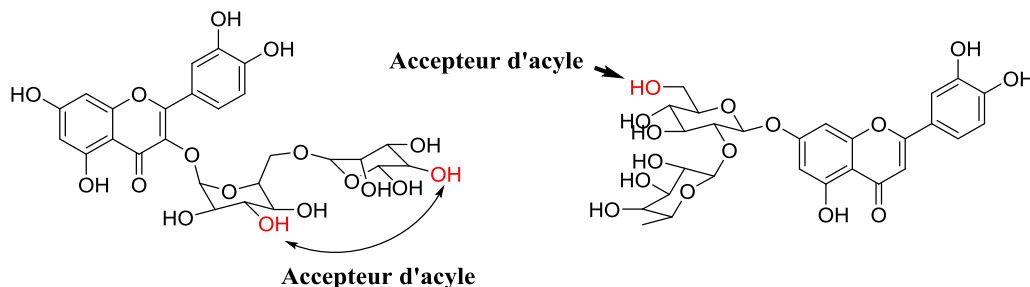
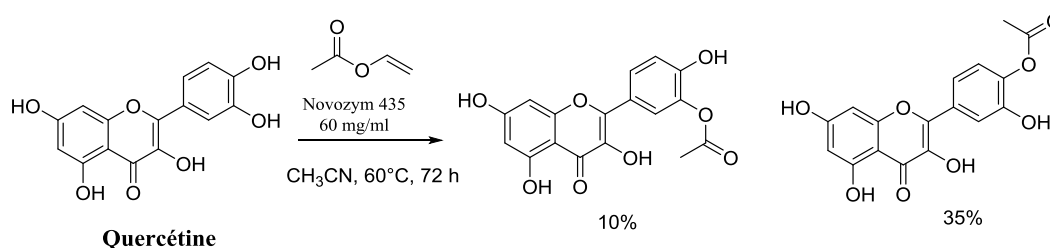


Figure 14 : Sites d'acylation de la rutine (à droite) et de la naringine (à gauche)

Actuellement, l'estérification des flavonoïdes catalysée par une enzyme dans des milieux organiques est une technique bien maîtrisée pour la synthèse de flavonoïdes sélectivement modifiés. Les résultats dans ce domaine prouvent qu'un degré élevé de conversion en esters désirés peut être atteint lorsque des conditions réactionnelles optimales sont appliquées. Les facteurs clés, qui influencent sont la régiosélectivité et la performance de l'acylation enzymatique des flavonoïdes, comprennent le type et la concentration d'enzyme, la concentration des substrats (donneur d'acyle, accepteur d'acyle et leur rapport), la nature du milieu de réaction, la teneur en eau dans le milieu, la température de réaction et la nature de la réaction [93], [94]. Notre objectif est de savoir les différentes caractéristiques des paramètres qui influent sur la réaction enzymatique d'acylation :

- Les biocatalyseurs protéases, estérases, acyltransférases et lipases sont les plus efficaces et les plus puissants pour l'acylation flavonoïde sélective. Ces enzymes sont souvent sous forme immobilisée qui améliore la stabilité des enzymes, facilite l'isolement du produit, et permet la réutilisation de l'enzyme [95]. A titre d'exemple, CALB lipase est fréquemment utilisé dans l'acylation de divers composés naturels tels que les saccharides, les stéroïdes et les glycosides naturels [96], [97], [98] (Schéma 13).

**Schéma 13 : Acylation de la quercétine par CALB (Novozyme 435)**

- Les milieux réactionnels jouent un rôle important dans les transformations enzymatiques. Le milieu a souvent été requis d'être non toxique et inoffensif pour biocatalyseur. Les liaisons hydrogène peuvent être considérées comme l'un des principaux facteurs contribuant à la stabilité de l'enzyme dans différents environnements de solvation. [99]. Parmi les solvants de meilleures performances dans la réaction enzymatique sont le tert-butanol, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane et l'acétone. L'effet du solvant sur le rendement de conversion dépend de la nature du donneur acyle et du flavonoïde [93]. La teneur en eau dans les milieux réactionnels est un paramètre crucial dans la synthèse catalysée car elle modifie l'équilibre thermodynamique de la réaction vers

l'hydrolyse ou la synthèse [100]. Bien que beaucoup ait été fait dans ce domaine, il est assez difficile de tirer des conclusions générales sur le choix des solvants, car les données disponibles sont controversées et parfois même contraires.

- La température représente un facteur physique significatif dans les réactions catalysées par une enzyme. Elle affecte la viscosité du milieu réactionnel, la stabilité de l'enzyme et la solubilité du substrat et du produit. Le choix de la température dépend de l'enzyme et du solvant utilisés. La majorité des auteurs ont réalisé une acylation des flavonoïdes à 60 ° C en raison de la meilleure activité enzymatique, de la bonne solubilité des substrats et des rendements les plus élevés des esters obtenus [94], [101]–[103].

De nombreux auteurs ont essayé de déterminer le rapport molaire optimal du flavonoïde / donneur d'acyle afin d'obtenir les meilleurs rendements possibles. Les rapports molaires 1: 1 à 1:15 (accepteur d'acyle / donneur d'acyle) ont été étudiés, tandis que la majorité a convenu que le ratio 1: 5 était le plus approprié pour la meilleure performance de réaction [103]–[109]. *L. CHEBIL* et d'autres chercheurs ont montrés que l'effet du rapport molaire (1 :5) des substrats sur la régiosélectivité donne seulement un mono- (63%) et diester (37%), par contre pour un rapport molaire plus élevé, il y a formation des mono-, di- et triacétates qui sont synthétisé [94]. Une meilleure solution est offerte par l'utilisation de donneurs acylés spéciaux qui assurent une réaction plus ou moins irréversible. Ceci peut être réalisé par l'introduction de substituants électroattracteurs (esters) [110]. La synthèse enzymatique d'esters de flavonoïdes peut être réalisée par deux approches de base, à savoir l'estérification et la transestérification (*Schéma 14*).

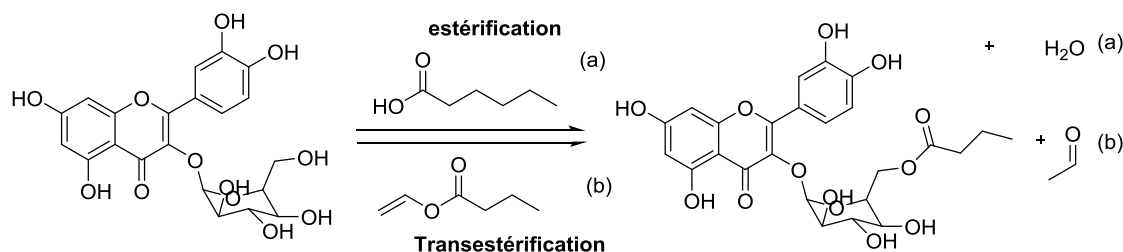


Schéma 14: Mécanisme d'estérification et de transestérification de l'isoquercitrine

CHAPITRE II: MODIFICATION
STRUCTURALE : RÉSULTATS
ET DISCUSSION

II. Modification structurale : résultats et discussion

Ayant constaté, selon les travaux cités précédemment, les méthodes de synthèse par voie chimique on a essai de synthétiser des nouveaux lypophiles à partir des molécules polyphénoliques tels que la naringénine, catéchine et mesquitol.

II.1. Acylation de la naringénine par un acide gras

La Naringenine (4', 5,7-trihydroxyflavanone) est un bioflavonoïde d'agrumes appartient à la famille des flavanones. la naringénine est un composé naturel obtenue à partir du péricarpe et de la pulpe des fruits des Rutacées, tels que les pamplemousses, les mandarines et les oranges [111]. C'est également le principal ingrédient actif de certaines herbes utilisées en médecine chinoise, telles que *Drynaria fortunei*, *Fructus aurantii immaturus*, *Fructus aurantii seu poncirus* et *Exocarpium citri rubrum*. les naringénine agissent comme des capteurs de radicaux libres via au moins trois mécanismes différents: transfert d'hydrogène, transfert d'un seul électron et séquence de perte de protons puis transfert d'électrons [112], [113].

La naringénine est hydrosoluble grâce aux 3 fonctions phénoliques. En greffant une chaîne grasse sur celle-ci, il est possible de la rendre lipophile. Deux voies de synthèse ont été explorées pour modifier la naringénine figure 2 et 3.

Pour garder l'activité anti-oxydante, il est mieux de conserver au moins 2 fonctions phénoliques. Il a donc été envisagé de tenter de greffer une seule chaîne grasse sur un des hydroxyles sans faire réagir les deux autres groupements phénoliques.

II.1.1. Greffage des acides carboxyliques sur la naringénine sans DMAP

Dans le cadre de ce projet, la méthode de Steglich a donc été testée sur la naringénine : après addition des différents réactifs à température ambiante (sauf le DCCI qui est ajouté à 0°C), le milieu réactionnel est agité durant 3 heures à température ambiante.

Les premiers essais ont montré l'obtention de 2 produits, respectivement le mono-ester en position C-7 (3) et le di-ester en position C-7 et C-4' (2), comme indiqué sur le *Schéma 15*

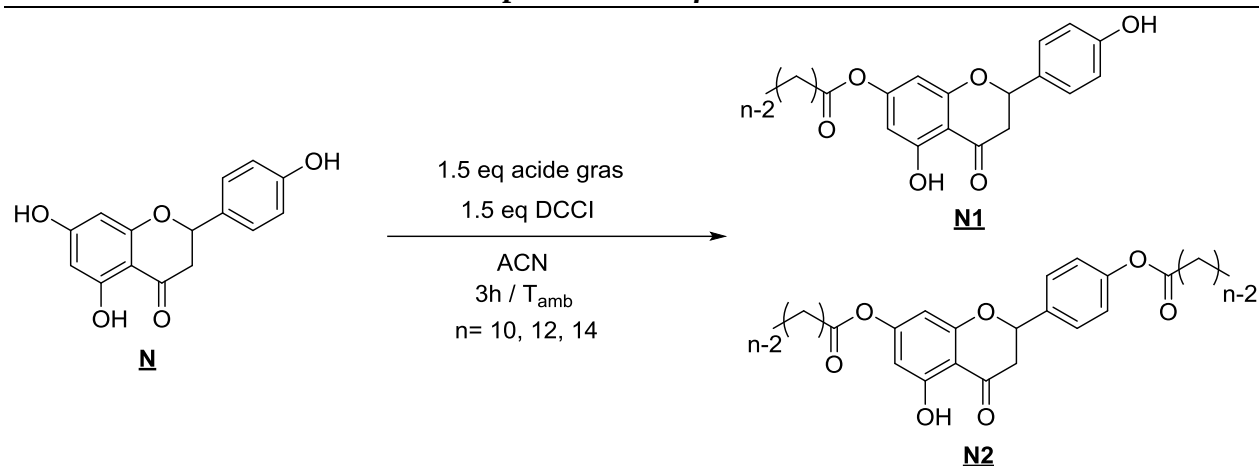


Schéma 15 : Estérification de la Naringénine en position 7(monoéster) et en position 7, 4'(diester)

L'utilisation de 1.5 équivalents DCCI comme agent d'activation dans un premier temps et 1.5 équivalents de l'acide gras, nous permettons d'obtenir un mélange comportant de la naringénine avec une chaîne grasse en position 7, la naringénine portant deux chaînes grasses en position 7 et 4' ainsi que de la naringénine de départ (Tableau 1). Ce type de greffage a été reproduit en variant la longueur de la chaîne grasse avec une C10, C12 et C14.

Tableau 1 : Présentation des rendements obtenus en fonction de la longueur de chaîne pour un greffage d'une chaîne grasse sur naringénine sans DMAP

n		10	12	14
R(%)	N1	73	75	70
	N2	6	6	3

Pour la même réaction, il est apparu que le rendement en mono-ester était proportionnel à la longueur de la chaîne grasse. Ces résultats ont montré que, dans ces conditions, la réactivité de la position C-7 est plus élevée par rapport à la position C-4'.

II.1.2 Greffage des acides carboxyliques sur la naringénine avec DMAP

L'ajout du DMAP dans le milieu réactionnel (Schéma 16) augmente la réactivité de l'acide gras activé, facilitant ainsi l'attaque de la position 4' de la naringénine. Dans ces conditions, il est supposé que l'hydroxyle en position C-4' possède un plus haut degré de liberté que celui en position C-7, et réagit donc plus vite.

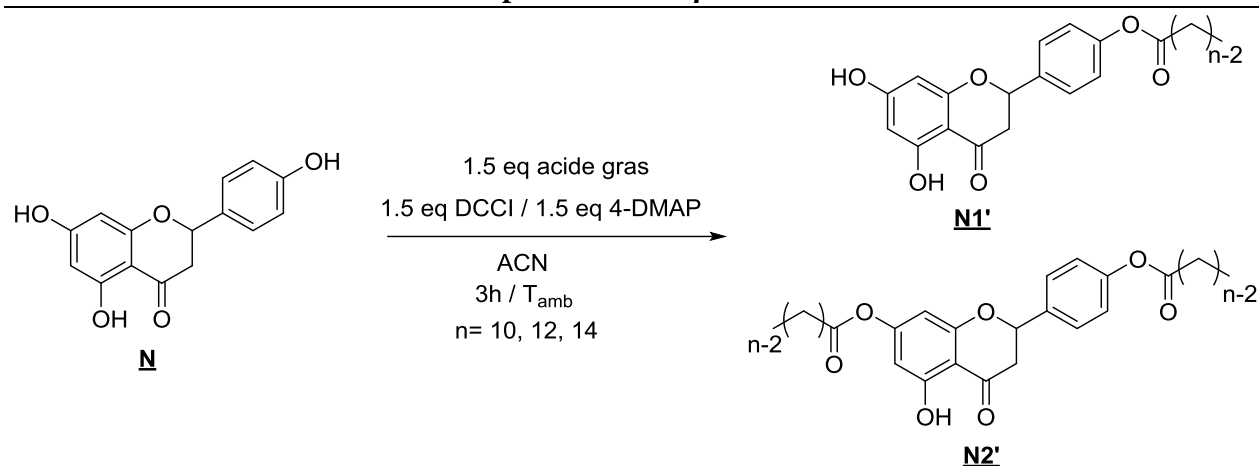


Schéma 16 : Estérification de la naringénine en position C-4' (monéster) et en position 7, 4' (diester)

L'utilisation d'un catalyseur le DMAP oriente l'estérification pour avoir un composé majoritaire en position 4' et un diester estérifier en position 7 et 4' ainsi que le produit de départ. Le greffage des chaînes grasses a été faite avec les mêmes longueurs de chaîne noté précédemment.

Tableau 2 : Présentation des rendements obtenus en fonction de la longueur de chaîne pour un greffage d'une chaîne grasse sur naringénine avec DMAP

n		10	12	14
R(%)	N1'	64	62	60
	N2'	12	6	7

En effet, pour une la longueur de chaîne grasse entre de 10, 12 et 14, de plus pour le même temps de réaction et en présence de DMAP, la variation des valeurs de rendement des composés estérifier en position C-4'sont très proches voir même moins faible que celle des valeurs de rendement des résultats concernant les composés estérifiés en position en position C-7 (Tableau 2).

II.2. Acylation de la catéchine par un acide gras

Il y a cinq hydroxyles dont quatre phénolique (les anneaux A et B) et l'autre aliphatiques un (anneau de C) dans une molécule de catéchine. Nous avons pensé que les hydroxyles sur le même anneau auraient réactivité similaire, car l'effet électronique était similaire dans le même cycle et dominé dans cette situation.

De nombreuses études sur la modification des catéchines aient été effectuées, l'acylation spécifique de chaque hydroxyle dans les molécules n'a pas été systématiquement étudiée, ce qui est essentiel pour la mise en place d'une relation structure moléculaire et optimisation des propriétés moléculaires. En conséquence, une stratégie comprenant une différenciation des hydroxyles par

différents cycles a été appliquée pour réaliser l'acylation spécifique de chaque hydroxyle dans la molécule de catéchine.

La modification consiste à réaliser un greffage sélectif de la chaîne hydrophobe sur l'une des fonctions phénoliques et/ou aliphatique.

II.2.1. Greffage des acides carboxyliques sur la catéchine sans DMAP

Le DCCI déprotone l'acide carboxylique en premier lieu puis une attaque de phénol (la catéchine) en deuxième lieu. Le dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) va jouer le rôle d'un catalyseur basique au lieu de DMAP (Schéma 17).

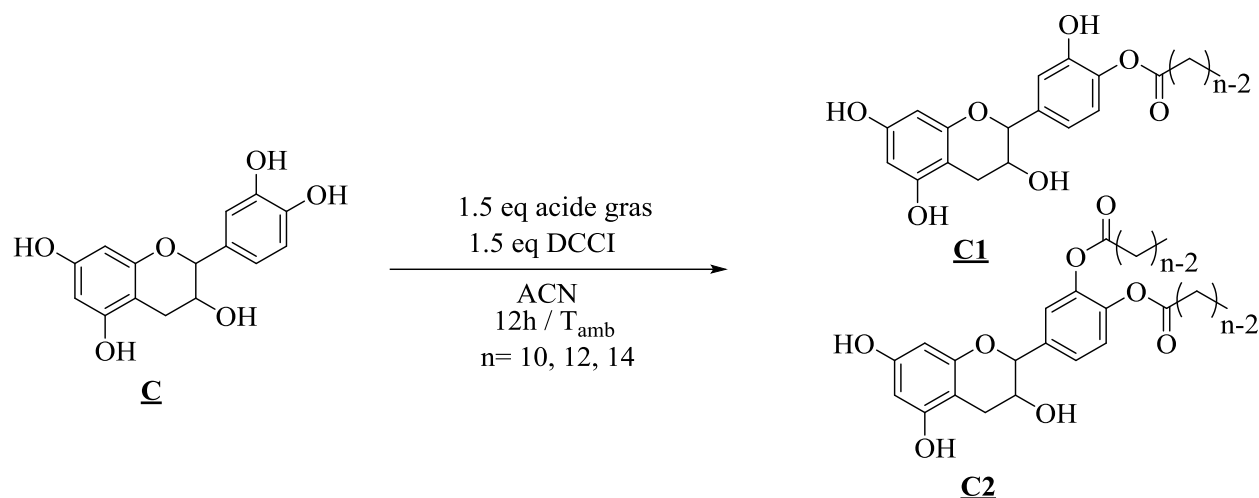


Schéma 17 : Estérification de la catéchine en position 4' (monoester) et en position 4',3' (diester)

Une étude bibliographique que j'ai citée précédemment indique que les hydroxyles phénoliques les plus réactifs correspondent à 3' et 4', cela explique les positions estérifiées.

Tableau 3 : Présentation des rendements obtenus en fonction de la longueur de chaîne des mono et diester de la catéchine en position 4' et les positions 7, 4'

n		10	12	14
R(%)	C1	64	61	68
	C2	15	15	13

En ce qui concerne les rendements (Tableau 3), l'ajout des faibles quantités des acides carboxyliques explique cette différence des valeurs entre le mono et diester. Les autres longueurs des chaînes (n=10,12 et 14) à une influence sur ces valeurs voisines. L'estérification de la catéchine par différents longueurs de chaînes par acide carboxylique donne deux composés, l'un est majoritaire le monoester (estérifier en position 4') et l'autre minoritaire le diester (estérifier en deux positions différents 3' et 4').

II.2.2. Greffage des chlorures d'acides sur l'OH aliphatique de la catéchine

La modification chimique des catéchines du thé vert pourrait améliorer l'activité biologique et leur propriété physique telles que la solubilité des catéchines hydrophiles dans les matrices lipidiques. De plus, les groupes hydroxyles phénoliques, en particulier sur le cycle B, sont importants pour l'activité antioxydante des dérivés de catéchine.

Le schéma réactionnel et les réactifs ainsi les conditions expérimentales sont les suivant (Schéma 18) :

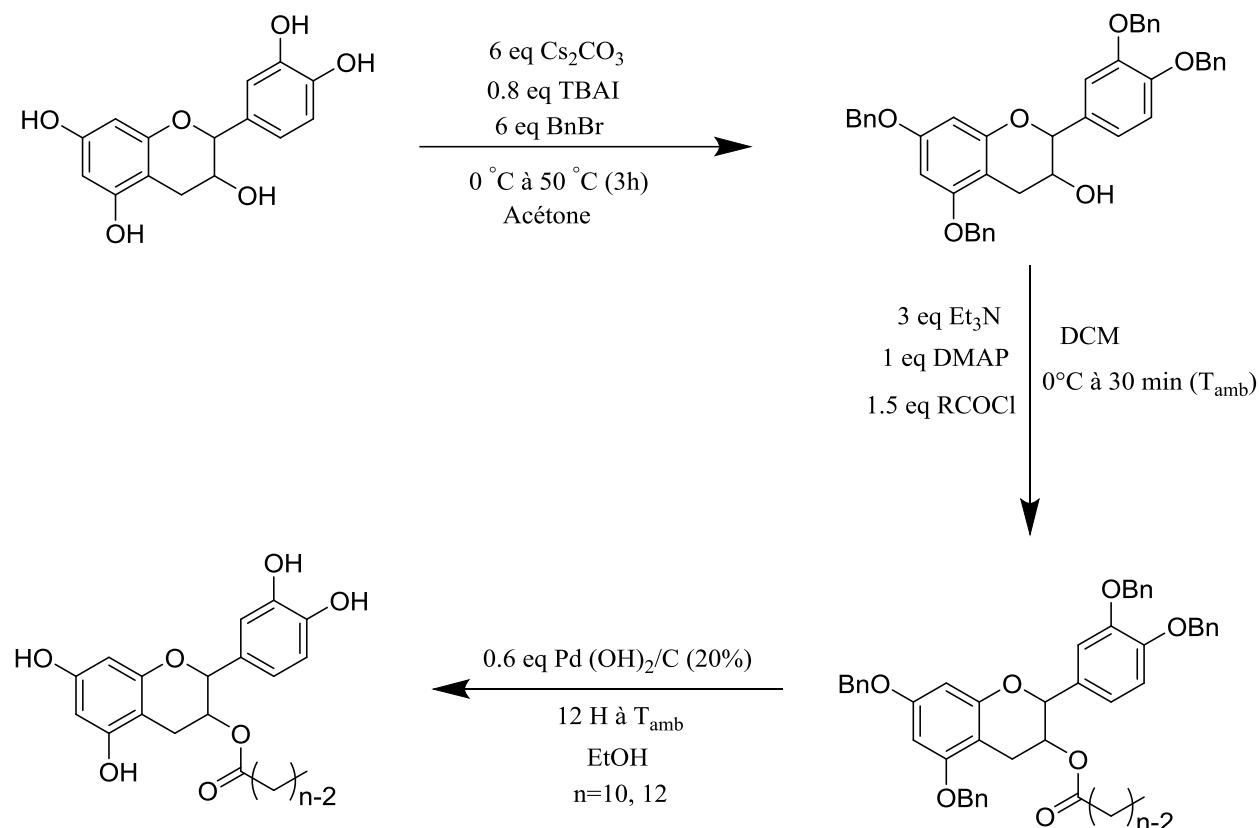


Schéma 18 : Estérification de la catéchine sur l'hydroxyle aliphatique

Le travail a été fait pour avoir la catéchine acylée sur l'hydroxyle aliphatique en position de carbone 3, en trois étapes benzoylation pour protéger sélectivement les hydroxyles phénoliques par rapport à celle en C3 de la catéchine, comme les protons phénoliques ont un caractère plus acide que les fonctions alcools, les fonctions phénoliques vont être déprotonnées plus facilement par une base faible après ils peuvent y avoir une substitution nucléophile par le bromure de benzyle (BnBr). L'étape d'après est l'acylation ou greffage d'une chaîne grasse, dans notre cas c'est les chlorures d'acides en 10 et 12 carbones et la dernière étape qui est la débenzylation nous permet d'avoir des composés déprotégés qui seront avec hydrogénation. Ces produits débenzylés ne sont pas

solubles dans l'eau par rapport à la catéchine, et ils sont plus solubles plutôt dans solvants organiques.

Tableau 4 : Présentation des rendements obtenus pour chaque étape de la catéchine estérifier sur l'hydroxyle aliphatique en fonction de la longueur de chaîne

n		10	12
R(%)	Benzylation	70	
	Acylation	80	70
	Débenzylation	47	40

Les rendements de la catéchine estérifié sur l'hydroxyle aliphatique ne sont pas assez importants car le choix de solvant reste le plus critique pour avoir des meilleurs rendements (Tableau 4).

II.3. Greffage des acides carboxyliques sur l'OH aliphatique du mesquitol

L'objectif de ce travail est de concevoir et synthétiser des nouvelles molécules à partir du mesquitol, toute en gardant la structure son original afin de garder le caractère antioxydant et d'augmenter la solubilité dans solvants organiques.

Le (-) - mesquitol présent dans l'extrait de *Prosopis juliflora* pourraient présenter un intérêt très important en tant que source potentielle d'antioxydants d'origine renouvelable. Une étude a été faite au LERMaB par Peter Sirmah à montrer que l'extraction du bois de cœur de P. juliflora avec l'acétone conduit à une grande quantité d'extraits varie entre 7 et 8% et 2% dans l'aubier [114]. Les Prosopis sont des plantes qui se trouvent dans les zones arides d'Afrique, d'Amérique et d'Asie. Ils sont traditionnellement utilisés par les peuples autochtones pour guérir diverses affections telles que les infections de la bouche et de la gorge, ainsi que la bronchite et les ulcères; les maladies internes... ect [115].

La modification consiste à faire un greffage sélectif de la chaîne hydrophobe sur l'hydroxyle aliphatique (Schéma 19).

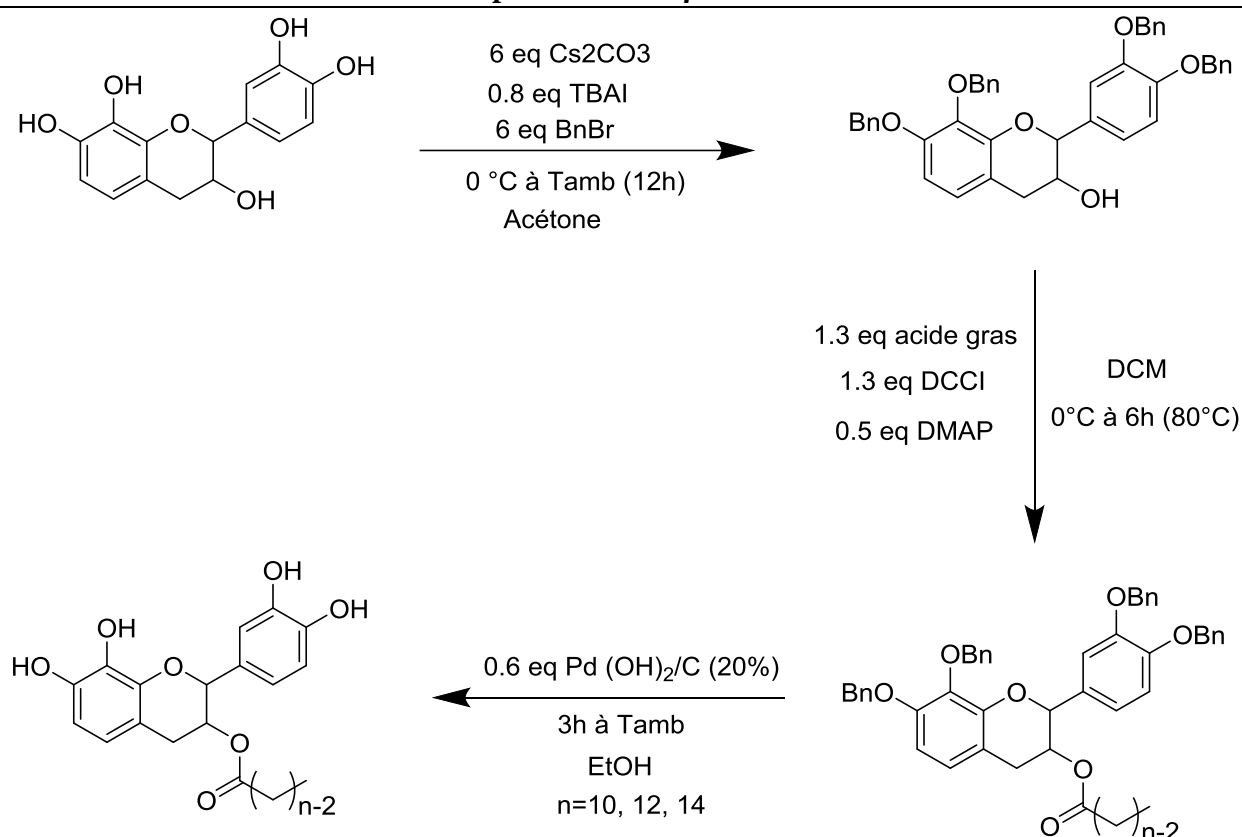


Schéma 19 : Estérification de mesquitol sur l'hydroxyle aliphatique

On conserve la même démarche qu'on a faite avec celle de la catéchine : benzylation, acylation et débenzylation. L'étape d'acylation ou greffage d'une chaîne grasse de mesquitol benzylé a été faite par trois différentes longueurs de chaîne (n=10,12 et 14). La dernière étape qui est la debenzylation nous permettons d'avoir des composés déprotégés qui sera avec hydrogénation.

Tableau 5 : Présentation des rendements obtenus pour chaque étape de la catéchine estérifier sur l'hydroxyle aliphatique en fonction de la longueur de chaîne

n		10	12	14
R(%)	Benzylation	90		
	Acylation	80	72	70
	Débenzylation	90	82	80

Les rendements présentait dans le *Tableau 5* trois composés de mesquitol estérifier ont des rendements importants, ils sont supérieurs ou égale à 80%.

II.4. Evaluation du pouvoir antioxydant

II.4.1 Inhibition de l'oxydation de LH

La cinétique de l'oxydation est décrite en deux étapes :

- Oxydation de LH avec consommation de O₂.

- Rupture de la chaîne d'oxydation de LH en présence de l'antioxydant (ΦH) et formation de radical ($\Phi^\bullet$) qui est stable et inhibe la réaction globale d'oxydation.

a) Mesure de l'activité antioxydante de la naringénine et leurs dérivés

La Figure 15 représente les courbes de consommation de l'oxygène en absence et présence d'un antioxydant. Dans notre cas, les résultats d'inhibition de la naringénine ainsi que leurs dérivés concernent la naringénine estérifier en position C-7 (figure a) et en position C-4' (Figure 15.b).

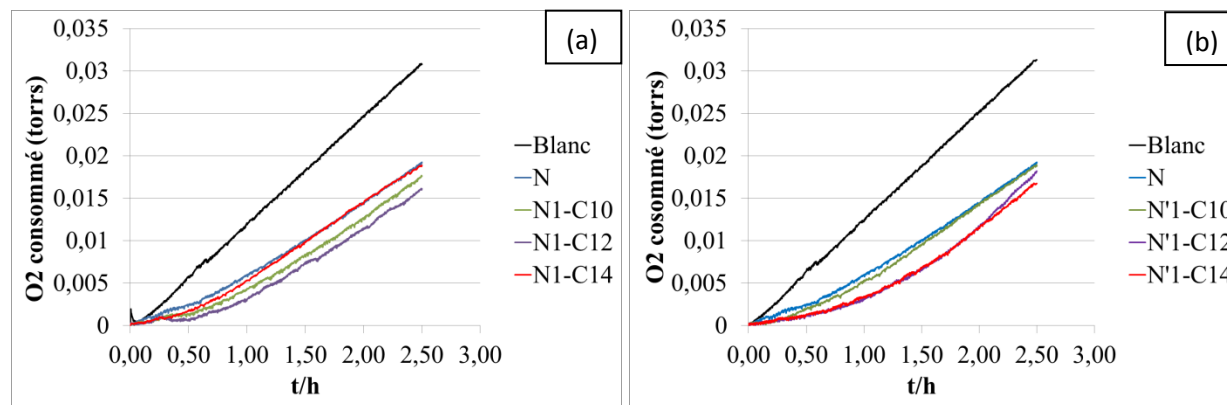


Figure 15 : Consommation d'oxygène lors de l'oxydation du linoléate de méthyle (LH) en présence de la naringénine et ses dérivés à $2.10^{-2} M$

Une forte diminution de consommation d'oxygène après 2h et demie par rapport au témoin montre bien que la naringénine inhibe l'oxydation de LH, cette inhibition augmente légèrement en présence des dérivés de naringénine. Par conséquent le greffage d'une chaîne grasse ne perturbe pas les propriétés antioxydantes, il augmente au contraire.

Tableau 6 : Mesure de l'activité inhibitrice d'oxydation de LH liée aux dérives de la naringénine

	Monoester en C-7			Monoster C-4'			Naringénine
n	8	10	12	8	10	12	-
% d'inhibition	39	41	46	43	48	39	40

En ce qui concerne les valeurs des pourcentages d'inhibitions représentés dans le Tableau 6 nous constatons qu'ils sont moyennement faibles. L'augmentation de la longueur de chaîne augmente légèrement l'inhibition pour la naringénine estérifié en position C-7, alors que pour la naringénine estérifié en position C-4', on remarque l'inhibition augmente que pour une longueur de chaîne de 10 carbones. La seule hypothèse qu'on peut conclure de ces résultats c'est que la libération de

l'hydroxyle de la naringénine en position C-4' et l'augmentation de la longueur de chaîne peut améliorer l'inhibition.

b) Mesure de l'activité antioxydante de la catéchine et leurs dérivés

La *Figure 16* représente les courbes de consommation de l'oxygène en absence et présence de la catéchine et ou leurs dérivés.

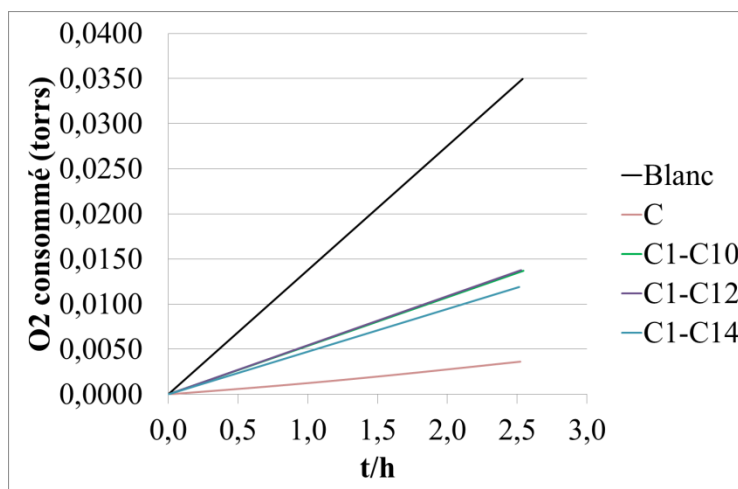


Figure 16 : Consommation d'oxygène lors de l'oxydation du linoléate de méthyle (LH) en présence de la catéchine et ses dérivés à $10^{-3}M$

Une forte diminution de l'absorption d'oxygène après 2 heures et demi par rapport au témoin montre que la catéchine inhibe l'oxydation de la LH. Cette inhibition augmente légèrement en présence de dérivés de la catéchine. Le greffage d'une chaîne grasse n'interfère donc pas avec l'antioxydant, il augmente au contraire.

Tableau 7 : pourcentage d'inhibition d'activité antioxydant de la catéchine ses dérives

	Cat C4'			Catéchine
n	8	10	12	-
% d'inhibition	61.5	61.5	65	89

Dans le *Tableau 7* le pourcentage d'inhibition de la catéchine est 89 %, 61.5 % pour une longueur de chaîne n=8,10 et 65 % pour une longueur de chaîne n=12. Cette diminution est due au changement de structure de la catéchine, précisément la substitution de l'un des hydroxyles du groupement catéchol.

II.4.2. Réaction avec le DPPH ; détermination de la CE₅₀

Les résultats du test DPPH sont illustrés au *Tableau 8*. Tous les composés présentaient un excellent piégeage des radicaux de DPPH par rapport aux standards.

Tableau 8 : résultats avec la méthode DPPH de la catéchine et ses dérivés

	Catéchine C-4'			Catéchine	Acide ascorbique
n	8	10	12	-	-
CE ₅₀ (μ M)	16	20	20	20	20

À des concentrations très faibles, les activités de piégeage des radicaux de DPPH des esters de la catéchine étaient similaires à celles de l'acide ascorbique.

Les valeurs de CI₅₀ de chaque composé et standard étaient comprises entre 16 et 20 μ M (*Tableau 8*). De manière surprenante, la valeur de CI₅₀ pour la catéchine estérifiée pour une longueur de chaîne de 8 (16 μ M) était légèrement inférieure à celle de l'acide ascorbique (20 μ M) dans les conditions de l'essai. L'incorporation d'une chaîne ester sur la catéchine augmentait la valeur de la CI₅₀ à environ 4 μ M, mais les activités antioxydantes la catéchine à chaîne de 10 et 12 carbones étaient toujours gardées haut.

CHAPITRE III:
PRÉSERVATION DU BOIS

III. Préservation du Bois

III.1. Mise au point

Le bois est une matière organique qui peut être dégradé par plusieurs organismes biotiques tel que les micro-organismes (bactéries), les champignons (de pourritures : cubiques, fibreuses et molles), les insectes (termites), mais aussi abiotiques tels que l'humidité, les UV...

Il y a deux types de bactéries : les bactéries anaérobies qui se trouvent dans le bois saturé en eau et les bactéries qui se trouvent dans la paroi S2. La dégradation du bois par ces bactéries est beaucoup plus lente que celle provoquée par les champignons. Ces derniers sont des mycéliums constitués de filaments de diamètre de $1\mu m$ environ capable de passer par les ponctuations des cellules. Ils agissent avec des enzymes spécifiques capables de dégrader la cellulose ou la lignine en composés assimilables. Ils sont activés pour une humidité supérieure à 20%, ne peut vivre qu'en présence qu'avec l'oxygène et préfèrent les milieux acides. Les insectes aussi peuvent attaquer le bois, dès que l'humidité du bois est supérieure à 30-35%. Ils creusent dans le bois pour y pondre leurs œufs.

Plusieurs indices montrent que le bois est dégradé : formation des radicaux libres des molécules réactives, diminution de la masse moléculaire par détérioration des propriétés mécanique.

Parmi les techniques qui peuvent maintenir la durabilité du bois contre la dégradation sont :

- La prévention du bois par des traitements thermiques, ils sont réalisés à des températures comprises entre 180 et 280°C sous atmosphère inerte ou bien en immersion dans un ou des bains d'huiles végétales chaudes. Sous ces conditions, les propriétés chimiques du bois sont modifiées. Il devient en général hydrophobes, et les composants de la paroi cellulaire ne plus « reconnus » par les systèmes enzymatiques fongiques. Ce type de traitement présente donc des atouts non négligeables car il permet d'obtenir une stabilité dimensionnelle du matériau et une bonne durabilité vis-à-vis des attaques par les organismes [116]–[118].
- La modification chimique implique la création de liaisons covalentes entre les réactifs chimiques et les groupements hydroxyles des polymères de la paroi cellulaire. Parmi les traitements citons la silylation, la réaction avec des isocyanates ou l'acétylation.
- La polymérisation in situ est une méthode permettant de remplir le bois (lumen et paroi cellulaire) par des substances qui vont ensuite réagir entre elles, afin de former un matériau qui

- est bloqué dans la paroi cellulaire et confère au bois de nouvelles propriétés. Parmi les traitements les imprégnations de DMDHEU (1,3-diméthylol-4,5-dihydroxyéthylèneurée), d'urée-formaldéhyde ou d'alcool furfurylique. Ces résines se forment dans le bois après imprégnation de monomère ou de prépolymères dans la paroi cellulaire et qui durcissent après une polymérisation. L'amélioration des propriétés est souvent due à un remplissage des pores du bois qui entraîne un gonflement de la paroi cellulaire ou encore par les groupements hydroxylés qui sont liés à des réactifs imprégnés, entraînant une réduction de l'humidité.

- La protection du bois par les biocides est examinée pendant plusieurs décennies. Ces stratégies sont axées sur une modification des propriétés matérielles du bois afin d'empêcher la colonisation ou la dégradation du substrat par des champignons ou des insectes. Les technologies de modification chimique, en tant que stratégie possible, confèrent une résistance élevée aux champignons, probablement parce qu'elles réduisent la teneur en humidité, rendent les polymères de la paroi cellulaire méconnaissables pour les enzymes et diminuent la taille des pores de la paroi cellulaire du bois [119]. Cinq critères doivent être utilisés pour juger ces produits chimiques à la préservation du bois. Les conservateurs doivent être sûrs à manipuler et à utiliser, efficaces, économiques, permanents et ne doivent pas endommager le métal ou le bois [120], [121].

La recherche bibliographique reportée ci-après est consacrée aux techniques de préservation par des composés organiques:

III.1.1. Préservation du bois par les biocides synthétiques

Depuis 1990, la recherche dans le monde entier devient particulièrement intense dans le domaine de la protection du bois. Historiquement, les industries ont utilisé trois principaux systèmes de préservation du bois dans le cas de traitement par la technique vide/pression : la créosote, le pentachlorophénol et les sels d'arsénite. La plus ancienne méthode est basée sur l'utilisation de la créosote, qui était utilisé pour la préservation du bois de navire. Ce procédé a été développé par Bethel en 1838. Les autres procédés de traitements sont restés inchangés jusqu'au début des années de 1900. Des brevets ont ensuite été déposés par Rueping et Lowry pour l'utilisation des systèmes à base d'huile pour les procédés vide / pression. En 1929, le premier brevet concernant l'utilisation de traitement aqueux a été mis en place et suivi du traitement par le pentachlorophénol en 1931. A la fin des années 30, ce sont les traitements aqueux d'arséniate de cuivre chromaté (CCA) et d'arséniate de cuivre ammoniacal qui a été développés (ACA) [119].

Pour mettre au point un traitement de préservation du bois différents critères doivent être respectés. Il est indispensable que les produits de préservation n'aient pas de risque de danger lors de leur manipulation et utilisation qu'ils soient efficaces, rentables, permanents et ils ne doivent pas endommager le bois. Une meilleure compréhension des agents responsables de la détérioration du bois aide la communauté scientifique à choisir le système efficace pour la préservation du bois, en outre, en réduit leur impact sur l'environnement et par conséquent en améliore la durée de vie de la planète.

Depuis le milieu de l'année 1980, beaucoup d'études se sont concentrées pour le développement des nouveaux biocides pour la protection du bois. Ils ont incorporé des nouveaux traitements qui diminuent la toxicité pour les mammifères, et pour l'environnement par rapport aux traitements classiques.

Les biocides sont souvent appliqués par imprégnation pour protéger le bois moins durable de des organismes dégradants. Ils ne sont plus en mesure de protéger le bois de manière adéquate. Des travaux ont prouvé que la combinaison des biocides avec les produits hydrofuges, tels que les huiles, les cires et les silicones, puissent protéger le bois. Ces formulations sont interférées dans la relation d'humidité du bois, ils sont également empêcher la lessivages des biocides pendant leur durée de vie [122]–[125].

a) Système de conservation du bois à base d'eau

En 1998, une association américaine de préservation du bois (AWPA) a publié un modèle standard de traitement aqueux de préservation du bois à base d'eau : les composants de l'acide de chromate de cuivre, arséniate de cuivre et de zinc ammoniacal, composés alkylammonium, Arsenate de cuivre chromé (CCA), bore inorganique, cuivre ammoniacal quaternaire, bis-(diméthylthiocarbamate) de cuivre, citrate de cuivre ammoniacal et azole de cuivre. En Europe, un brevet est publié pour le bis (N-cyclohexyldiazénium-ioxy)–copper, connu sous le nom CuHDO. La majorité du bois en Europe est traité par le borate de cuivre chromaté. Au début d'année de 1990, la plupart des traitements correspondent au fait au CCA et leurs composés proches dans deux domaines : les effets des propriétés mécaniques par traitement et réhydratation et les effets du mécanisme de fixation par accélération et caractérisation. Les arsenicaux inorganiques sont les composés le plus dominant dans le marché comme agent de conservation du bois à base d'eau [126]–[128].

b) Systèmes de préservation à base d'huile

Des nouveaux biocides en tant que potentiels systèmes de préservations à base d'huile tel que l'isothiazolones substituées, le chlorothalonil, les thiazoles, les carbamates et les triazoles sont dévoilés. D'autres biocides réapparaissent comme agents commerciaux de préservation tel que le naphthénate de cuivre et l'oxine cuivre. L'impact de ces nouveaux biocides sur l'environnement varie, mais généralement ils ont moins des problèmes par rapport au système conventionnel. Tous ces biocides ont une efficacité limitée, par exemples la performance du naphthénate de cuivre et du pentachlorophénol est excellent dans le pétrole lourd mais ils se comportent mal dans les solvants organiques légers. Pour optimiser la performance il est important de souligner le système de formulation pour la préservation à base d'huile. *Mike H. Freeman* a souligné certains systèmes porteurs tel que, huile de pétrole avec de la créosote, solvant hydrocarboné de type huile lourde avec le pentachlorophénol et le naphthénate de cuivre, solvant hydrocarboné léger (essence minérale) avec ou sans solvant auxiliaire et solvant pétrolier léger pour traitements sans pression [129].

c) Systèmes d'émulsion

L'apparition des microémulsions autorise de mélanger des biocides dissemblables dans des formulations efficaces qui exigeraient moins de conservateur. En même temps, ces systèmes écartent le besoin de quantités excessives de transporteur à base de pétrole. L'expérience a montré que le choix du biocide et la formulation du système sont d'une importance critique. Des études montrent que l'azole de cuivre (CA) qui appartient aux familles des conservateurs à base d'eau peut être un inhibiteur efficace pour la croissance des quelques organismes, mais le traitement du bois par le CA souffre de l'instabilité dimensionnelle. Pour améliorer l'hydrofugation du bois traité par le CA, une émulsion de paraffine est ajoutée au système. Les résultats sont les suivants: (1) les systèmes composés de CA et d'émulsion de cire de paraffine ont une miscibilité favorable, et leurs stabilités atteignent le niveau « bonne stabilité », (2) une réduction évidente de l'absorption d'eau et une stabilité dimensionnelle améliorée [130].

III.1.2. Préservation du bois par des extractibles

Du point de vue économique, l'utilisation de composés naturels pour la préservation du bois est préférable. Ces derniers sont des agents de préservation à faible impact sur l'environnement et ont des propriétés durables.

a) Préservation par des extraits des plantes

Historiquement, la préservation du bois est faite par les extraits naturels tels que l'huile, goudrons et les extraits des plantes. Bien que ces composés existent en grand quantité, leur utilisation comme précurseurs de préservation du bois par imprégnation reste limité. Les produits utilisés pour la préservation de bois sont les suivant : l'extraction hydrosoluble et sélective dans les solvants organiques des extraits naturels, la pyrolyse pour le goudron et la distillation au vapeur pour les huiles. Les sources naturelles sont de différentes parties de bois ou des plantes herbacées (l'écorce, bois de cœurs, fruits, graines et les feuilles). Plusieurs sources des huiles des plantes telle que graines de lin, cannelle, écorces d'agrumes et graines de tung ont des bonnes protections sur le bois, ils ont des activités antibactériennes, antifongiques, antitermites et agents antinématotiques [131]. D'autres sources d'huiles de la noix de la plante de kukui (*Aleurites moluccana*) sont utilisés pour la protection des navires contre les dommages causés par l'agrile marine [132]. Cependant, ce résultat montre que l'huile agit comme un moyen de dissuasion alimentaire plutôt qu'agent toxique.

b) Préservation par les huiles naturelles

Le meilleur moyen de préservation du bois étant de contrôler la teneur en eau dans le bois, un traitement par l'huile de tall biodégradable peut être efficace, car ce dernier est capable de réduire l'absorption d'eau dans l'aubier du pin. Cependant, deux problèmes limitent l'utilisation extensive du tall oil pour la protection du bois, la quantité d'huile nécessaire et sa tendance à exsuder du bois. La technique d'émulsion est une méthode potentielle afin de réduire de la quantité d'huile nécessaire pour protéger le bois contre l'absorption d'eau [133]. Une autre technique est de favoriser l'oxydation et la polymérisation de de l'huile de tall brute qui peut être accéléré par des catalyseurs de fer, cela va empêcher l'huile de tall brute de s'exsuder du bois et garder l'efficacité hydrofuge [134]. le contrôle en teneur en eau dans le bois par la technique d'émulsion permettra l'huile de tall de se sécher [135].

En fait, un bon niveau d'absorption d'huile donne une bonne protection, par conséquent ce procédé devient peu pratique. Cependant, l'ajoutant des biocides et en optimisant la rétention d'huile nécessaire peut être amélioré le concept. Par exemple, la formation d'un complexe de à base d'acétate d'ammonium et de cuivre sont les constituantes principales des huiles siccatives. Ces derniers sont utilisés pour la préservation de bois massif et bois en composition. Ils peuvent également réduire l'absorption d'eau ou le gonflement en épaisseur du bois traité ou augmenter sa résistance mécanique, même dans un composite de bois fabriqué en utilisant moins de résine que d'habitude. Encore un autre aspect de l'invention, c'est un procédé de fabrication du bois traité à

partir de bois vert et un conservateur de bois de séchage Préservation par un Complexe tanin-métal [136].

Ils déjà démontré que le bois pyrolytique (bio-huile), produit par pyrolyse de la coquille du fruit du palmier a inhibé complètement la croissance des champignons bleus sur les pins (*Pinus merkusii*) et Sengon (*Paraserianthes falcataria*) bois [137]. Deux autres bio-huiles de pin sont produites à la *National Renewable Energy Laboratory* dans un réacteur à lit fluidisé (*fluidized-bed reactor*) à différentes températures, toutes ces bio-huiles sont fractionnées pour obtenir des fractions riches en lignine constituées principalement de phénols et de neutres. Ces fractions présentaient une plus grande inhibition fongique, par contre ils n'ont pas de pouvoir hydrofuge plus élevé que les bio-huiles [138].

La combinaison d'une solution d'acide borique et l'huile de lin protège efficacement le bois contre les termites et les champignons. Cette efficacité contre les termites semble principalement due à la rétention du bore, alors que l'huile semble former une barrière efficace contre la pénétration des champignons. Les seuils d'efficacité enregistrés est faible pour les traitements classiques au bore ce qui indique que l'huile renforce l'effet biostatique du bore [139].

c) Complexes tanin-métal

L'invention concerne des systèmes de préservation du bois en utilisant des agents d'imprégnation comprenant des extraits de tanins halogénés d'espèces végétales relativement plus résistantes aux champignons, aux intempéries, à la pourriture, aux insectes, etc.

Des tests utilisant des extraits d'acacia bromés ont été réalisés. Les extraits ont été halogénés respectivement à 5% et 2% de brome total. On notera que plus la teneur en brome est élevée, plus la protection du bois contre les attaques fongiques meilleure [140].

Les matières contenues dans les extraits de tanin sont transformées en substances halogénées qui sont absorbé par bois à traiter. Les matières d'extrait halogène peuvent être utilisées avec ou sans autres agents de traitement (par exemple des fixateurs ou des sels métalliques).

Les dérivés sulfures des catéchines dérivées des tanins condensés ont des caractéristiques biocides à large spectre. Les épicatechine-4-alkylsulfures et leurs complexes cupriques contenant jusqu'à 20, de préférence 5 à 15 atomes de carbone, sont des biocides particulièrement efficaces contre les champignons responsables de la pourriture du bois et les bactéries gram-positives [141].

Les activités antitermiques des complexes catéchine-métal ont été étudiées pour une utilisation ultérieure de la catéchine comme agent de lutte contre les termites. Les effets des métaux lourds sur l'activité termiticide et l'astringence de l'AC variaient avec le métal. Ni (II) a amélioré l'activité termiticide de catéchine, tandis que Cu (II) et Zn (II) ne l'ont pas [142].

Peter E. et d'autres collaborateurs ont trouvés que la combinaison d'un extrait de tanin (extrait de tanin sulfité) qui n'est pas efficace contre une attaque fongique par lui-même. La complexation de tel extrait avec un sel de cuivre (II) capable d'augmenter leur efficacité de préservations du bois, Le complexe peut être imprégné dans le bois en un seul traitement avec un système eau / solvant organique, ou former in situ en traitant le bois avec une solution aqueuse contenant le sel de cuivre (II) [143].

d) Préservation par des extraits du bois

La protection de l'arbre est liée essentiellement à l'accumulation des extractibles dans le bois de cœur. La variabilité des extractibles dépend non seulement d'un arbre à un autre mais également de la particularité de l'arbre. C'est pour cela, le grand défi est d'exploiter ces matériaux pour augmenter la durabilité du bois. Ces composés chimiques non structuraux ont une sensibilité maximale contre les organismes de décompositions du bois. L'utilisation de plusieurs méthodes d'extraction donne des extractibles qu'on utilise contre plusieurs organismes comme les insectes, les champignons et les moisissures [144], [131]. Les meilleurs composés des extraits de bois sont les tannins qui sont obtenus principalement de l'écorce d'arbre. les flavonoïdes ont des activités antifongiques contre les termites [145]–[147]. Par exemple, les quinones ont une propriété toxique essentiellement contre les termites et les stilbenes ont une influence sur la durabilité naturelle de bois de cœur du à sa résistance fongique [148].

Rod Stirling et d'autres chercheurs ont valorisé des extraits de cèdre rouge de l'ouest (western red cedar) et déterminé leurs rôles comme étant biocides, chélateurs des métaux ou destructeurs des radicaux. Ils ont trouvé que les thuyaplicines, le β -thuyaplicinol et l'acide plicatique sont toxiques pour les champignons de désintégration et des bons chélateurs des métaux. Ils ont montré aussi que β -thuyaplicinol et l'acide plicatique ont une excellente activité anti-radicalaire [149], une partie de ces composés protectrices ont été testés par *Rod Stirling* et *Paul I. Morris* à l'exposition de l'UV et la pluie, mais les résultats montrent qu'ils sont lessivés [150]. Par conséquent, le grand obstacle pour la protection du bois par les extractibles est la lessivabilité de ces derniers.

La résistance antifongique augmente en augmentant parallèlement avec l'augmentation de la concentration de tannin dans le bois. Le mimosa (*Acacia mollissima*) et le quebracho (*Schinopsis lorentzii*) sont des extractibles de bois connus pour leurs teneurs élevées en tanin condensé, on peut utiliser à une concentration de 9% à 12% pour préserver le bois contre champignons de désintégration [151]. Une étude est faite par *Rodrigues et al. (2012)* sur sept espèces de bois qui montre que la forte pression de concentration des insectes ainsi les champignons favorises le bois de développer une forte résistance et une longue durée de vie de ces espèces [152]. Cette modification de propriété de bois a inspiré de faire des traitements chimiques par des composés disponibles comme les flavonoïdes hydrophobique [153].

Khalil et d'autres chercheurs sont réussi à faire l'extraction de l'écorce avec le méthanol puis ils ont partagée successivement avec du chloroforme, de l'acétate d'éthyle (EA) et du butanol. A l'aide d'une purification chromatographique guidée par un essai biologique sur les termites, la fraction (EA) apparait la plus active avec une composition de constituants bioactifs à base d'acides carboxyliques aromatiques et de composés phénoliques. Ces résultats suggèrent que l'astringence des polyphénols et leur activité antioxydantes pourraient jouer un rôle dans la prévention des attaques de termites [154].

III.2. Résultats et discussions

Le hêtre est une essence fortement implantée en Lorraine, en particulier dans les Vosges. Paradoxalement bien que disponible, le hêtre est depuis plusieurs années sous-exploité. En effet, cette essence ne peut être utilisée à l'extérieur en raison de sa faible durabilité naturelle et de son instabilité dimensionnelle. Sa sensibilité aux attaques abiotiques, tels que l'humidité, le rayonnement UV, et les attaques biotiques, comme les microorganismes, les champignons et les insectes peuvent conduire à une dégradation du bois et impacter ses propriétés mécaniques. L'utilisation du bois en extérieur nécessite donc un traitement préalable.

Une des pistes retenues consiste à associer des antioxydants à des biocides organiques insolubles dans l'eau. L'association de composés antioxydants aux formulations de fongicides permet d'envisager de perturber les mécanismes fongiques impliqués dans la dégradation du bois en renforçant l'efficacité du biocide et ainsi de mieux inhiber la dégradation des biopolymères constitutifs du matériau [155], [156].

La *Figure 17* regroupe les composés étudiés pour la préservation du bois:

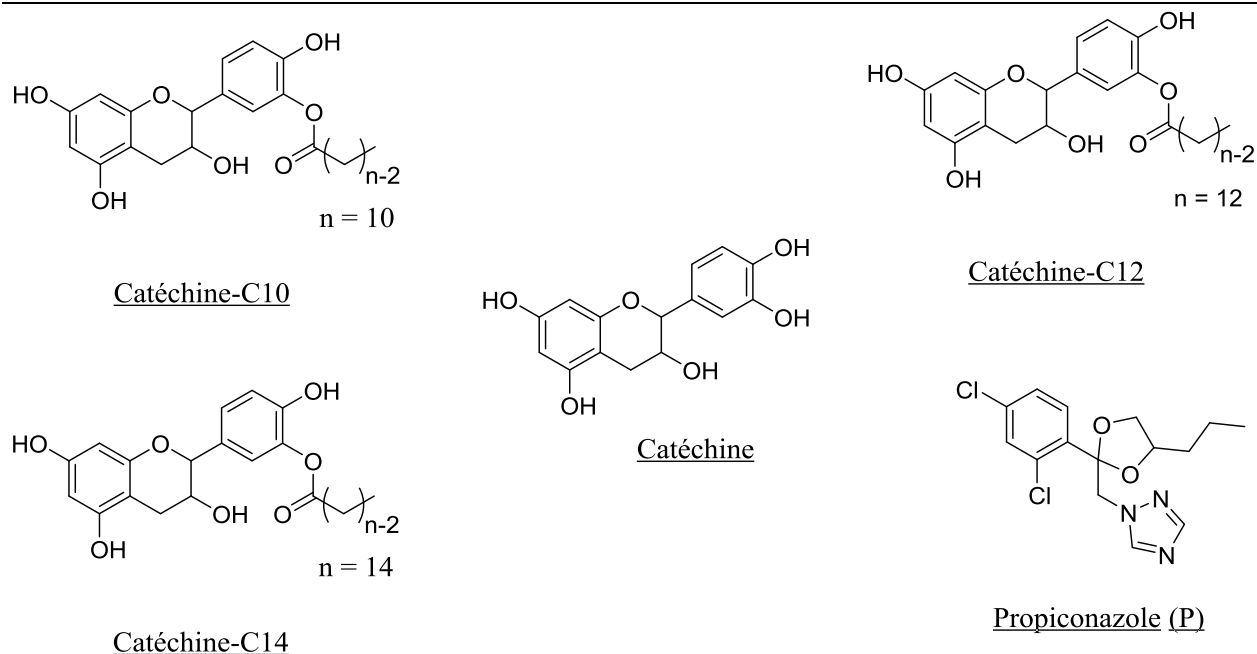


Figure 17: Structure de molécules testées pour la préservation du bois

Préalablement à toute mesure de synergie impliquant l'utilisation de mélange de biocide et d'antioxydant, nous avons déterminé si ces composés possédaient une activité biologique et mesuré avec précision le seuil d'activité de chaque composé pris séparément. Les concentrations de biocide et d'antioxydant, utilisées dans les mélanges destinés à évaluer les effets de synergie, ont alors été choisies de telle manière qu'elles ne permettent pas à elles seules de protéger les échantillons de bois. En effet, la recherche de synergie ne peut être possible que si les produits utilisés n'inhibent pas totalement l'action du champignon permettant ainsi de détecter d'éventuels effets lors des mélanges de produits.

Le principe est de polymériser dans le bois un des extractibles polyphénoliques ainsi ses dérivé. Puis à l'aide d'une formulation qui contiennent de biocide (propiconazole) et des antioxydants.

III.2.1. Tests de durabilité après traitement par la catéchine et ses dérivés

a) Taux de rétention dans le bois

Afin d'améliorer les propriétés du bois il est nécessaire de déterminer dans un premier temps si la pénétration de la catéchine et ces dérivés dans le bois est effective. Le paramètre qui permet de quantifier le produit retenu dans le bois est le gain de masse (WPG).

La perte de masse après lixiviation (WPAL) est calculée par rapport à la masse des éprouvettes du bois après imprégnation. Il permet d'évaluer la fixation de ces composés dans le bois.

Pour les WPG et WPAL, le témoin se distingue différemment de trois autres résultats. Cela signifie que la catéchine ainsi que l'addition de la chaîne carbonée à la catéchine (respectivement catéchine-C10, C12 et C14) produit un effet significatif et différent (Figure 18).

Tableau 9: Pourcentage de poids après imprégnation (WPG%), après lessivage (WPAL%) et perte de masse après lessivage (PL%) à 5%

Echantillons	WPG(%)	ecart type	WPAL(%)	ecart type	PL(%)	ecart type
Témoin			-1,766	0,572	1,766	0,572
5% catéchine	3,02	0,348	-1,143	0,204	4,04	0,415
5% catéchine-C10	4,186	0,152	1,869	0,101	2,224	0,163
5% catéchine-C12	3,924	0,348	1,572	0,295	2,263	0,416
5% catéchine-C14	4	0,263	2,25	0,164	1,683	0,135

Les valeurs de WPG de la catéchine sont moins faible que les autres traitements (catéchine-C10, C12 et C14), ces derniers ne diffèrent pas significativement l'un de l'autre. Le WPG pour chaque traitement varie entre 3,02% - 4,18% (Tableau 9). On peut donc dire que le dérivé de la catéchine donnera des résultats significatifs du gain de masse comparé au traitement utilisant seulement la catéchine

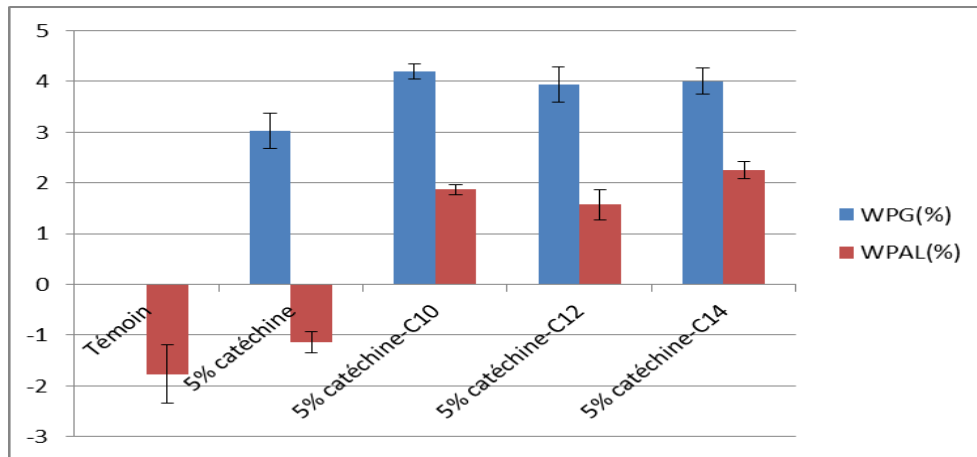


Figure 18 : Gains en pourcentage en poids (WPG) d'échantillons non traités avec différentes concentrations de catéchine naturelle et de catéchine greffée avec de l'acide gras à 5%

Pour le WPAL, chaque traitement possède des résultats différents les uns des autres, ce qui montre que chaque traitement a des effets significatifs. Un test de lessivage est nécessaire pour assurer la fixation du produit à l'intérieur du bois pendant son utilisation. Le traitement avec la catéchine C10, C12 et C14 aboutit à un bon gain en masse de ce qui montre qu'ils sont bien retenus sur le bois. Ces résultats indiquent que la force de liaison entre le bois et le produit est bonne dans les pores du

bois, alors que la catéchine ainsi que d'autres extractibles sont lessivés cela est montré par le résultat négatif (-1.143) (Figure 18, Tableau 9).

Concernant les traitements du bois avec la catéchine à 10% modifiée et non modifiée (Figure 19, Tableau 10) le WPG augmente légèrement de 4% pour la catéchine-C10 de 1.4 % par rapport au traitement à 5% (Figure 18). Pour le WPAL, on remarque que de la catéchine et catéchine modifiée ont pratiquement la même perte de masse par rapport au traitement des solutions à 5% . En comparant les résultats des traitements des solutions à 5% et à 10%, le WPG et WPAL augmentent en augmentant la concentration des solutions.

Tableau 10 : Pourcentage de poids après imprégnation (WPG%), après lessivage (WPAL%) et perte de masse après lessivage (PL%) à 10%

Echantillons	WPG(%)	Ecart type	WPAL(%)	ecart type	PL(%)	ecart type
Témoin			-1,766	0,572	1,766	0,572
10% catéchine	7,289	1,624	1,321	0,220	4,970	1,463
10% catéchine-C10	5,621	0,836	3,824	0,801	1,611	0,224

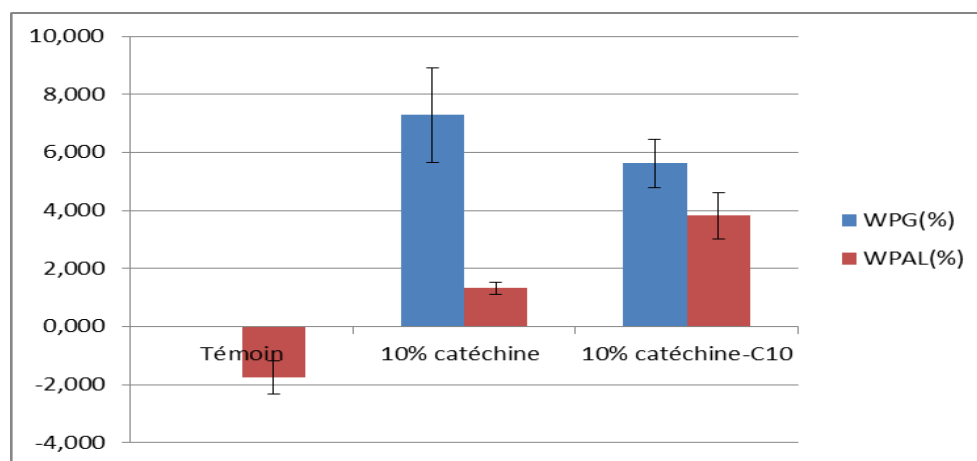


Figure 19: Gains en pourcentage en poids (WPG) d'échantillons non traités avec différentes concentrations de catéchine naturelle et de catéchine greffée avec de l'acide gras à 10%

On peut dire que la catéchine modifiée par l'acide gras permet un gain de masse nettement plus important qu'avec uniquement de la catéchine. Les résultats montrent que les catéchines greffées sont plus résistantes au lessivage par rapport à la catéchine naturelle. Cela prouve que les composés greffés ont une affinité remarquable au bois et/ou une hydrophobie suffisante pour résister au phénomène de lessivage.

b) Détermination de l'efficacité antifongique

Les résultats perte de masse peuvent être vus sur de la *Figure 20*. Le traitement à base de catéchine seulement diffère visuellement des échantillons témoins et des échantillons qui sont traités avec de la catéchine modifiée.

Tableau 11 : Perte de masse des échantillons de bois de hêtre exposés à *Coriolus versicolor* traité à 5%

Echantillons	WL(%)			
	Non lessivé	ecart type	Lessivé	ecart type
Témoin	50,624	3,650	50,772	5,655
5% catéchine	37,062	1,417	40,932	5,341
5% catéchine-C10	30,193	3,705	30,249	1,663
5% catéchine-C12	28,766	4,912	30,778	3,249
5% catéchine-C14	28,795	4,172	29,621	2,275

Le traitement des éprouvettes par le champignon de pourriture blanche donne des résultats significatifs par rapport au témoin. Alors que l'éprouvette traitée par la catéchine greffé (vers 30%) et la catéchine (vers 40%) (*Tableau 12*), on peut conclure que l'ajout d'une chaîne grasse sur la catéchine améliore l'activité antifongique. En comparant les éprouvettes traitées lessivées et celles traitées non lessivées on remarque que la différence de perte de masse est entre 0.1% et 2%, on peut dire que les produits testés gardent le même pouvoir antifongique sans ou avec lessivage.

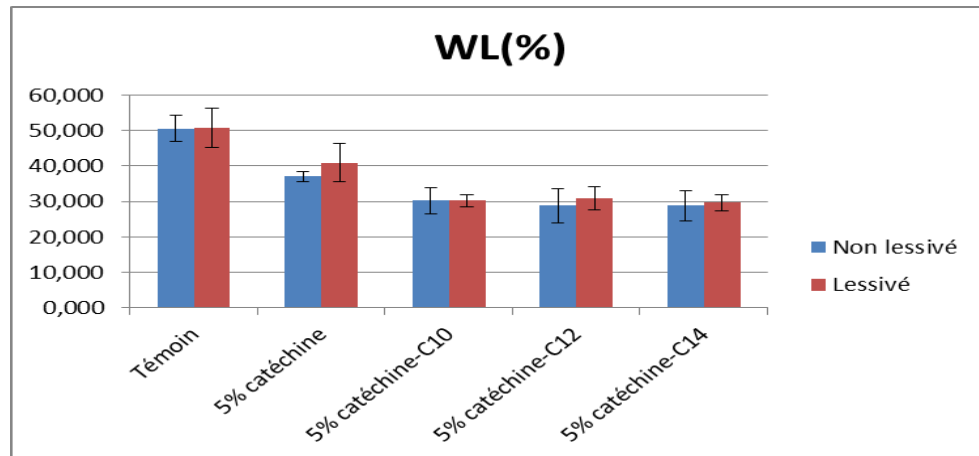


Figure 20 : Evolution des pertes de poids des échantillons de bois imprégnés avec les différentes formulations exposées à *Coriolus versicolor* pendant 16 semaines à 22 °C traité à 5%

En comparant les résultats trouvés de traitement des éprouvettes par les solutions à 5% et 10% que l'activité antifongique augmente pour la catéchine-C10 à 10% par rapport au celle de 5%,

alors que la catéchine à 5% et 10% garde la même perte de masse (*Tableau 12, Figure 21*). On peut conclure que la synergie est proportionnelle à la concentration pour catéchine modifié alors que ce n'est pas le cas pour la catéchine.

Tableau 12 : Perte de masse des échantillons de bois de hêtre exposés à *Coriolus versicolor* traité à 10%

Echantillons	WL(%)			
	Non lessivé	ecart type	Lessivé	ecart type
Témoin	50,624	3,650	50,772	5,655
10% catéchine	31,576	8,098	40,977	5,033
10% catéchine-C10	26,249	2,426	21,629	1,276

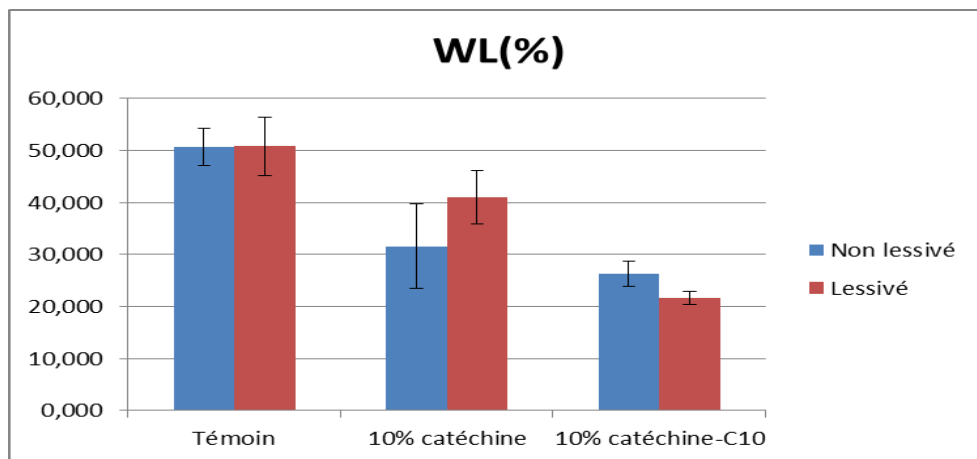


Figure 21 : Evolution des pertes de poids des échantillons de bois imprégnés avec les différentes formulations exposées à *Coriolus versicolor* pendant 16 semaines à 22 ° C traité à 10%

La seule hypothèse qu'on peut tirer de ces résultats est que la catéchine greffée a le pouvoir de faire des liaisons hydrophobes et des liaisons hydrogènes alors que la catéchine a le pouvoir de faire que des liaisons hydrogène ce qui explique la différence perte de masse.

III.2.2. Tests de durabilité via des traitements par des formulations à base de propiconazole, catéchine ou dérivé lipophile

a) Taux de rétention dans le bois

Afin d'améliorer la durabilité du bois, dans un premier essai on a essayé des concentrations de 5% et 10 % catéchine et catéchine greffé (chaîne de dix carbone), mais les résultats restent médiocres.

Pour surmonter ce problème, on a essayé d'utiliser un mélange de biocide (le propiconazole) et des composés cités précédemment.

Les valeurs pour en gain de masse (WPG (%)) ainsi que la perte de masse (WPAL (%)) sont présentés dans la *Figure 22* et le *Tableau 13*.

La concentration de chaque composé dans la formulation est faible, il est de 2% pour catéchine et son dérivé, alors pour le biocide, on a essayé à 0.01% et 0.1%.

Tableau 13 : Pourcentage de poids après imprégnation (WPG%), après lessivage (WPAL%) de la propiconazole, catéchine et son dérivé

Echantillons	WPG(%)	Ecart type	WPAL(%)	ecart type
Témoin			-2,325	0,042
2% Catéchine + 0,01 %P	1,236	0,057	-1,915	0,060
2% Catéchine-C10 + 0,01% P	1,756	0,049	-1,533	0,047
0,01% P	-0,129	0,058	-2,912	0,041
0,1% P	-0,071	0,062	-2,948	0,041

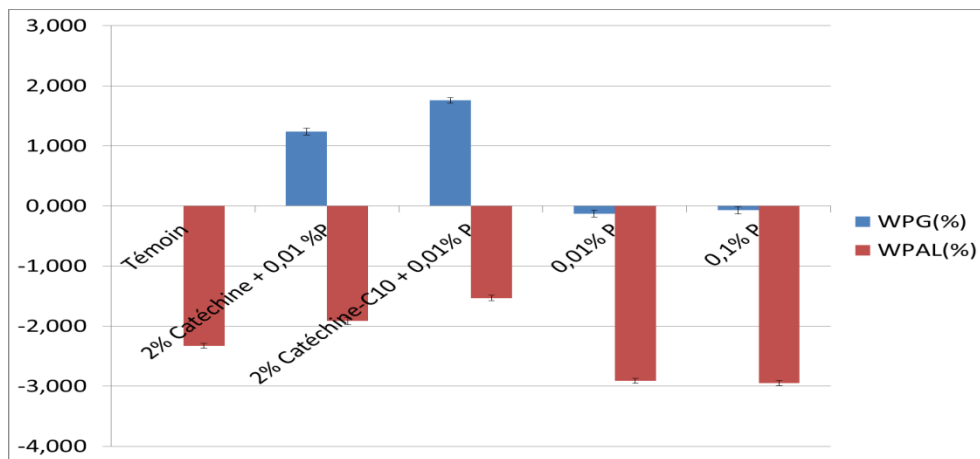


Figure 22: Evolution des pertes de poids des échantillons de bois imprégnés avec les différentes formulations exposées à *Coriolus versicolor* pendant 16 semaines à 22 ° C traité 2% et propiconazole à 0.01%

En comparant le pourcentage de gain en masse (WPG (%)) de la formulation et le biocide l'affinité de propiconazole est trop faible -0.129 et -0.071, alors que pour la formulation, il baisse par rapport aux résultats de 5% et 10% de catéchine et son dérivé. D'autre part, le pourcentage de perd de masse (WPAL (%)) est trop bas pour tous les composés. Le propiconazole est solubilisé lessivé, pareil pour la catéchine et son dérivés et d'autre extractibles qui ont une affinité pour l'eau.

b) Détermination de l'efficacité antifongique

Afin de diminuer leur concentration de propiconazole pendant le traitement du bois, on a essayé d'utiliser la plus faible concentration possible (0.01%). Le traitement de bois a été faite par 2% catéchine + 0.01% propiconazole, catéchine greffée par une chaîne de dix carbones plus 0.01% propiconazole, 0.01% et 0.1% propiconazole.

Le bois traité est mis en contact avec le champignon de pourriture blanche (*Coriolus versicolor*) pendant seize semaines.

Le *Tableau 14* ci dessous regroupe la perte de masse du bois traité et non traité avant et après lessivage.

Tableau 14 : Perte de masse des échantillons de bois de hêtre exposés à *Coriolus versicolor* traité à 2% de catéchine et son dérivé plus 0.01% propiconazole

Echantillons	WL(%)			
	Non lessivé	ecart type	Lessivé	ecart type
Témoin	48,80	0,046	34,57	0,079
2% Catéchine + 0,01 %P	30,55	0,073	21,71	0,119
2% Catéchine-C10 + 0,01% P	17,69	0,133	29,49	0,084
0,01% P	27,70	0,142	32,65	0,129
0,1% P	4,17	0,079	3,85	0,043

En comparant les résultats des formulations 2% catéchine et catéchine-C10 plus 0.01% propiconazole non pas significatif car les résultats de chaque traitement non pas trop juste entre la perte de masse du bois lessivé et non lessivé, il y a un grand écart. Cependant, la perte de masse de la catéchine greffé et le propiconazole est significatif (17.69%) (*Tableau 14, Figure 23*).

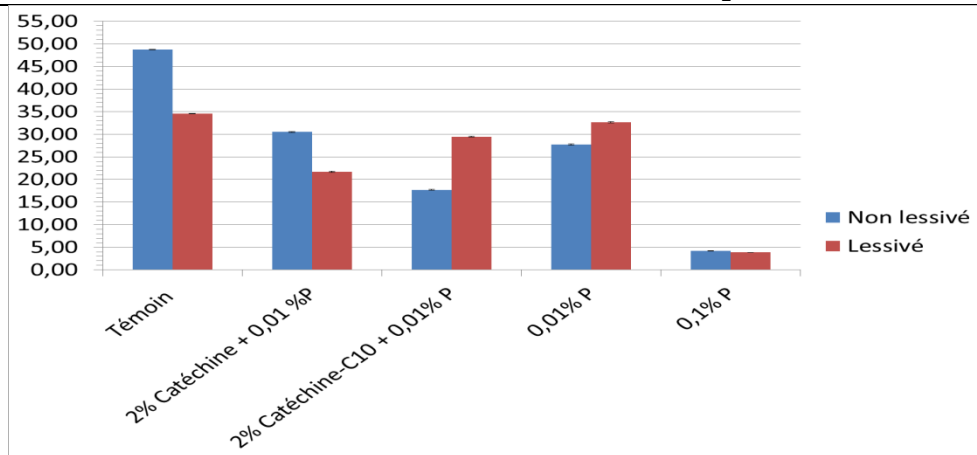


Figure 23 : Evolution des pertes de poids des échantillons de bois imprégnés avec les différentes formulations exposées à *Coriolus versicolor* pendant 16 semaines à 22 ° C traité à 2% plus 0.01% de catéchine et son dérivé et propiconazole

Les résultats de la perte de masse du bois par la 2% catéchine plus propiconazole plus important contrairement aux résultats de la perte de masse obtenu en utilisant 5% et 10% de catéchine et catéchine greffé, vu qu'on a diminué la concentration de la catéchine et son dérivé de 10% à 2% et avec une faible quantité de biocide.

CHAPITRE IV : PROTECTION DES MATÉRIAUX MÉTALLIQUES

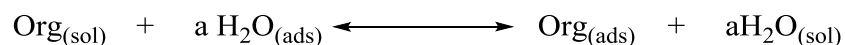
IV. Protection des matériaux métalliques

V.1. Mise au point

La corrosion est un processus naturel qui entraîne la dégradation de la propriété du matériau par son interaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Les pertes liées à la corrosion peuvent être directes (coûts dus au remplacement des structures et des machines corrodées ou de leurs composants, y compris la main-d'œuvre nécessaire et le maintien de la protection contre la corrosion...) ou indirectes (la fermeture des usines, la perte de l'efficacité du produit et sa contamination [157]. L'aspect économique associé à la sécurité d'environnement a poussé la recherche à développer des nouvelles méthodes pour réduire l'impact de la corrosion.

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie pour différents procédés tels que le décapage, le nettoyage industriel, le détartrage et l'acidification du pétrole. Au cours des dernières années, de nombreuses techniques ont été utilisées afin de minimiser la corrosion du fer due à l'attaque par les acides. L'une de ces techniques est l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité de l'inhibiteur varie avec sa concentration, le milieu corrosif et les propriétés de la surface du substrat [158]. La présence d'hétéroatomes (O, S, N et P) et d'électrons π conjugués sont parmi les caractéristiques les plus importantes des inhibiteurs organiques. Ces molécules sont considérées comme des excellents inhibiteurs de corrosion des métaux et des alliages dans milieux acides agressifs [159].

Généralement on utilise des composés organiques pour bloquer les sites actifs sur le métal (site anodique ou cathodique ou les deux). Ces sites inhibent l'oxydation du métal ou la réaction de réduction du proton par la formation d'une couche protectrice à la surface. Les inhibiteurs organiques s'adsorbent sur la surface du métal selon la réaction suivante [160]:



L'adsorption des molécules organiques sur les métaux dépend des propriétés de leurs groupes fonctionnels, de l'aromaticité, des facteurs stériques, de la densité électronique du donneur, mais aussi du milieu corrosif. On distingue deux types d'inhibiteurs organiques : synthétiques et biosourcés. De plus en plus, la recherche d'inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle augmente car ils s'avèrent à la fois respectueux de l'environnement, non toxiques, biodégradables, peu coûteux et facilement disponibles en abondance

IV.1.1. Mécanismes d'action des inhibiteurs de corrosion

Généralement, en milieu acide, les inhibiteurs moléculaires s'adsorbent physiquement ou chimiquement à l'interface du métal en formant un film ou une couche protectrice. Ainsi, ils peuvent bloquer les sites actifs sur le métal en empêchant les processus cathodique et/ou anodique.

Les modes d'action des inhibiteurs sont : classés selon leur mode d'action, sur l'interface ou sur le milieu environnement. La classification de ces inhibiteurs est présentée sur la Figure 24 [161]:

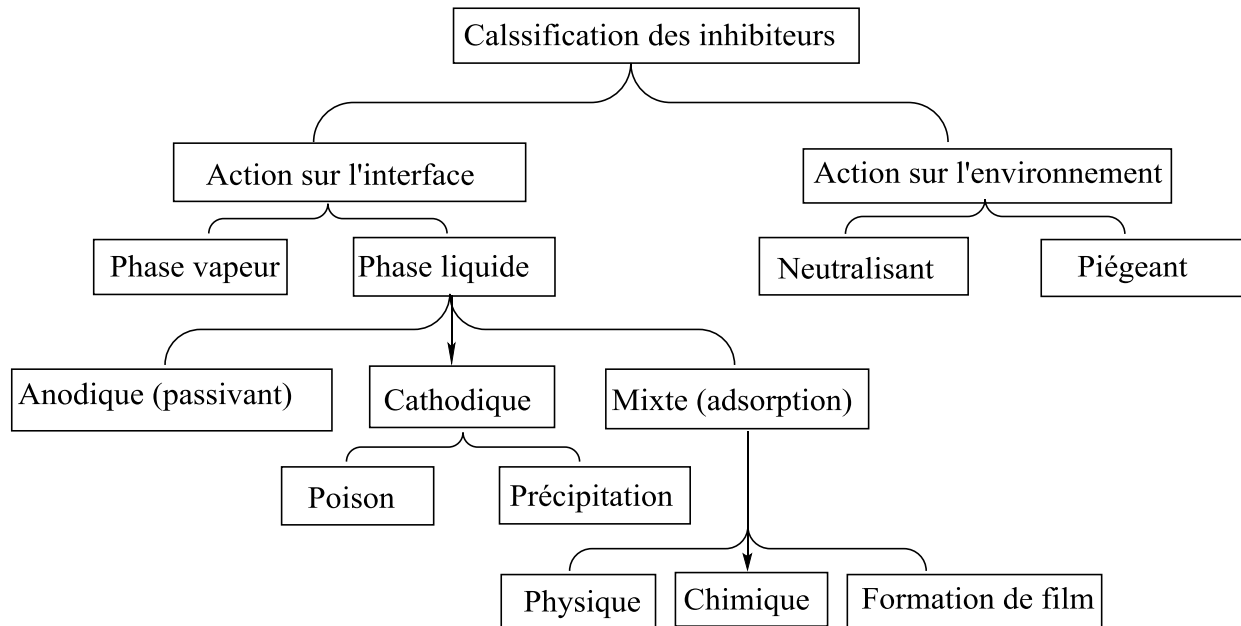


Figure 24 : Classification basée sur le mode d'inhibition

a) Inhibiteur d'interface

Une protection par un inhibiteur de corrosion à l'interface favorise une forte interaction telle que l'adsorption électrostatique, l'adsorption chimique et liaison π .

Durant l'adsorption chimique, l'inhibiteur organique favorise la chélation avec le métal par la formation de liaison covalente [162]. Dans ce cas le métal joue le rôle d'un électrophile et l'inhibiteur organique est un nucléophile (hétéroatome) [163].

Les films protecteurs formés sont de deux types :

- Les inhibiteurs en phase liquide sont capables de former ou facilitent la formation d'un film de passivation lors d'une réaction anodique (réaction de dissolution du métal), et/ou des couches de film lors d'une réaction cathodique (réduction d'hydrogène ou diffusion d'oxygène). Dans le cas où l'inhibiteur est de type mixte, la protection du métal sera: par physisorption

(interaction ionique ou électrostatique), par partage ou transfert de charge ou par formation d'un film polymérique [164].

- Les inhibiteurs en phase vapeur (inhibiteur de corrosion volatil) sont des composés volatils transportés dans un environnement ou dans un espace fermé jusqu'au site de corrosion. Par exemple, l'hydrazine ou la morphine sont transportées sous forme de vapeur afin de traiter la corrosion des tubes de condenseur par neutralisation de CO₂ ou en déplaçant le pH vers les valeurs moins acides [165].

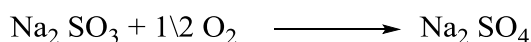
b) Inhibiteur de neutralisation

Le but de la neutralisation des systèmes corrosifs est de maintenir le pH le plus près possible de la solution tampon avec des écarts temporaires minimaux [166]. Il a été rapporté qu'ils sont largement utilisés dans le traitement de l'eau de chaudière et sur les lignes d'écoulement. Parmi les composés les plus utilisés l'ammonium, l'hydroxyde de sodium, la morpholine, l'amine, les polyamines et les alkylamines [161].

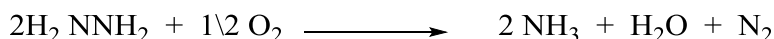
c) Inhibiteur de piégeage

Généralement les inhibiteurs de piégeage sont utilisés pour éliminer les espèces oxydantes, par exemple, l'hydrazine et le sulfite de sodium sont des inhibiteurs de piégeage. Ils sont capables de retirer l'oxygène dissous de l'eau de la chaudière traitée [160], [157]. Conformément aux équations suivantes :

Réaction au sulfite de sodium ;



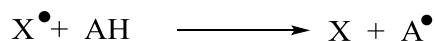
Réaction d'hydrazine ;



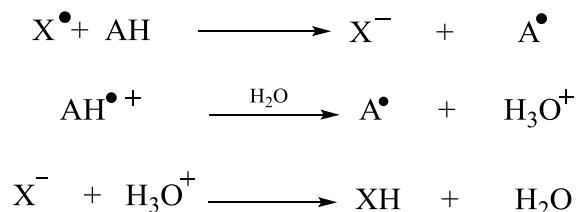
Les composés phénoliques antioxydants (AH) sont classés en fonction de leur fonction : agents anti-radicaux libres, agents anti-oxydants non radicalaires, composés qui inhibent la production d'oxydants, agents chélateurs des métaux de transition et composés capables de stimuler la production de composés antioxydants endogènes.

Ils peuvent neutraliser l'action délétère d'espèces réactives par trois mécanismes: le transfert d'atome d'hydrogène, le transfert d'électron unique et la capacité de chélater les métaux de transition [167], [168].

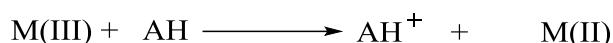
Par transfert d'atome d'hydrogène :



Par transfert d'électron :



Par chélation des métaux de transition :



AH : Antioxydant, $X^\bullet$: Radical libre, M : Métal

IV.1.2. Inhibiteurs organiques synthétiques

a) Les molécules organiques simples

Pour éviter l'agression des solutions acides, l'utilisation d'inhibiteurs organiques est une méthode pratique et économique pour protéger les métaux contre la corrosion. Le substrat exposé au milieu agressif est couvert par une couche résistante à l'eau. Les composés organiques contenant des hétéroatomes avec des paires d'électrons libres (N, O, S et P), ou des liaisons conjuguées ou aromatiques sont généralement considérés comme des inhibiteurs de corrosion efficaces [169], [170]. Les composés S-hétérocycliques tels que les bases de Schiff sont utilisées comme inhibiteurs efficaces contre la corrosion de l'acier doux en milieu HCl. Leur efficacité est due à la présence du groupement $-C=N-$ ainsi que les paires d'électrons libres sur le soufre et l'azote qui favorisent l'adsorption des molécules sur la surface du métal inhibant ainsi sa dissolution et réduisant la corrosion.

De nombreuses études ont été menées sur la performance des inhibiteurs de corrosion à base de composés organiques simples synthétisés sur des substrats métalliques. Des chercheurs ont étudié l'effet de certains composés tels que le 6-benzylaminopurine [171], le 1-butyl-3-methylimidazoliumchloride et le 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate [172] sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de 1M HCl. Les résultats montrent que ces deux composés agissent comme des inhibiteurs de type mixte. En outre, les composés (2-undecyl-1-sodium ethanoate-imidazoline salt) et thiourea adsorbés sur la surface de l'acier au carbone N80 dans des solutions saturées de CO_2 sont des inhibiteurs efficaces mais l'importance de l'inhibition dépendait de la concentration de chaque composé [173](Figure 25).

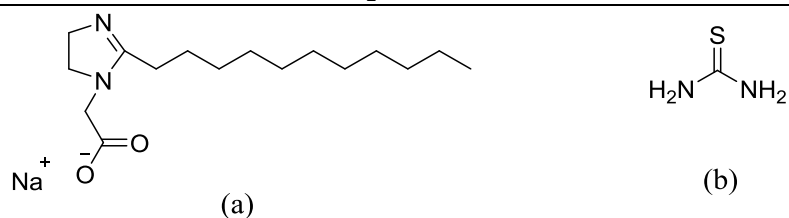


Figure 25 : Structures des composés : 2-undecyl-1-sodium ethanoate-imidazoline salt (a), Thiourea (b)

L'efficacité d'inhibition des dérivés de N-thiazolyl-2-cyanoacétamide sur la corrosion de l'aluminium dans une solution d'hydroxyde de sodium 0,01N augmente en augmentant la concentration et en diminuant la température. [161].

b) Polymères organiques synthétiques

Il est connu que les polymères s'adsorbent plus fortement que leurs analogues monomères. Cette propriété est due au nombre élevé des sites d'adsorption dans leurs structures moléculaires, ils forment des complexes polymères-métaux fortement insolubles. Le pouvoir inhibiteur exercé par les polymères est donc souvent bien meilleur que celui des monomères correspondant [161], [174], [175]. En raison de la stabilité des composés polymères, ils sont utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les bains de décapage à l'acide. Parmi les composés étudiés, on peut citer les polyamines aliphatiques, polyvinylpyridines et la polyvinylpyrrolidone (PVP) présentent un effet intéressant pour l'inhibition de corrosion de l'aluminium dans une solution d'acide chlorhydrique, du fer dans l'acide sulfurique et du cuivre dans l'acide nitrique [176] (Figure 26).

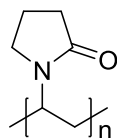


Figure 26 : Structure de polyvinylpyrrolidone

D'autres travaux prouvés que les polymères ayant le groupe COOH ont une efficacité d'inhibition à la corrosion des métaux importante. Les polymères testés dans cette étude sont les dérivés de polyéthylèneimine, les dérivés de polydicyanodiamide, les dérivés d'acide polymaléique et les dérivés de polyacrylamide [177]. *SEDAHMED* [178] un chercheur égyptien a étudié par des méthodes électrochimiques l'inhibition contre la corrosion du fer dans les milieux acides et neutres. L'inhibiteur utilisé est un mélange contenant de l'oxyde de polyéthylène, du polyacrylamide et de carboxyméthylcellulose. Il a prouvé que cette formulation présente une excellente inhibition.

IV.1.3. Inhibiteurs de corrosion biosourcés

Les composés organiques synthétiques contenant des groupes fonctionnels avec des atomes d'azote, de soufre et d'oxygène sont utilisés comme des inhibiteurs de corrosion. La plupart de ces composés sont efficaces peu coûteux mais ils sont toxiques pour l'environnement. Aussi, les efforts s'orientent vers le développement de nouveaux inhibiteurs de corrosion biosourcés efficaces, rentables et non toxiques [179].

Dans de nombreux cas, ou l'effet inhibiteur de la corrosion des flavonoïdes, dont le tanin (extraits de tabac) [180], la quercétine et ses glycosides [181], dérivés de la quercétine (6,8-di - ((4- (2-hydroxyéthyl) pipérazin-1-yl) méthyl)-quercetin, 6-((4-(2-hydroxyéthyl)piperazin-1-yl)méthyl)-Quercetin) [182], 3-Hydroxy-7-methoxy-2-phenylchromen-4-one [183], monomères de catéchine (épigallocatechine gallate, épicatechine gallate, épigallocatechine, épicatechine) [184] (*Figure 27*) s'adsorbent sur de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique 1,0 M pour contrôler, prévenir et / ou minimiser les réactions de corrosion destructives. On prévoit qu'un tel résultat positif sera économiquement et technologiquement avantageux.

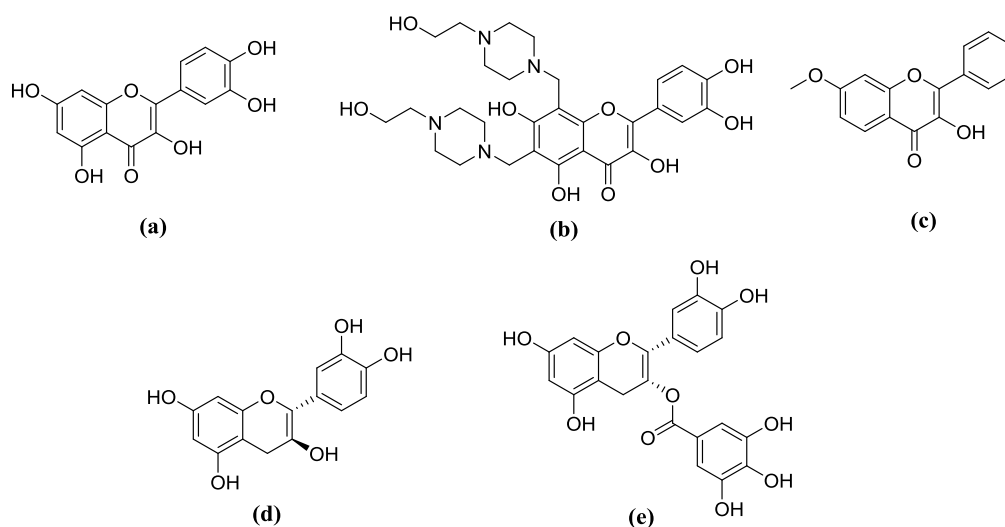


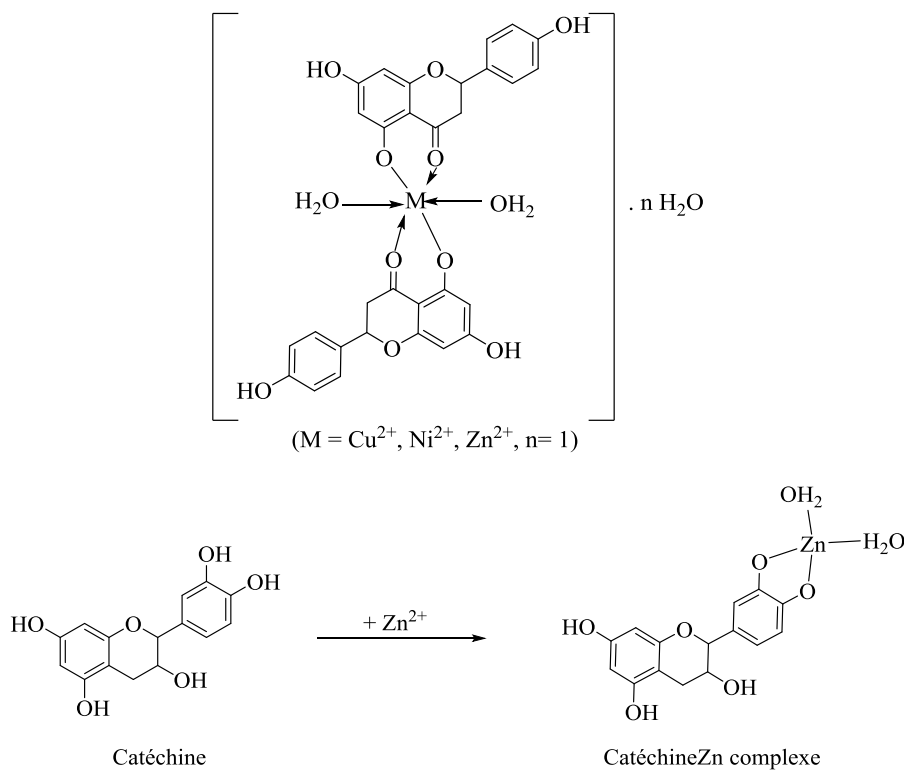
Figure 27 : Exemples des structures chimiques des flavonoïdes : quercétine (a), 6,8-di - ((4- (2-hydroxyéthyl) pipérazin-1-yl) méthyl) -quercétine (b), 3-Hydroxy-7-methoxy-2-phenylchromen-4-one (c), épicatechine (d) et épicatechine gallate (e)

La complexation de cations métalliques et des flavonoïdes peut fournir des conditions de réaction simples, vertes et amélioré la performance des produits. Un complexe flavonoids-metal est parmi l'initiateur de la peroxydation dans l'organisme humain [185], exerce effet de piègeur de radical libre plus élevé par rapport au ligand [186] et il est aussi un nouveau système catalytique peu coûteux et efficace [187].

Généralement la complexation est faite par des sels métalliques ou composés chimiques minéraux, par exemple $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, Na_2CO_3 ou FeCl_2 pour introduire respectivement le cuivre, le sodium et le fer.

Des chercheurs chinois ont trouvé une technique d'identifier des flavonoïdes à faibles abondances à partir d'une plante *Scutellaria baicalensis* par la méthode de complexation des flavonoïdes à fortes abondances. La stabilité des complexes joue un rôle très important pour l'analyse quantitative et qualitative des composés obtenus. En fait, ces composés apparaissent les plus stables avec les métaux cuivre, aluminium et cobalt, et plus solubles par rapport au complexe flavonoïde- $\text{Cu}(\text{II})$ ou $\text{Fe}(\text{II ou III})$ et $\text{Pb}(\text{II})$, ces derniers sont insolubles, car ces métaux sont des oxydants puissants par conséquent ils peuvent détruire la structure des flavonoïdes [188].

Quelques exemples des complexes des flavonoïdes-métal [189]:



Les extraits de plantes sont des sources écologiques incroyablement riches en composés chimiques naturels (par exemple les acides aminés et organiques, les glucosinolates, les alcaloïdes, les polyphénols, les tanins et les phthalocyanines). La plupart de ces extraits sont connus pour leur action inhibitrice. De plus, leurs extractions peuvent être réalisées par des procédures simples à coût faible. Ces extraits naturels ont été largement testés par plusieurs chercheurs [190]–[195].

L'étude de l'inhibition de la corrosion moyennant par extraits naturels a été réalisée sur plusieurs métaux tels que le cuivre, l'aluminium, le zinc et l'acier. EL-Etre a étudié l'inhibition de plusieurs extraits naturels (miel naturel, figue de barbarie, feuilles Lawsonia, Opuntia) sur la corrosion de différents métaux (Cu, Al, Zn, Fe). Tous ces extraits inhibent la corrosion par le phénomène d'adsorption. En revanche, le chercheur a constaté que l'extrait des feuilles Lawsonia a donné la meilleure efficacité d'inhibition contre la corrosion de tous les métaux cités et quel que soit le pH du milieu corrosif (acide, alcalin et neutre) [196]–[198]. Le pouvoir inhibiteur de molécules pures (*Figure 28*) contenues dans des extraits naturels a également été investigué : l'acide ascorbique [199], l'acide succinique [200], la tryptamine [201], la pectine [202], la gomme arabique [203], l'huile Pennyroyal [204], les acides aminés [205], On peut également citer, la caféine (1, 3,7-triméthylxanthine) (*Figure 28.d*) qui est une molécule naturelle non toxique et respectueuse de l'environnement. On peut la retrouver dans plusieurs aliments comme le café, le thé, le cola, le cacao et le chocolat, ainsi que dans les médicaments.

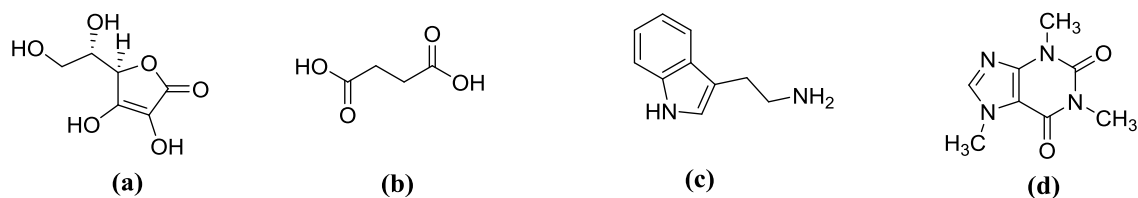


Figure 28 : Exemples des structures des molécules : acide ascorbique (a), acide succinique (b), tryptamine (c) et de la caféine (d)

Dans une étude récente, l'utilisation de la caféine comme inhibiteur de corrosion a été évaluée pour une série de métaux et d'alliages. Plusieurs méthodes électrochimiques ont été utilisées afin de confirmer que l'interaction des métaux et de la caféine est remarquablement efficace. En effet des chercheurs prouvent qu'elle s'adsorbe sur les surfaces du zinc, de l'acier et du cuivre. Cette molécule est capable de réduire la vitesse de corrosion dans des milieux différents : éthanol (cas de zinc et acier) [206], [207], 3,5% NaCl (cas acier) et 0.5 mol/L KNO₃ et 0.1 mol/ L H₂SO₄ (cas cuivre) [208], [209].

L'étape initiale de l'inhibition de la corrosion des métaux dans les solutions acides consiste en l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique suivie d'un retard des réactions de corrosion électrochimique cathodique et / ou anodique [179]. Un modèle simplifié du mécanisme d'adsorption d'une molécule d'épicatéchine sur un acier est illustré sur la *Figure 29*:

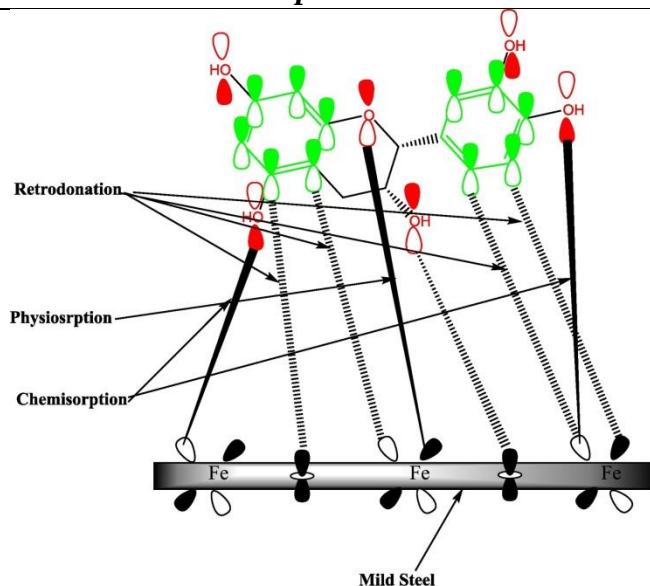


Figure 29 : Mécanisme d'adsorption de (-) -épicatechine

IV.2. Protection contre la corrosion d'un acier

On a commencé par la mesure de pouvoir inhibition de molécule pure (mesquitol, catéchine et naringénine) afin d'avoir la concentration optimale pour une inhibition efficace de l'acier. Les dérivés de mesquitol et catéchine qui ont des propriétés antioxydantes et lipophiles peuvent être un enjeu pour augmenter l'inhibition de corrosion par rapport aux composés purs. Le seul problème c'est que le dérivé de la naringénine est un composé insoluble dans le milieu corrosif, c'est pour cela il n'a pas été testé.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Pouvoir inhibiteur du mesquitol à différentes concentrations

Le comportement électrochimique de l'acier a été étudié dans HCl à 1 M (eau / éthanol 50/50 % de volume). L'effet inhibiteur de la molécule de mesquitol à différentes concentrations : 10^{-2} mol/l, 5.10^{-3} mol/l et 10^{-3} mol/l a été évalué.

a) Mesure du potentiel à circuit ouvert (Eco)

La Figure 30 regroupe les courbes de suivi de potentiel de l'acier immergé dans une solution eau / éthanol contenant du HCl à 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur mesquitol.

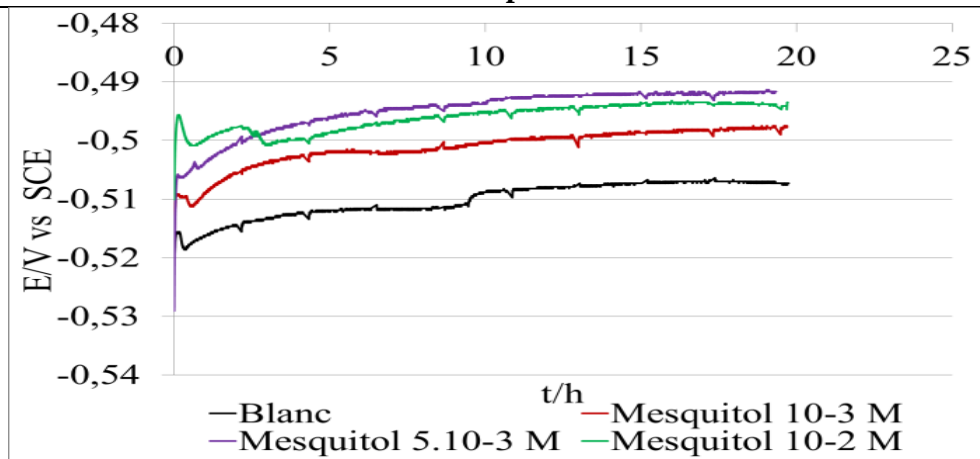


Figure 30 : Mesures de potentiel de circuit ouvert (E_{oc}) effectuées lors de l'immersion en acier dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur mesquitol

L'inhibition de la corrosion du mesquitol est identique à celle de la catéchine. Pour la gamme de concentrations étudiées du composé organique, nous avons noté une évolution linéaire des courbes de suivi de potentiel pour enfin se stabiliser à des valeurs très proches dans l'intervalle entre 490 à 500 mV/ECS.

b) Courbes de polarisation $i=f(E)$

Les tracés de Tafel des différents échantillons sont présentés sur la Figure 31. En revanche, il regroupe les paramètres de corrosion des systèmes, blanc et mesquitol à différentes concentrations, immergés dans une solution eau / éthanol contenant du HCl à 1M.

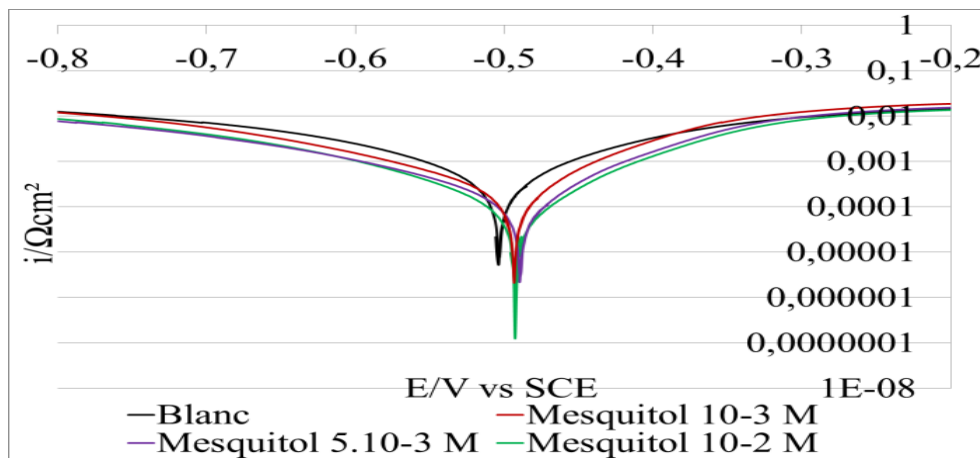


Figure 31 : Courbes de polarisation cathodiques et anodiques enregistrées sur l'acier après 24 h d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur mesquitol.

En comparant les courbes de polarisation, nous pouvons remarquer que la concentration en inhibiteur mesquitol n'a pas d'influence sur la valeur du potentiel de corrosion. Néanmoins, cette dernière s'avère toujours plus noble que celle du témoin. En revanche, le courant de corrosion diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans le milieu corrosif.

c) Spectres d'impédance électrochimique

La Figure 32 représente les diagrammes de Bode et de Phase des systèmes acier immergés pendant 2h et 20h dans le milieu corrosif avec différentes concentrations de mesquitol. Les paramètres d'impédance, tels que, la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité effective (C_{eff}) ont été calculés et énumérés dans le Tableau 15.

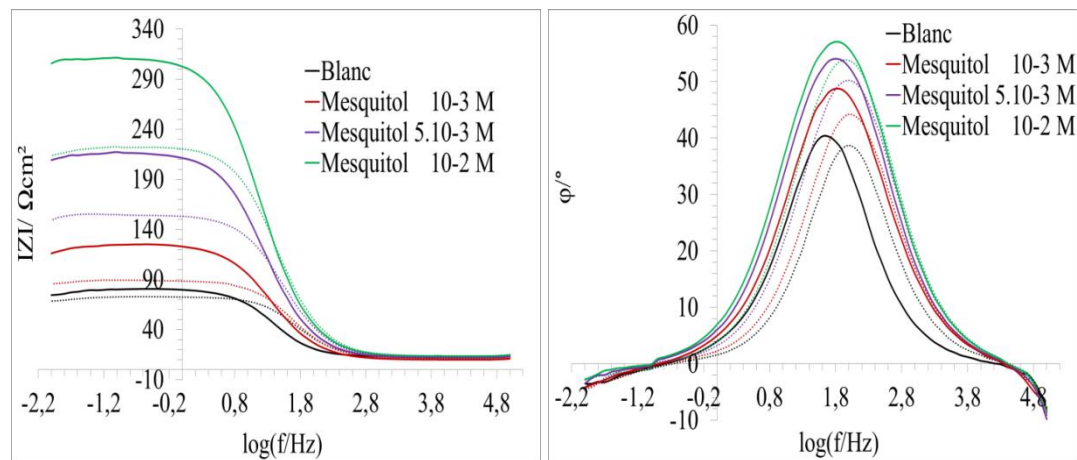


Figure 32 : Les spectres d'impédance dans la représentation Bode enregistrée sur l'acier après 2 h (ligne pointillé) ou 20 h (ligne continue) d'immersion au potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M et en présence de 5.10^{-3} mol/l de la catéchine et son dérivé

Tableau 15 : Paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance

Temps	$R_{ct}/\Omega\text{cm}^2$		$R_e/\Omega\text{cm}^2$		$Q/Ss^{\alpha}\text{cm}^{-2}$		n		$C_{eff}/F\text{cm}^{-2}$		$\eta(\%)$	
	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h
Blanc	58,6	66,2	13,6	13,24	1,08E-04	2,05E-04	0,92	0,92	6,013E-05	2,70E-04		
Mesquitol 10^{-3}M	77,61	114	11,1	10,04	1,07E-04	1,61E-04	0,89	0,89	4,577E-05	2,31E-04	24,5	41,9
Mesquitol 5.10^{-3}M	141,7	204	12,6	12,07	8,16E-05	1,07E-04	0,89	0,88	3,448E-05	1,63E-04	58,6	67,5
Mesquitol 10^{-2}M	207,5	297	13,9	13,39	6,71E-05	8,27E-05	0,89	0,88	2,81E-05	1,28E-04	71,8	77,7

L'efficacité de l'inhibition de corrosion de la molécule mesquitol semble importante, en analysant les diagrammes d'impédance. Par ailleurs les valeurs de R_{ct} augmentent avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteurs (Figure 32 et Tableau 15).

IV.3.2. Pouvoir d'inhibition de la catéchine à différentes concentrations

Le comportement électrochimique de l'acier dans HCl 1 M (eau / éthanol 50/50 % de volume) a été étudié en présence de différentes concentrations de la molécule : 10^{-2} mol/l, 5.10^{-3} mol/l et 10^{-3} mol/l.

a) Mesure du potentiel à circuit ouvert (Eco)

La Figure 33 regroupe les courbes de suivi de potentiel de l'acier immergé dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur catéchine.

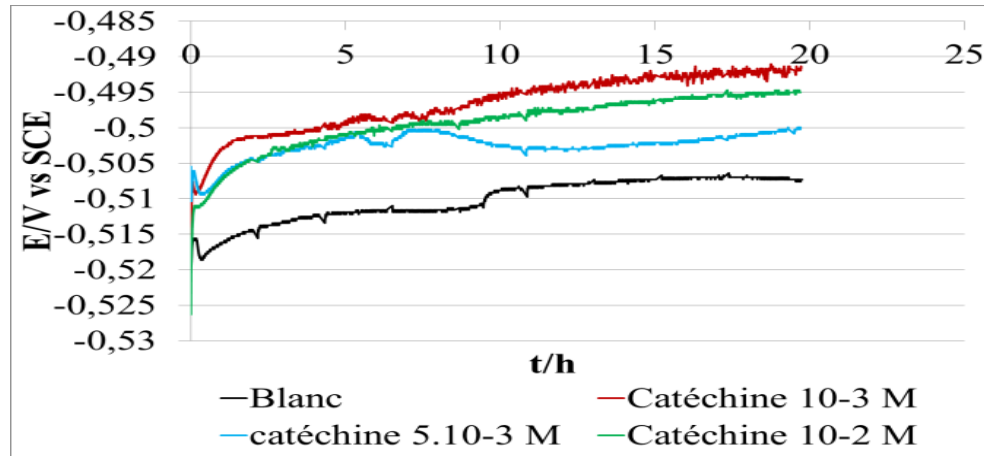


Figure 33 : Mesures du potentiel à circuit ouvert (Eoc) effectuées lors de l'immersion de l'acier dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur catéchine.

Les courbes de potentiels à circuit ouvert de la surface en acier avec ou sans catéchine atteignent rapidement une valeur stable (d'environ -500 mV / ECS après 1 heure d'immersion). Toutes les valeurs mesurées sont confinées dans une gamme réduite de potentiels (entre -0,52 V / SCE et -0,49 V / SCE) et seule une légère différence peut être observée. Le comportement du système acier/catéchine induit un effet anodique dans la gamme de concentration en inhibiteurs choisie.

b) Courbes de polarisation $i=f(E)$

Les tracés de Tafel sont présentés sur la Figure 34. Elle regroupe les paramètres de corrosion des systèmes, blanc et catéchine à différentes concentrations, immergés dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1M.

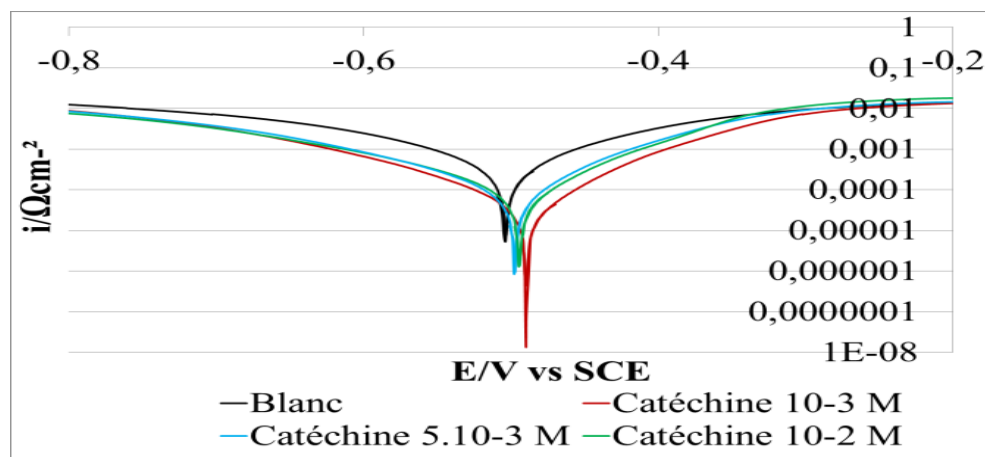


Figure 34 : Courbes de polarisation cathodiques et anodiques enregistrées sur l'acier après 24 h d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur catéchine.

Il ressort des résultats expérimentaux potentiodynamiques que la présence de la catéchine réduit la densité de courant de corrosion, ce qui est une indication de la diminution de la vitesse de corrosion. La diminution des valeurs de courant de corrosion est provoquée par la diminution de l'attaque acide agressive sur la surface de l'acier, qui est attribuée à l'adsorption de la molécule inhibitrice. Cependant, l'ajout d'inhibiteur empêche la corrosion du métal en contrôlant à la fois la réaction d'évolution de l'hydrogène au site cathodique et la dissolution du métal au site anodique.

c) Spectres d'impédance électrochimique

La Figure 35 représente les diagrammes de Bode et de Phase des systèmes acier immergés pendant 2h et 20h dans le milieu corrosif avec différentes concentrations de catéchine. Les paramètres d'impédance, tels que, la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et (C_{eff}) ont été calculés et énumérés dans le *Tableau 16*.

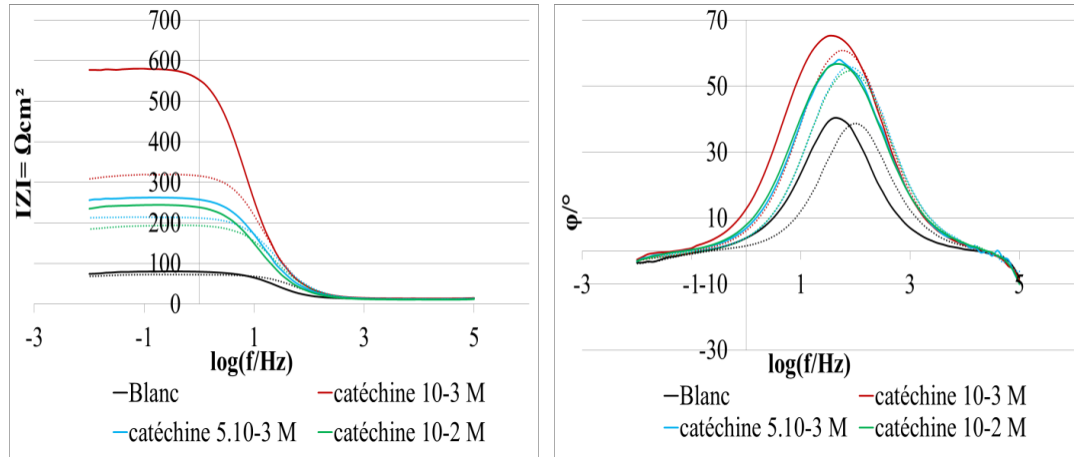


Figure 35 : Les spectres d'impédance dans la représentation Bode enregistrée sur l'acier après 2 h (ligne pointillé) ou 20 h (ligne continue) d'immersion au potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M avec différentes concentrations de l'inhibiteur catéchine

Tableau 16 : Paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance

Temps	R _{ct} /Ωcm ²		R _e /Ωcm ²		Q/SS ⁿ cm ⁻²		n		C _{eff} /Fcm ⁻²		η(%)	
	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h
Blanc	58,6	66,2	13,6	13,24	1,08E-04	2,05E-04	0,92	0,92	6,013E-05	2,70E-04		
Catéchine 10 ⁻³ M	305,7	568	13,4	13,88	9,30E-05	9,10E-05	0,93	0,91	5,602E-05	1,26E-04	80,8	88,3
Catéchine 5.10 ⁻³ M	223,4	266	10,5	10,7	7,80E-05	1,20E-04	0,91	0,89	3,845E-05	1,74E-04	73,8	75,1
Catéchine 10 ⁻² M	168,5	280	11	10,28	7,90E-05	1,12E-04	0,91	0,88	3,91E-05	1,68E-04	65,2	76,4

Nous remarquons que les valeurs de R_{ct} augmentent avec la diminution des concentrations d'inhibiteurs. En effet, l'ajout d'un inhibiteur augmente l'adsorption de la catéchine sur la surface de l'acier et entraîne la formation d'une couche protectrice entre la surface métallique et le milieu corrosif. Les valeurs de C_{eff} diminuent avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteurs à la suite de l'ajout d'inhibiteur qui augmente les phénomènes d'adsorption, ce qui peut diminuer la capacité électrique et / ou augmenter l'épaisseur de la double couche électrique.

IV.3.3. Pouvoir d'inhibition des extractibles (molécules pures)

Le comportement électrochimique de l'acier a été étudié dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 1 M (eau / éthanol 50/50 % en volume). L'efficacité d'inhibition des molécules antioxydantes pures : catéchine, naringénine et mesquitol a été évaluée à une concentration de 5.10⁻³ mol L⁻¹.

a) Mesure du potentiel à circuit ouvert (E_{co})

La Figure 36 visualise les courbes $E_{co} = f(t)$ enregistrées dans différents milieux de HCl sans et avec la présence de l'inhibiteur.

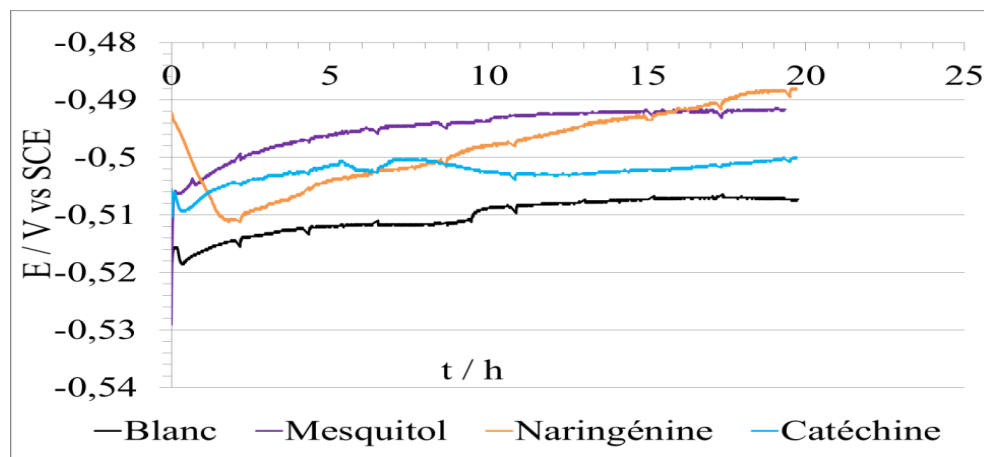


Figure 36 : Mesures du potentiel à circuit ouvert (E_{co}) effectuées lors de l'immersion d'acier dans une solution eau / éthanol contenant HCl à 1 M + 5.10^{-3} mol/L de l'inhibiteur

De façon générale, on constate que le potentiel évolue dans le sens croissant suivant :

$$E_{co}(\text{Blanc}) < E_{co}(\text{Catéchine}) < E_{co}(\text{Mesquitol}) < E_{co}(\text{Naringénine})$$

Ceci met en évidence l'action anodique de ces antioxydants purs pour l'acier en milieu acide.

La courbe relative à l'action inhibitrice de la naringénine a une allure particulière. Une chute de potentiel a été enregistrée dans la première heure d'une valeur de -490 à -510 mV/ECS. Ensuite, les valeurs du potentiel se déplacent dans le sens croissant afin de se stabiliser à l'entour de -492 mV/ECS. Ceci montre la formation d'un film à la surface de l'électrode. Ce film peut être la molécule de naringénine adsorbée à la surface ou un film de passivation formé à cause de l'action antioxydante du composé. Cette valeur présente ainsi le potentiel le plus noble qu'enregistre le système acier/inhibiteur. Néanmoins, le tracé de potentiel de circuit ouvert des molécules pures induit un effet anodique.

b) Courbes de polarisation $i=f(E)$

La Figure 37 regroupe les tracés des courbes de polarisation $i=f(E)$ de l'acier après 20 heures d'immersion dans une solution eau / éthanol contenant du HCl de concentration 1 M et en présence des différents inhibiteurs.

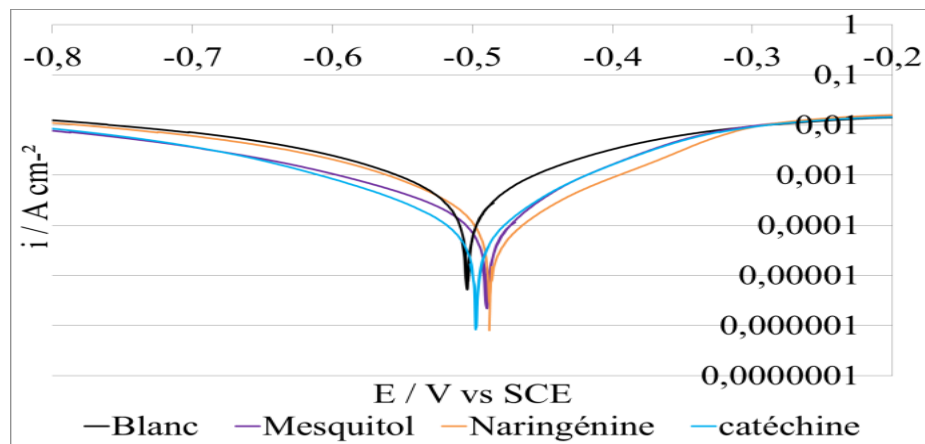


Figure 37 : Courbes de polarisation cathodiques et anodiques enregistrées pour l'acier après 24 h d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M en présence de 5.10^{-3} mol/l de catéchine ou mesquitol ou naringénine.

On note que toutes les courbes de polarisation de l'électrode immergée dans la solution avec inhibiteurs enregistrent des courants de corrosion plus faibles que le courant de corrosion de la courbe de l'électrode témoin. D'autre part, la naringénine permet le déplacement du tracé de Tafel vers les potentiels positifs. Ceci est en accord avec les suivis de potentiel à circuit ouvert. De plus, on note que la catéchine et mesquitol jouent à la fois un rôle d'inhibiteur cathodique et d'inhibiteur anodique. En revanche, l'effet cathodique d'inhibition de ces deux molécules est plus significatif que l'effet cathodique de la naringénine.

c) Spectres d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimiques des différents systèmes ont été représentés dans les plans Bode. La *Figure 38* reproduit les diagrammes obtenus, après 2h et après 20h d'immersion au potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant 1 M HCl. La *Tableau 17* regroupe tous les paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance.

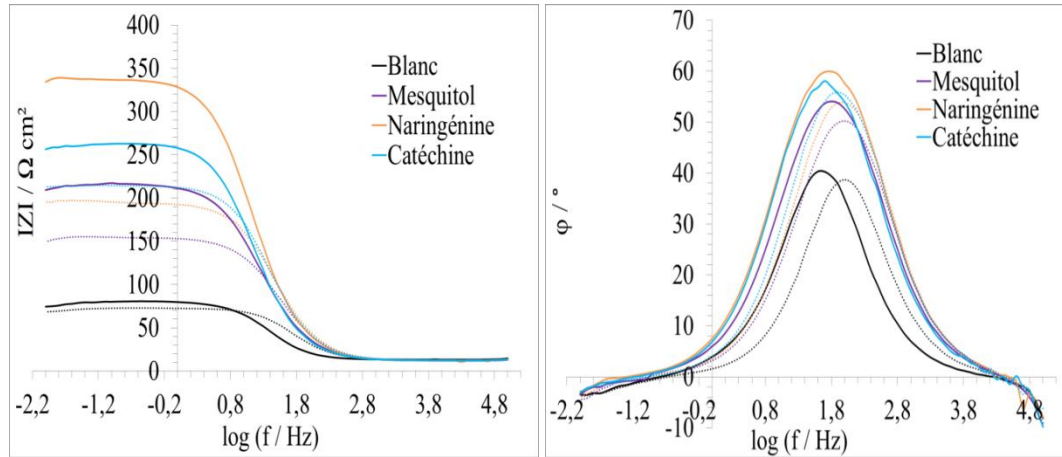


Figure 38 : Les spectres d'impédance dans la représentation Bode enregistrés pour l'acier après 2 h (ligne pointillé) ou 20 h (ligne continue) d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M. en présence de 5.10^{-3} mol/l de catéchine ou mesquitol ou naringénine.

Tableau 17 : Paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance

	Rct/ Ωcm^2		Re/ Ωcm^2		Q/Ss $^n\text{cm}^{-2}$		n		Ceff/Fcm $^{-2}$		$\eta(\%)$	
Temps	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h
Blanc	58,6	66,2	13,6	13,24	1,08E-04	2,05E-04	0,92	0,92	6,013E-05	2,70E-04		
Mesquitol	141,7	204	12,6	12,07	8,16E-05	1,07E-04	0,89	0,88	3,448E-05	1,63E-04	58,6	67,5
Catéchine	223,4	266	10,5	10,7	7,80E-05	1,20E-04	0,91	0,89	3,845E-05	1,74E-04	73,8	75,1
Naringénine	182,2	325	12,9	12,2	6,90E-06	8,21E-05	0,9	0,89	2,429E-06	1,21E-04	67,8	79,6

L'efficacité d'inhibition η a été calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}). Les efficacités d'inhibition η des molécules pures mesquitol, catéchine et naringénine enregistrent 58.6%, 73.8% et 67.8%, respectivement, après 2h d'immersion dans le milieu corrosif. Ensuite, ces valeurs augmentent légèrement avec le temps d'immersion. Le processus de corrosion pour l'acier dans le milieu corrosif acide conduit à une attaque hétérogène (Figure 38), induisant une répartition bidimensionnelle du courant et du potentiel à la surface et donc un facteur inférieur à 1 (environ 0,9 tous les cas). Les capacités effectives calculées indiquées dans le Tableau 17 correspondent aux capacités à double couche. En effet, une forte attaque électrochimique entraîne une sous-estimation de la surface active, résultant une surestimation de la capacité.

IV.3.4. Efficacité d'inhibition de la catéchine et de son dérivé

Le comportement électrochimique de l'acier a été étudié dans une solution de HCl 1 M (eau / éthanol à 50/50 % de volume). L'effet inhibiteur des deux molécules : la catéchine et son dérivé la catéchine-C10 a été évalué à une concentration de 5.10^{-3} mol/l.

b) Courbes de polarisation $i=f(E)$

La Figure 39 visualise les courbes $E_{co} = f(t)$ enregistrées dans différents milieux de HCl sans et avec la présence de l'inhibiteur catéchine et son dérivé.

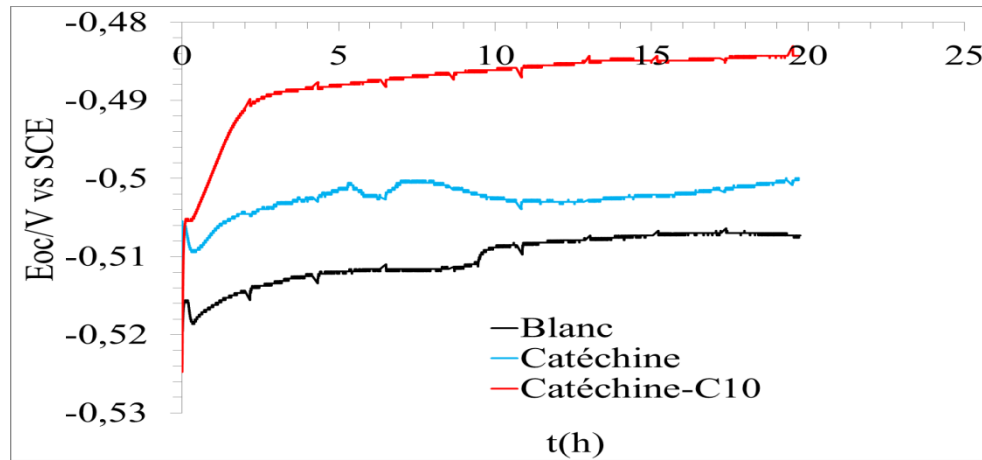


Figure 39: Mesures de potentiel de circuit ouvert (E_{oc}) effectuées lors de l'immersion de l'acier dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M et en présence 5.10^{-3} mol/l de la catéchine et son dérivé

Les valeurs de potentiel à circuit ouvert montrent que le métal devient plus noble en présence de la catéchine et de son dérivé la catechine-C10 par rapport au blanc. Cette observation est peut-être due à la présence d'une couche protectrice qui se forme entre le soluté et le métal. Cette couche est plus efficace avec la catéchine greffée que de la catéchine pure.

b) Courbes de polarisation $i=f(E)$

La Figure 40 regroupe les tracés des courbes de polarisation $i=f(E)$ de l'acier après une heure d'immersion dans une solution eau / éthanol contenant du HCl de concentration 1 M et en présence de la catéchine et de la catéchine-C10.

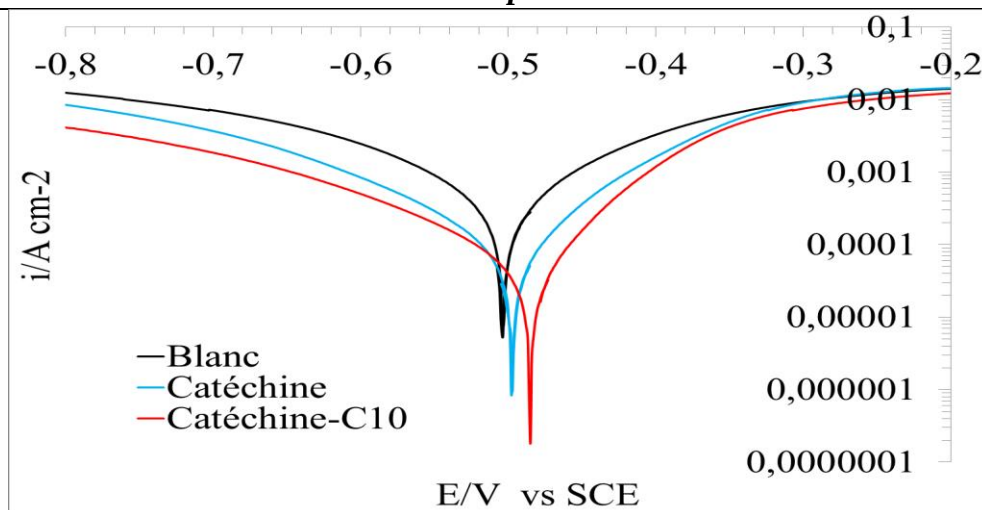


Figure 40 : Courbes de polarisation cathodiques et anodiques enregistrées sur l'acier après 24 h d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M et en présence de 5.10^{-3} mol/l de la catéchine et son dérivé

On remarque que le potentiel de corrosion se déplace dans le sens positif. Le courant de corrosion de la dérivée de catéchine est le plus faible.

c) Spectres d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimiques des différents systèmes ont été représentés dans les plans Bode. La Figure 41 reproduit les diagrammes obtenus, après 2h et après 20h d'immersion au potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant 1 M HCl. Le Tableau 18 regroupe tous les paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance.

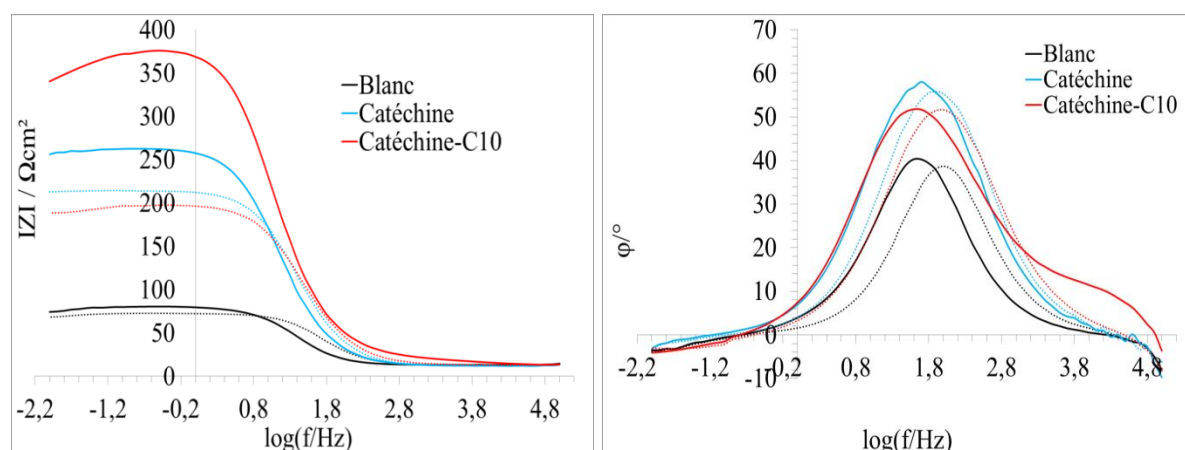


Figure 41 : Les spectres d'impédance dans la représentation Bode enregistrée sur l'acier après 2 h (ligne pointillé) ou 20 h (ligne continue) d'immersion au potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M et en présence 5.10^{-3} mol/l de la catéchine et son dérivé

Tableau 18 : Paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance

Temps	Rct/ Ωcm^2		Re/ Ωcm^2		Q/Ss $^n\text{cm}^{-2}$		n		Ceff/Fcm $^{-2}$		$\eta(\%)$	
	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h
Blanc	58,6	66,2	13,6	13,24	1,08E-04	2,05E-04	0,92	0,92	6,013E-05	2,70E-04		
Catéchine	223,4	266	10,5	10,7	7,80E-05	1,20E-04	0,91	0,89	3,845E-05	1,74E-04	73,8	75,1
Catéchine-C10	186,3	371	13,2	20,04	7,81E-05	1,02E-04	0,87	0,83	2,767E-05	2,03E-04	68,5	82,2

Une modélisation des spectres globaux montre que la résistance au transfert de charge est augmentée en présence de molécules inhibitrices. Le greffage de la catéchine semble renforcer l'effet inhibiteur. Nous concluons, ainsi qu'en présence de la catéchine et de la catéchine greffée, le courant de corrosion a été réduit à la surface de l'électrode par rapport au blanc.

IV.3.5. Efficacité d'inhibition de la mesquitol et de son dérivé

Le comportement électrochimique de l'acier a été étudié dans une solution de HCl à 1 M (eau / éthanol à 50/50 % de volume). L'effet inhibiteur des deux molécules le mesquitol et son dérivé le mesquitol-C10 a été évalué à une concentration de 5.10^{-3} mol/l.

a) Mesure du potentiel de circuit ouvert (Eco)

La Figure 42 présente les courbes $E_{oc} = f(t)$ enregistrées dans différents milieux de HCl sans et avec la présence de l'inhibiteur la mesquitol et son dérivé mesquitol C-10.

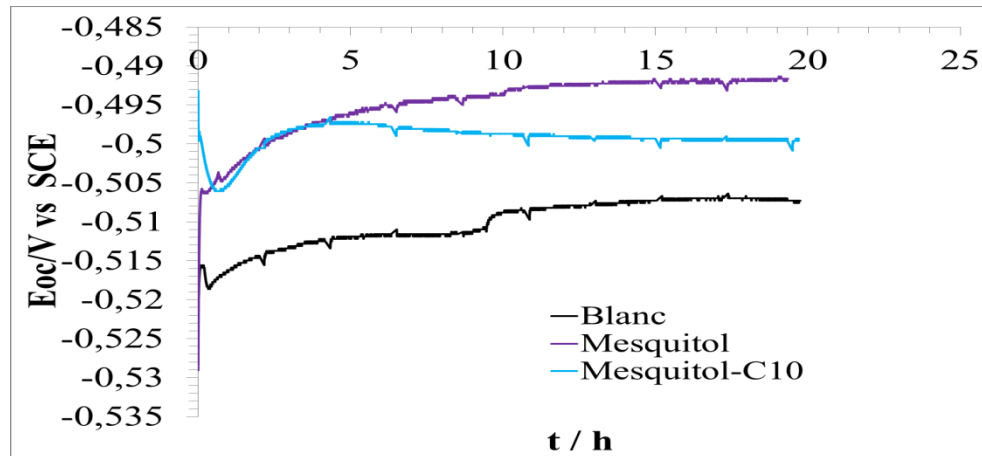


Figure 42 : Mesures de potentiel de circuit ouvert (E_{oc}) effectuées lors de l'immersion en acier dans une solution eau / éthanol contenant du HCl 1 M et en présence 5.10^{-3} mol/l du mesquitol et son dérivé

Premièrement, nous remarquons que les courbes des électrodes immergées dans la solution avec inhibiteurs présentent des potentiels de circuit ouvert plus nobles en le comparant au courbe témoin.

Deuxièmement, contrairement au cas de la catéchine et son dérivé, le mesquitol greffé semble être plus efficace comme inhibiteur de corrosion de l'acier que le mesquitol de base. En effet, la courbe du mesquitol se stabilise à une valeur en potentiel d'environ -500 mV/ECS alors que le tracé de suivi du potentiel de la dérivée du mesquitol enregistre une valeur plus haute (environ -490 mV/ECS).

b) Courbes de polarisation $i=f(E)$

La Figure 43 regroupe les tracés des courbes de polarisation $i=f(E)$ de l'acier après une heure d'immersion dans une solution eau / éthanol contenant du HCl de concentration 1 M et en présence du mesquitol et du mesquitol-C10.

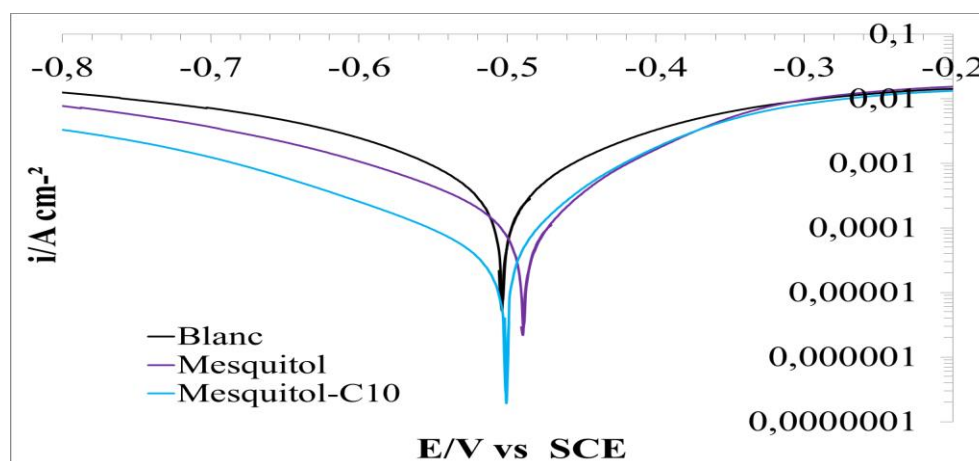


Figure 43 : Courbes de polarisation cathodiques et anodiques enregistrées sur l'acier après 24 h d'immersion à potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant HCl 1 M et en présence de 5.10^{-3} mol/l de la Mesquitol et son dérivé

Les tracés de Tafel sont en accord avec les observations des courbes de suivi du potentiel. En effet, nous remarquons que le greffage de la mesquitol a favorisé son action inhibitrice en milieu acide de l'acier. La densité de courant de corrosion est en effet diminuée par rapport au mesquitol non greffé.

c) Spectres d'impédance électrochimique

La Figure 44 représente les diagrammes de Bode et de Phase des systèmes acier immergés pendant 2h et 20h dans le milieu corrosif avec ajout du mesquitol et de son dérivé comme inhibiteurs. Les paramètres d'impédance, tels que, la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité effective (C_{eff}) ont été calculés et rassemblés dans le Tableau 19.

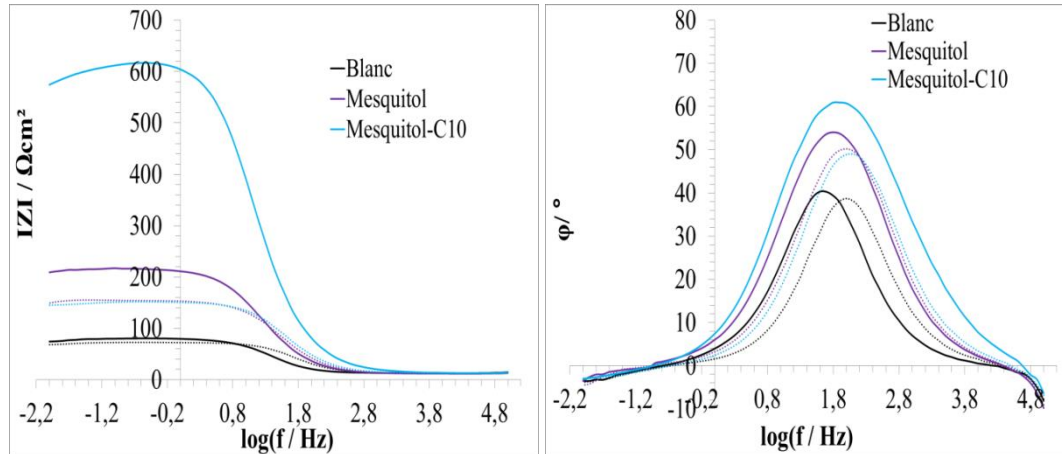


Figure 44 : Les spectres d'impédance dans la représentation Bode enregistrée sur l'acier après 2 h (ligne pointillé) ou 20 h (ligne continue) d'immersion au potentiel ouvert dans une solution eau / éthanol contenant 1 M HCl. Effet de l'addition des composés antioxydants purs à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l mesquitol et son dérivé.

Tableau 19 : Paramètres électriques déduits de l'ajustement des données d'impédance

Temps	$R_{ct}/\Omega\text{cm}^2$		$R_e/\Omega\text{cm}^2$		$Q/Ss^a\text{cm}^{-2}$		n		$C_{eff}/F\text{cm}^{-2}$		$\eta(\%)$	
	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h	2h	20h
Blanc	58,6	66,2	13,6	13,24	1,08E-04	2,05E-04	0,92	0,92	6,013E-05	2,70E-04		
Mesquitol	141,7	204	12,6	12,07	8,16E-05	1,07E-04	0,89	0,88	3,448E-05	1,63E-04	58,6	67,5
Mesquitol-C10	138	606	12,9	13,25	7,11E-05	5,25E-05	0,88	0,84	2,707E-05	9,42E-05	57,5	89,1

La présence du mesquitol et du mesquitol greffé entraîne l'augmentation de la résistance de transfert de charge (Figure 44) ainsi que la diminution de la capacité C_{eff} (Tableau 19). Le greffage semble également apporter un renforcement des propriétés inhibitrices.

IV.3.6. Observations au microscope électronique à balayage MEB

La Figure 45 rassemble les micrographies MEB des surfaces des échantillons après une immersion dans le milieu corrosif acide en présence de la catéchine, de la catéchine C-10, de la mesquitol et de la mesquitol C-10 pendant quatre jours.

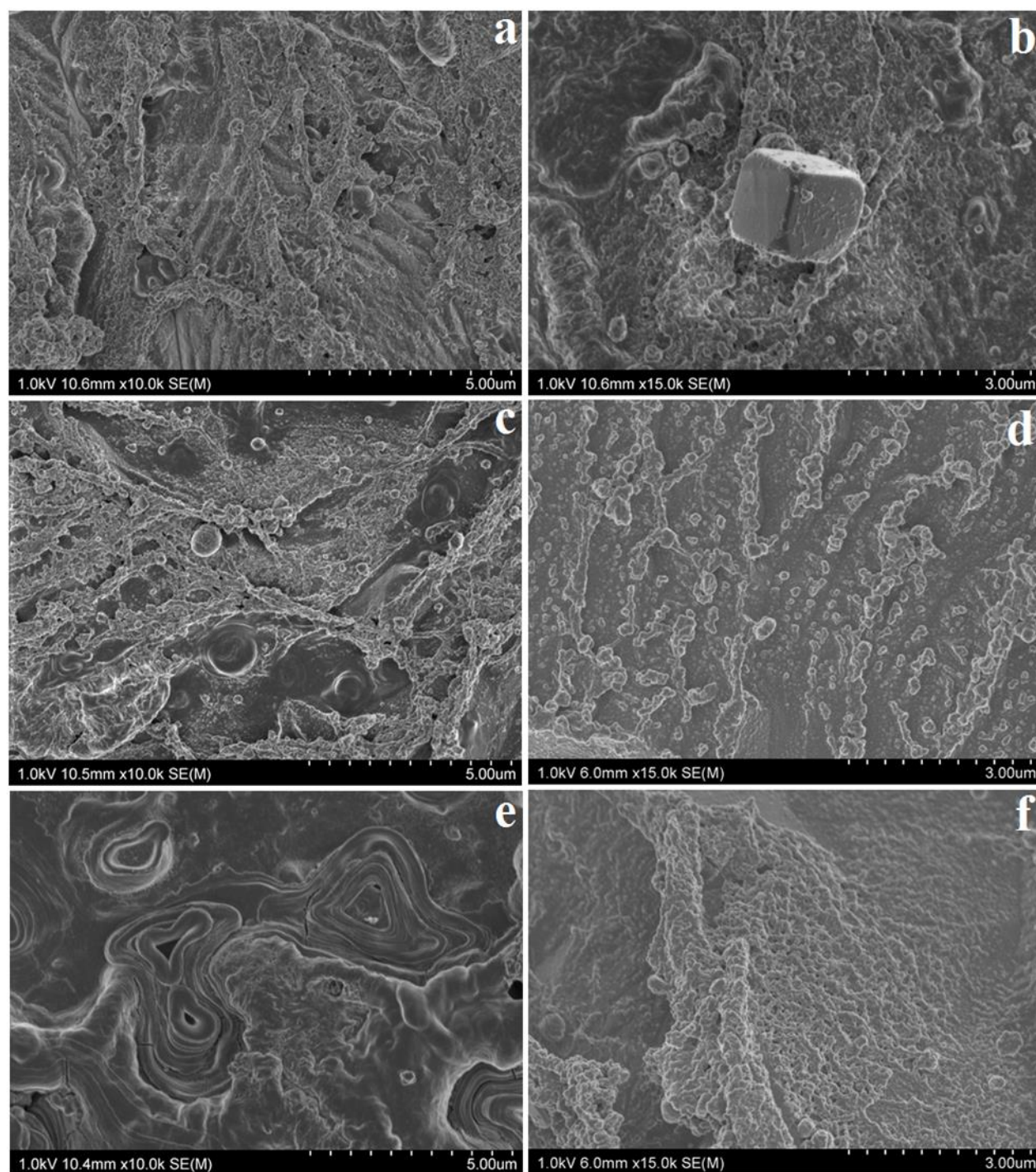


Figure 45 : Morphologies de la surface SEM de l'acier après immersion 4 jours dans une solution eau / éthanol contenant 1 M de HCl (a, b). Effets de l'addition de la catéchine (c) catéchine-C10 (e), mesquitol (d) et mesquitol-C10 (e).

L'observation de la surface à la microscopie électronique à balayage (MEB) a montré une amélioration morphologique significative en comparant la surface des plaques d'acier à celles immergées pendant 4 jours dans le milieu acide en présence des inhibiteurs.

D'après la *Figure 45a-b*, la morphologie de la surface observée après l'immersion de l'acier dans l'électrolyte eau / éthanol à 1 M de HCl est similaire à ce qui est classiquement observé après une immersion dans du milieu HCl aqueux pur (Référence). La surface de l'échantillon est corrodée et riche en produits de corrosion. Nous pouvons aussi détecter la présence de terrasses causées par l'attaque acide de l'électrolyte.

Néanmoins, la comparaison entre le blanc (acier immergé dans l'électrolyte témoin) et l'acier immergé dans une solution avec inhibiteur : l'attaque est visiblement réduite (*Figure 45*).

Dans notre cas, l'ajout d'un inhibiteur dans un milieu acide favorise la formation d'un film avec différentes formes et dispersion selon la structure des composés. Ce film est un renforcement de la passivation de l'acier et/ou une adsorption du composé organique à la surface.

La modification morphologique de surface témoigne de la réduction de l'attaque corrosive en présence des molécules inhibitrices et explique l'amélioration du comportement électrochimique de l'acier en présence d'inhibiteurs observé sur les courbes de polarisation. Cette haute performance inhibitrice suggère qu'il y a une forte liaison entre ces quatre molécules et la surface métallique. Ceci ne peut être dû qu'à la présence des paires isolées d'hétéroatomes (oxygène) et des orbitales π qui bloquent les sites actifs et diminuent ainsi le taux de corrosion.

IV.3.7. Test de stabilité

En comparant les spectres IR respectifs du mesquitol (a) et du mesquitol-C10 (b) de la *Figure 46*, la bande observée entre 3 000 et 3 500 nm correspond aux hydroxyles phénoliques. Il y a une similarité avant et après immersion pendant quatre journées dans une solution de HCl 1 M. La bande spectrale IR du mesquitol-C10 (*Figure 46.b*) entre 2500 et 3000 nm correspondent à la chaîne aliphatique qui n'a subi aucune hydrolyse après immersion, ce qui montre que ces deux composés sont stables.

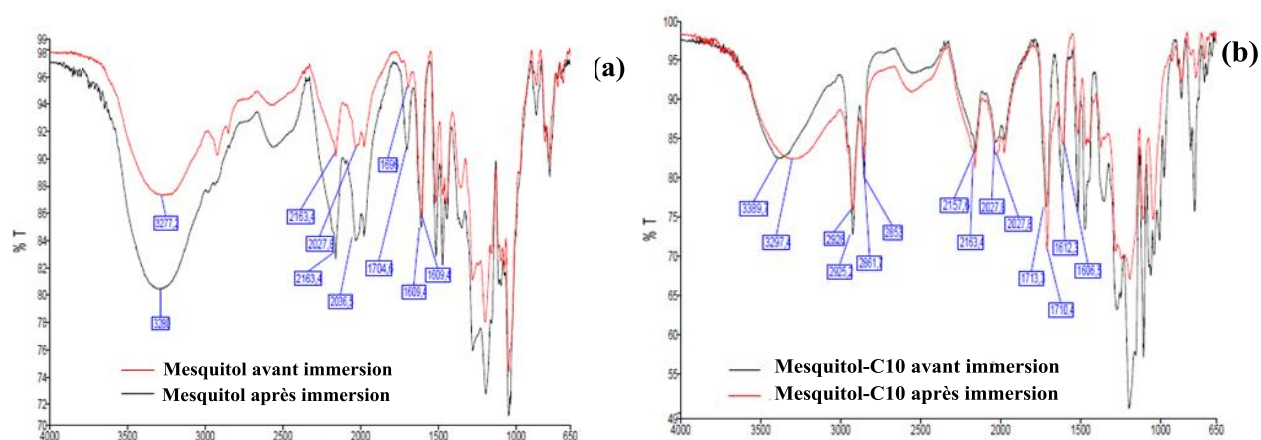


Figure 46 : Spectres IR de solutions de mesquite (a) et de mesquite-C10 (b) sous HCl 1 M maintenues pendant quatre jours.

En ce qui concerne la catéchine et catéchine greffé, les bandes spectrales IR de chaque composé représenté à la Figure 47 présentent les mêmes similitudes que celles des bandes de structures IR avant et après immersion, ce qui prouve que ces composés ont des performances et une stabilité exceptionnelle dans un milieu fortement acide pendant la même période d'immersion que celle de mesquite.

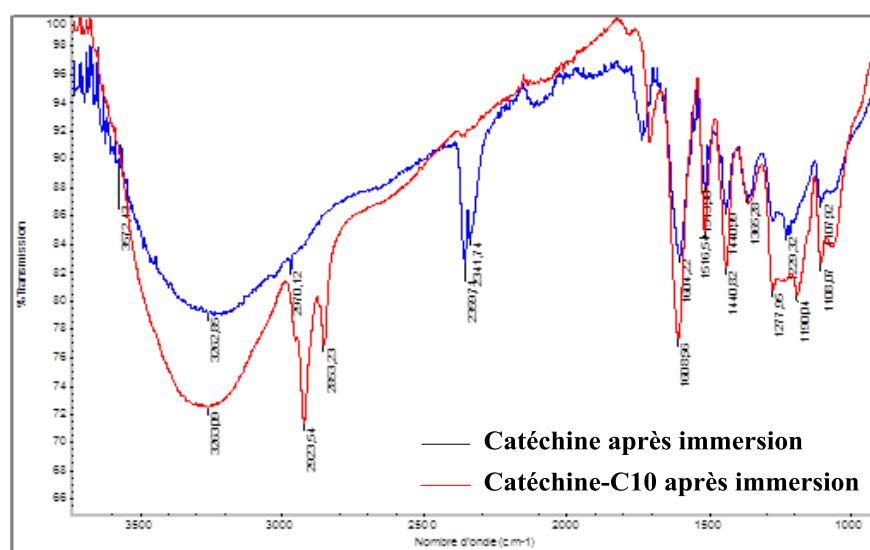


Figure 47: Spectre IR de solutions de catéchine et de catéchine-C10 dans du HCl 1 M maintenu pendant quatre jours

CHAPITRE V: PARTIE *EXPÉRIMENTALE*

V. Partie expérimentale

V.1. Généralités

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et 2D ont été réalisés sur des spectromètres Bruker av400 et DRX200 selon la résolution souhaitée. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS tétraméthylsilane) comme référence interne pour les spectres RMN ^1H .

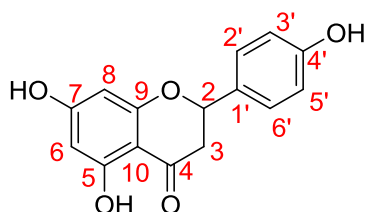
Les analyses élémentaires ont été réalisées au service d'analyse élémentaire de l'UMR 7565 de l'UHP à Nancy sur un appareil thermofinnigan Flash EA 1112.

L'évolution des réactions est suivie qualitativement par chromatographie sur couche mince (CCM) réalisée sur plaque de silice KIESELGEL 60F 254 MERCK, UV-Visible ou spectrométrie Infra-Rouge (spectromètre PERKIN-ELMER FTIR en ATR).

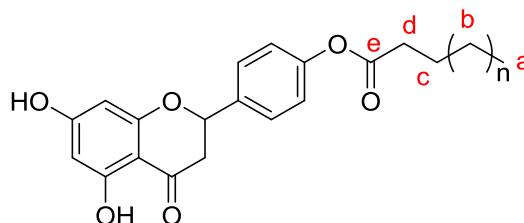
V.2. Synthèse

V.2.1. Synthèse des dérivés de la naringinine

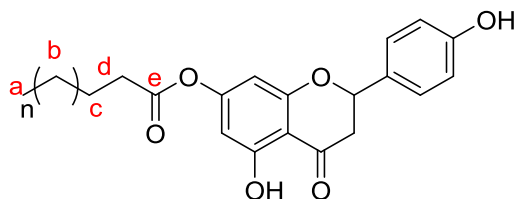
Dans cette partie, il est entrepris de lier la naringinine avec une chaîne grasse par l'un de ses groupements hydroxyyles. C'est-à-dire de lier celle-ci soit en position C-4' ou encore en position C-7.



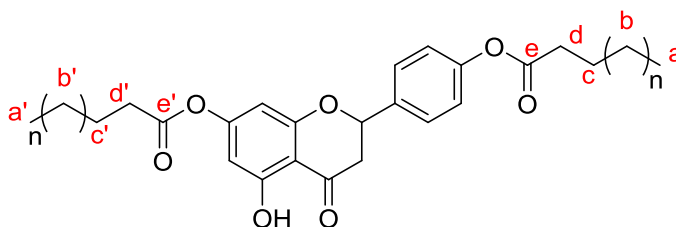
Naringinine



Naringinine 4'-O-monoester d'acide gras



Naringinine 7-O-monoester d'acide gras



Naringinine 4', 7-O-ester d'acide gras

a) Greffage d'un acide gras sur la naringinine on position C-4'

1.5 eq équivalents d'acide gras est dilués dans 10 ml d'acétonitrile (ACN) puis 1.5 eq de DCCI est ajoutés à 0°C. Après 20 min, 500 mg de naringinine est solubilisé dans 30 ml d'acétonitrile est ajoutée puis le 4-DMAP. Les mélanges sont maintenus sous agitation et à température ambiante 24h pour le cas de l'acide caprique, 48h pour le cas de l'acide laurique et 72 h pour le cas de l'acide myristique. La phase organique est diluée dans l'EtOAc et lavée avec une solution $\text{NaHCO}_{3\text{sat}}$, suivie d'un lavage avec une solution NaCl_{sat} et séché par MgSO_4 anhydre, enfin on le filtre et on évapore le solvant pour avoir un produit concentré. Les résidus ont été soumis à une chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant = hexane : AcOEt 9 :1 puis 6 :4 / révélateur : la vanilline) pour donner deux composés le monoester (naringinine 4'-O-monoester d'acide gras) et le diester (naringinine 4', 7-O-diester d'acide gras).

Naringinine

RMN¹H (DMSO, 400MHz): d(ppm): 5.38 (dd, 1H, J=3Hz, J=13Hz, H₂); 3.18(dd,1H, J=12.8Hz , J=17.17Hz, H_{3A}), 2.74 (dd, 1H, J=17.1Hz , J= 3Hz, H_{3B}), 5.9 (m, 2H, J=2.1Hz, H₆ et H₈), 7.4 (d, 2H, J= 8.34 Hz, H_{2'} et H_{6'}), 6.9 (d, 2H, J= 8.5Hz, H_{3'}et H_{5'}), 9.58 (m, 2H, OH_{4'}), 10.76 (s,1H, OH₇), 12.88 (s,1H, OH₅).

RMN ¹³C ((DMSO, 400MHZ): d(ppm): 79.05 (C₂); 42.59 (C₃); 196.36 (C₄); 164.41 (C₅); 95.96 (C₆); 166.42 (C₇) ; 94.98 (C₈) ; 157.79 (C_{4'}) ; 102.35 (C₁₀) ; 129.9 (C_{1'}) ; 128.15 (C_{2'}) ; 115.31 (C_{3'}) ; 163.49 (C₉) ; 115.31 (C_{5'}) ; 128.15 (C_{6'})

Naringinine 4'-O-monoester d'acide gras (n= 6)

RMN ¹H (DMSO, 400MHz): d(ppm): 0.9 (t, 3H, J=6.5 Hz, H_a), 1.3 (m, 12H, H_b), 1.74 (q, 2H, J= 7.5 Hz, H_c), 2.61 (t, 2H, J= 7.5 Hz, H_d), 5.61 (dd, 1H, J=3.11Hz , J=12.9Hz, H₂), 3.19 (dd, 1H, J=13Hz , J=17.2Hz, H_{3A}), 2.84 (dd, 1H J=17.2Hz , J= 2.5Hz, H_{3B}), 6 (d, 1H, J=2.19Hz, H₆), 5.98 (d, 1H, J=2.19Hz, H₈), 7.63 (d, 2H, J= 7.59 Hz, H_{2'} et H_{6'}), 7.21 (d, 2H J= 7.59Hz, H_{3'} et H_{5'}), 9.68 (s,1H, OH₇), 12.19 (s,1H, OH₅).

RMN ¹³C (DMSO, 400MHz): d(ppm): 78.58 (C₂); 42.66 (C₃); 195.87 (C₄); 164.42 (C₅); 96.13 (C₆); 166.42 (C₇) ; 95.05 (C₈) ; 163.2 (C₉) ; 102.3 (C₁₀) ; 136.48 (C_{1'}) ; 127. (C_{2'}, C_{6'}) ; 122 (C_{3'}, C_{5'}) ; 151.21 (C_{4'}), 34 (C_d), 31.8 (C_c), 30.9-20.7 (C_b), 13.4 (C_a), 171.55 (C_e).

Naringinine 4', 7-O-ester d'acide gras (n=6)

RMN ^1H ((CDCl₃, 400MHz): d(ppm): 0.9 (t, 6H, H_{aa'}), 1.32 (m, 24H, H_{b,b'}), 1.74 (q, 4H, J= 8.7 Hz, H_{c,c'}), 2.61 (t, 4H, H_{d,d'}), 5.73 (dd, 1H, J=3 Hz, J=13.22 Hz, H₂), 3.19 (dd, 1H, J=13Hz, J=17.2Hz, H_{3A}), 2.84 (dd, 1H J=17.2Hz, J= 2.5Hz, H_{3B}), 6.35 (d, 1H, J=2.17Hz, H₆), 6.32 (d, 1H, J=2.17 Hz, H₈), 7.65 (d, 2H, J= 8.66 Hz, H_{2'} et H_{6'}), 7.23 (d, 2H J= 8.8 Hz, H_{3'} et H_{5'}), 12.01 (s, 1H, OH₅).

RMN ^{13}C ((CDCl₃, 400MHz): d(ppm): 79.74 (C₂); 43.7 (C₃); 198.54 (C₄); 159.65 (C₅); 103.68 (C₆); 164.04 (C₇); 102.5 (C₈); 163.33 (C₉); 106.8 (C₁₀); 136.96 (C_{1'}); 128.57 (C_{2'}, C_{6'}); 122.96 (C_{3'}, C_{5'}); 152.24 (C_{4'}), 34.8 (C_{d,d'}), 32.4 (C_{c,c'}), 31.2-21.3 (C_{b,b'}), 14.36 (C_{a,a'}), 172.42 (C_{e'}), 171.58 (C_e).

Naringinine 4'-O-monoester d'acide gras (n= 8)

RMN ^1H ((DMSO, 400MHz): d(ppm): 0.86 (t, 3H, J=6.77 Hz, H_a), 1.26 (m, 16H, H_b), 1.64 (q, 2H, J= 7.08 Hz, H_c), 2.57 (t, 2H, J= 7.3 Hz, H_d), 5.6 (dd, 1H, J=2.6Hz, J=12.7Hz, H₂), 3.27 (dd, 1H, J=12.79Hz, J=16.96Hz, H_{3A}), 2.79 (dd, 1H J=17.2Hz, J= 2.8Hz, H_{3B}), 5.93 (d, 1H, J=1.87Hz, H₆), 5.91 (d, 1H, J=1.91Hz, H₈), 7.56 (d, 2H, J= 8.56 Hz, H_{2'} et H_{6'}), 7.16 (d, 2H J= 8.38Hz, H_{3'} et H_{5'}), 10.86 (s, 1H, OH₇), 12.13 (s, 1H, OH₅).

RMN ^{13}C ((DMSO, 400MHz): d(ppm): 78.36 (C₂); 42.5 (C₃); 196.34 (C₄); 163.97 (C₅); 96.44 (C₆); 167.21 (C₇); 95.5 (C₈); 163.12 (C₉); 102.22 (C₁₀); 136.6 (C_{1'}); 128.38 (C_{2'}, C_{6'}); 122.39 (C_{3'}, C_{5'}); 150.99 (C_{4'}), 33.7 (C_d), 31.7 (C_c), 30.1-21.4 (C_b), 14.41 (C_a), 172 (C_e).

Naringinine 4', 7-O-ester d'acide gras (n=8)

RMN ^1H (CDCl₃, 400MHz): d(ppm): 0.8 (t, 6H, H_{aa'}), 1.32 (m, 32H, H_{b,b'}), 1.67 (q, 4H, J= 6 Hz, H_{c,c'}), 2.47 (t, 4H, J=7.53 Hz, H_{d,d'}), 5.38 (dd, 1H, J=2.93 Hz, J=13.16 Hz, H₂), 3 (dd, 1H, J=13.21Hz, J=17.17Hz, H_{3A}), 2.8 (dd, 1H J=17.2Hz, J= 3.1Hz, H_{3B}), 6.23 (d, 1H, J=2Hz, H₆), 6.22 (d, 1H, J=2Hz, H₈), 7.38 (d, 2H, J= 8.59 Hz, H_{2'} et H_{6'}), 7.23 (d, 2H J= 8.59 Hz, H_{3'} et H_{5'}), 11.76 (s, 1H, OH₅).

RMN ^{13}C (CDCl₃, 400MHz): d(ppm): 78.75 (C₂); 43.62 (C₃); 196.74 (C₄); 162.15 (C₅); 103.42 (C₆); 163.33 (C₇); 101.76 (C₈); 158.61 (C₉); 106.13 (C₁₀); 135.43 (C_{1'}); 127.28 (C_{2'}, C_{6'}); 122.12 (C_{3'}, C_{5'}); 151.11 (C_{4'}), 34.4 (C_{d,d'}), 32.2 (C_{c,c'}), 30.4-20.7 (C_{b,b'}), 14.12 (C_{a,a'}), 172.18 (C_{e'}), 171.13 (C_e).

Naringinine 4'-O-monoester d'acide gras (n= 10)

RMN ^1H ((DMSO, 400MHz): d(ppm): 0.86 (t, 3H, $J=6.9$ Hz, H_a), 1.26 (m, 20H, H_b), 1.64 (q, 2H, $J=7.12$ Hz, H_c), 2.57 (t, 2H, $J=7.43$ Hz, H_d), 5.6 (dd, 1H, $J=2.45$ Hz, $J=12.7$ Hz, H_2), 3.27 (dd, 1H, $J=13.09$ Hz, $J=17.25$ Hz, H_{3A}), 2.79 (dd, 1H $J=17$ Hz, $J=2.6$ Hz, H_{3B}), 5.92 (d, 1H, H_6), 5.91 (d, 1H, H_8), 7.56 (d, 2H, $J=8.51$ Hz, $\text{H}_{2'}$ et $\text{H}_{6'}$), 7.16 (d, 2H $J=8.51$ Hz, $\text{H}_{3'}$ et $\text{H}_{5'}$), 10.89 (s, 1H, OH_7), 12.13 (s, 1H, OH_5).

RMN ^{13}C ((DMSO, 400MHz): d(ppm): 78.5 (C_2); 42.4 (C_3); 196.3 (C_4); 164 (C_5); 96.5 (C_6); 167.2 (C_7); 95.5 (C_8); 163.1 (C_9); 102.1 (C_{10}); 136.6 ($\text{C}_{1'}$); 128.4 ($\text{C}_{2'}$, $\text{C}_{6'}$); 122.4 ($\text{C}_{3'}$, $\text{C}_{5'}$); 151.1 ($\text{C}_{4'}$), 34 (C_d), 31.9 (C_c), 30.2-21.6 (C_b), 14.5 (C_a), 172.3 (C_e).

Naringinine 4', 7-O-ester d'acide gras (n=10)

RMN ^1H ((CDCl_3 , 400MHz): d(ppm): 0.92 (t, 6H, $\text{H}_{aa'}$), 1.29 (m, 40H, $\text{H}_{b,b'}$), 1.76 (q, 4H, $\text{H}_{c,c'}$), 2.57 (t, 4H, $\text{H}_{d,d'}$); 3.11 (dd, 1H, $J=13.16$ Hz, $J=17.22$ Hz, H_{3A}), 2.8 (dd, 1H $J=17.17$ Hz, $J=2.9$ Hz, H_{3B});), 5.47 (dd, 1H $J=13.2$ Hz, $J=2.94$ Hz, H_2); 6.32 (m, 2H, H_6 et H_8); 7.47 (d, 2H, $J=8.52$ Hz, $\text{H}_{2'}$ et $\text{H}_{6'}$), 7.17 (d, 2H, $J=8.73$ Hz, $\text{H}_{3'}$ et $\text{H}_{5'}$), 11.88 (s, 1H, OH_5).

RMN ^{13}C ((CDCl_3 , 400MHz): d(ppm): 78.83 (C_2); 43.56 (C_3); 196.91 (C_4); 163.02 (C_5); 103.38 (C_6); 158.53 (C_7); 101.65 (C_8); 161.98 (C_9); 106.13 (C_{10}); 135.53 ($\text{C}_{1'}$); 127.06 ($\text{C}_{2'}$, $\text{C}_{6'}$); 122.22 ($\text{C}_{3'}$, $\text{C}_{5'}$); 151.09 ($\text{C}_{4'}$), 34.57 ($\text{C}_{d,d'}$), 32.2 ($\text{C}_{c,c'}$), 30.4-20.7 ($\text{C}_{b,b'}$), 14.34 ($\text{C}_{a,a'}$), 172.18 (C_e), 170.97 (C_e).

b) Greffage d'un acide gras sur la naringinine on position C-7

1.5 eq équivalents d'acide gras est dilué dans 10 ml d'acétonitrile puis 1.5 équivalent de DCCI est ajouté à 0°C. Après 20 min, 500 mg de naringénine est solubilisé dans 30 ml d'acétonitrile est ajoutée. Les mélanges sont maintenus sous agitation, 24 h pour le cas de l'acide caprique, 48h pour le cas de l'acide laurique et 72 h pour le cas de l'acide myristique. Les solutions résultantes ont été diluées avec EtOAc et lavée avec une solution $\text{NaHCO}_{3\text{sat}}$, suivie d'un lavage avec une solution NaCl_{sat} . Elles sont séchées par MgSO_4 anhydre, filtrée et concentrée. Les résidus ont été soumis à une chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant = hexane : AcOEt 9 :1 puis 6 :4 / révélateur : la vanilline) pour donner deux composés le monoester (naringénine 7-O-monoester d'acide gras) et le diester (naringénine 4', 7-O-diester d'acide gras)

Naringinine 7-O-monoester d'acide gras (n= 6)

RMN ^1H ((DMSO, 400MHz): d(ppm): 0.89 (t, 3H, $J=6.99$ Hz, H_a), 1.3 (m, 12H, H_b), 1.71 (q, 2H, $J=7.47$ Hz, H_c), 2.59 (t, 2H, $J=7.5$ Hz, H_d), 5.57 (dd, 1H, $J=2.98$ Hz, $J=13.18$ Hz, H_2), 3.34 (dd,

^1H , $J=13.17\text{ Hz}$, $J=17.06\text{ Hz}$, $\text{H}_{3\text{A}}$), 2.86 (dd, 1H $J=17.28\text{ Hz}$, $J=3\text{ Hz}$, $\text{H}_{3\text{B}}$), 6.3 (d, 1H , $J=2\text{ Hz}$, H_6), 6.28 (d, 1H , $J=2.12\text{ Hz}$, H_8), 7.42 (d, 2H , $J=8.5\text{ Hz}$, H_2' et H_6'), 6.92 (d, 2H $J=8.6\text{ Hz}$, H_3' et H_5'), 8.66 (s, 1H , OH_4'), 12.03 (s, 1H , OH_5).

RMN ^{13}C (DMSO, 400MHz): d(ppm): 80.22 (C_2); 43.65 (C_3); 199 (C_4); 163.61 (C_5); 103.52 (C_6); 164.03 (C_7); 102.44 (C_8); 159.6 (C_9); 106.79 (C_{10}); 130.32 ($\text{C}_{1'}$); 129.12 (C_2' , C_6'); 116.26 (C_3' , C_5'); 158.88 (C_4'), 34.66 (C_d), 32.6 (C_c), 31.3-22.3 (C_b), 14.38 (C_a), 171.6 (C_e).

Naringinine 7-O-monoester d'acide gras (n= 8)

RMN ^1H ((DMSO, 400MHz): d(ppm): 0.85 (t, 3H , $J=7\text{ Hz}$, H_a), 1.24 (m, 16H , H_b), 1.6 (q, 2H , $J=7.13\text{ Hz}$, H_c), 2.54 (t, 2H , $J=7.38\text{ Hz}$, H_d), 5.57 (dd, 1H , $J=2.7\text{ Hz}$, $J=13\text{ Hz}$, H_2), 3.42 (dd, 1H , $J=13.22\text{ Hz}$, $J=17.24\text{ Hz}$, $\text{H}_{3\text{A}}$), 2.79 (dd, 1H $J=17.29\text{ Hz}$, $J=2.98\text{ Hz}$, $\text{H}_{3\text{B}}$), 6.31 (m, 2H , H_6 et H_8), 7.33 (d, 2H , $J=8.58\text{ Hz}$, H_2' et H_6'), 6.8 (d, 2H , $J=8.57\text{ Hz}$, H_3' et H_5'), 9.62 (s, 1H , OH_4'), 11.96 (s, 1H , OH_5).

RMN ^{13}C ((DMSO, 400MHz): d(ppm): 79.25 (C_2); 42.69 (C_3); 198.65 (C_4); 162.69 (C_5); 103.04 (C_6); 162.75 (C_7); 102.1 (C_8); 158.47 (C_9); 106.26 (C_{10}); 128.87. (C_2' , C_6'); 115.66 (C_3' , C_5'); 158.35 (C_4'), 33.93 (C_d), 31.74 (C_c), 30.1-21.6 (C_b), 14.4 (C_a), 17.33 (C_e).

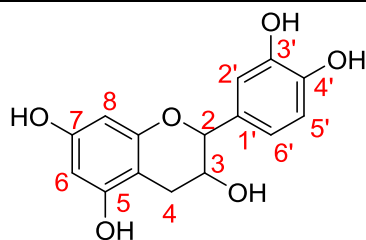
Naringinie 7-O-monoester d'acide gras (n= 10)

RMN ^1H ((DMSO, 400MHz): d(ppm): 0.85 (t, 3H , $J=7\text{ Hz}$, H_a), 1.23 (m, 20H , H_b), 1.6 (q, 2H , $J=7.37\text{ Hz}$, H_c), 2.54 (t, 2H , $J=7.43\text{ Hz}$, H_d), 5.56 (dd, 1H , $J=2.77\text{ Hz}$, $J=13\text{ Hz}$, H_2), 3.42 (dd, 1H , $J=13.15\text{ Hz}$, $J=17.25\text{ Hz}$, $\text{H}_{3\text{A}}$), 2.8 (dd, 1H $J=17.25\text{ Hz}$, $J=3\text{ Hz}$, $\text{H}_{3\text{B}}$), 6.31 (m, 2H , H_6 et H_8), 7.33 (d, 2H , $J=8.75\text{ Hz}$, H_2' et H_6'), 6.8 (d, 2H $J=8.6\text{ Hz}$, H_3' et H_5'), 9.62 (s, 1H , OH_4'), 11.96 (s, 1H , OH_5).

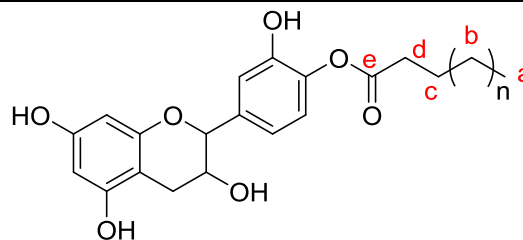
RMN ^{13}C ((DMSO, 400MHz): d(ppm): 79.25 (C_2); 42.7 (C_3); 198.64 (C_4); 162.7 (C_5); 103.03 (C_6); 162.74 (C_7); 102.09 (C_8); 158.46 (C_9); 106.25 (C_{10}); 136.6 ($\text{C}_{1'}$); 128.8 (C_2' , C_6'); 115.66 (C_3' , C_5'); 158.35 (C_4'), 33.9 (C_d), 31.7 (C_c), 30.4-21.4 (C_b), 14.39 (C_a), 171.29 (C_e).

V.2.2. Synthèse des dérivés de la catéchine

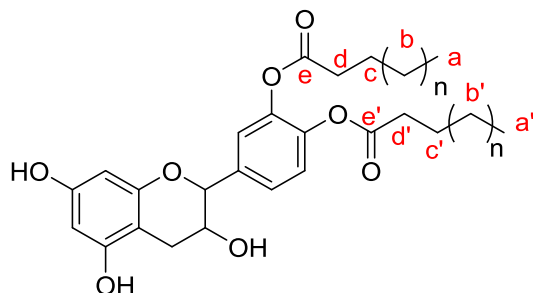
La modification consiste à réaliser un greffage sélectif de la chaîne hydrophobe sur l'une des fonctions phénoliques et/ou aliphatique.



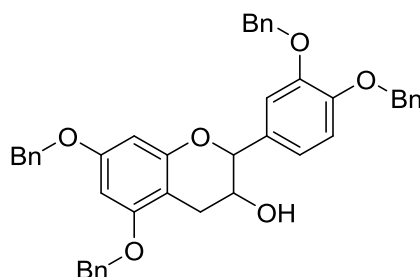
Catéchine



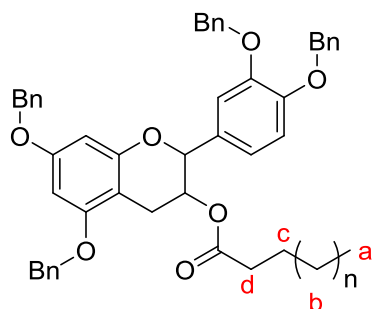
Catéchine 4'-O-monoester d'acide gras



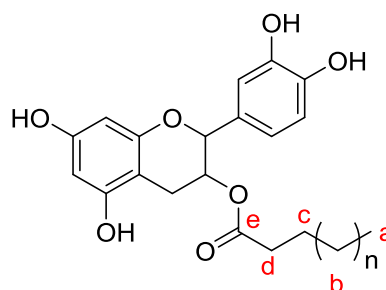
Catéchine 3', 4'-O-diester d'acide gras



Catéchine tétra-o-benzylé



Catéchine tétra-o-benzylé acylé



Catéchine 3-O-monoester d'acide gras

a) Greffage d'un acide gras sur la catéchine on position C-4'

La catéchine (1.72 mmol) est diluée dans 20 ml d'acétonitrile, puis on ajoute successivement de 1.5 eq d'acide gras (acide caprique ou acide laurique ou acide myristique) et 1.5 eq de DCCI (avec ou sans 4-DMAP). La réaction est maintenue à température ambiante 2h pour le cas de condensation de la catéchine et l'acide caprique, 4 h pour l'acide laurique et 6h pour l'acide myristique. Une fois la réaction est terminée, on fait une évaporation de l'ACN et on ajoute de l'AcOEt pour l'extraction et on lave par NaCl_{sat}, NaHCO_{3sat} et MgSO₄. Après évaporation de

solvant d'extraction, on fait une purification de produit obtenue sur colonne chromatographique (5 : 5 / AcOEt / Hex, révélateur : vanilline).

Les produits obtenus après purification sont la catéchine greffée sur l'hydroxyle on position 4' (Catéchine 4'-O-monoester d'acide gras) et la catéchine greffé sur les hydroxyles on position 4' et 7 (Catéchine 3', 4'-O-diester d'acide gras).

Catéchine :

RMN ^1H (DMSO, 400MHz): d(ppm) : 2,30 (dd, 1H, J = 8,1 Hz, J = 16,1 Hz, $\text{H}_{4\text{ax}}$) ; 2,67 (dd, 1H, J = 5,4 Hz, J = 16,1 Hz, $\text{H}_{4\text{eq}}$) ; 3,87 (td, 1H, H_3) ; 4,49 (d, 1H, J = 7,5 Hz, H_2) ; 4,92 (s, 1H, OH_3) ; 5,7 (d, 1H, J = 2,4 Hz, H_6) ; 5,9 (d, 1H, J = 2,2 Hz, H_8) ; 6,6 (dd, 1H, J = 2,1 Hz, J = 8,37 Hz, H_6') ; 6,69 (d, 1H, J = 7,6 Hz, H_5') ; 6,73 (d, 1H, J = 1,8 Hz, H_2') ; 8,84 (s, 1H, OH_3') ; 8,86 (s, 1H, OH_4') ; 8,95 (s, 1H, OH_5) ; 9,18 (s, 1H, OH_7).

RMN ^{13}C (DMSO, 400MHz): d(ppm): 80.94 (C_2); 66,26 (C_3); 28 (C_4); 156.40 (C_5); 95.05 (C_6); 156.12 (C_7) ; 93.80 (C_8) ; 155.31 (C_9) ; 99.01 (C_{10}) ; 130.54 ($\text{C}_{1'}$) ; 114.45 (C_2') ; 144.79 (C_3') ; 144.79 (C_4') ; 115.2 (C_5') ; 118.6 (C_6')

Catéchine 4'-O-monoester d'acide gras (n = 6)

RMN ^1H (DMSO, 400MHz): d(ppm) : 0.9 (t, 3H, H_a) ; 1.29 (m, 12H, H_b) ; 1.6 (q, 2H, J=7.32 Hz, H_c), 2.6 (t, 2H, J= 7.5 Hz, H_d) ; 2,55 (dd, 1H, J = 8,6 Hz, J = 15.76 Hz, $\text{H}_{4\text{ax}}$) ; 2,98 (dd, 1H, J = 5,44 Hz, J = 16,00 Hz, $\text{H}_{4\text{eq}}$) ; 3,85 (m, 1H, H_3) ; 4,56 (dd, 1H, J= 7.55 Hz et J=22.56 Hz, H_2) ; 5,00 (s, 1H, OH_3) ; 5,72 (d, 1H, J = 2,24 Hz, H_6) ; 5,91 (d, 1H, J= 2,27 Hz, H_8) ; 6,6 (m, 3H, $\text{H}_6', \text{H}_5', \text{H}_2'$) ; 8,97 (s, 1H, OH_3') ; 9,21 (s, 1H, OH_5) ; 9,61 (s, 1H, OH_7).

RMN ^{13}C (DMSO, 400MHz): d(ppm): 13.9 (C_a) ; 20.00 -35.1 ($\text{C}_b, \text{C}_4, \text{C}_c, \text{C}_d$) ; 66.3 (C_3) ; 80.64 (C_2) ; 93.8 (C_8) ; 95.34 (C_6) ; 99.02 (C_{10}) ; 115.5 (C_2') ; 125.7 (C_5') ; 122.2 (C_6') ; 130.6 ($\text{C}_{1'}$) ; 138.1 (C_3') ; 148.7 (C_4') ; 155.3 (C_5) ; 156.14 (C_9) ; 156.5 (C_7) 171.3 (C_e).

IR: 1736 Cm^{-1} (O-CO) , 2853-2923 Cm^{-1} (chain aliphatic), 3344 Cm^{-1} OH phenolic

Pf = 80-90 $^{\circ}\text{C}$

Catéchine 3', 4'-O-diester d'acide gras (n=6)

RMN ^1H (CdCl_2 , 400MHz): d(ppm) : 0.86 (t, 3H, J=6Hz, $\text{H}_{a,a'}$) ; 1.27 (m, 24H, $\text{H}_{b,b'}$) ; 1.6 (m, 4H, $\text{H}_{cc'}$), 2.54 (t, 4H, J= 7.3Hz, $\text{H}_{dd'}$) ; 2,4 (dd, 1H, J = 8,8 Hz, J = 16.18 Hz, $\text{H}_{4\text{ax}}$) ; 2,77 (dd, 1H, J =

5,6 Hz, $J = 16,18$ Hz, H_{4eq}); 3.87 (m, 1H, H_3); 4.66 (dd, 1H, $J = 7.5$ Hz et $J = 22.90$ Hz, H_2); 5.1 (s, 1H, OH_3); 5,75 (d, 1H, $J = 2,19$ Hz, H_6) ; 5,94 (d, 1H, H_8) ; 7.2 - 6.69 (m, 3H, H_6' , H_5' , H_2'); 9.01 (s, 1H, OH_5) ; 9.27 (s, 1H, OH_7).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400MHz): d(ppm): 14.4 ($C_{aa'}$); 36.4-20.6 ($C_{bb'}$, $C_{cc'}$, $C_{dd'}$, C_4); 66.9 (C_3); 80.8 (C_2); 94.3 (C_8); 96.1 (C_6); 99.6 (C_{10}); 123 ($C_{2'}$); 123.7 ($C_{5'}$); 126.1 ($C_{6'}$); 138.9 ($C_{1'}$); 142 ($C_{3'}$, $C_{4'}$); 155.5 (C_5); 156.69 (C_9); 157.09 (C_7); 171.1 ($C_{ee'}$).

Catéchine 4'-O-monoester d'acide gras (n = 8)

RMN 1H (DMSO, 400MHz): d(ppm) : 0.86 (t, 3H, H_a); 1.27 (m, 16H, H_b); 1.63 (q, 2H, $J = 7.5$ Hz, H_c), 2.54 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz, H_d); 2,37 (dd, 1H, $J = 8,4$ Hz, $J = 19$ Hz, H_{4ax}); 2,7 (dd, 1H, $J = 5,6$ Hz, $J = 17,00$ Hz, H_{4eq}); 3.84 (m, 1H, H_3); 4,56 (dd, 1H, $J = 7.67$ Hz et $J = 22.93$ Hz, H_2); 5 (s, 1H, OH_3); 5,9 (d, 1H, $J = 2,3$ Hz, H_6) ; 5,7 (d, 1H, $J = 2,3$ Hz, H_8); 6,6 (m, 3H, H_6' , H_5' , H_2'); 8.97 (s, 1H, OH_3') ; 9.22 (s, 1H, OH_5) ; 9.61 (s, 1H, OH_7).

RMN ^{13}C (DMSO, 400MHz) : d(ppm): 14.17 (C_a); 35.1- 21.4 (C_b , C_c , C_d , C_4); 66.3 (C_3); 80.6 (C_2); 93.8 (C_8); 95.4 (C_6); 98.9 (C_{10}); 115.9 ($C_{2'}$); 122.2 ($C_{5'}$); 125.5 ($C_{6'}$); 130.7 ($C_{1'}$), 141 ($C_{3'}$); 148.6 ($C_{4'}$) 155 (C_5); 156.18 (C_9); 156.5 (C_7) 171.6 (C_e).

IR: 1736 cm^{-1} (O-CO) , 2853-2922 cm^{-1} (chain aliphatic), 3365 cm^{-1} OH phenolic

Pf = 100 -110 $^{\circ}C$

Catéchine 3', 4'-O-diester d'acide gras (n=8)

RMN 1H ($CDCl_3$, 400MHz): d(ppm) : 0.85 (t, 6H, $J = 7$ Hz, $H_{aa'}$); 1.26 (m, 32H, $H_{bb'}$); 1.62 (m, 4H, $H_{cc'}$), 2.54 (t, 4H, $H_{dd'}$); 2,41 (dd, 1H, $J = 8,8$ Hz, $J = 16.21$ Hz, H_{4ax}); 2,78 (dd, 1H, $J = 5,7$ Hz, $J = 16.12$ Hz, H_{4eq}); 3.84 (m, 1H, H_3) ; 4,66 (dd, 1H, H_2); 5.14 (s, 1H, OH_3); 5,94 (d, 1H, $J = 2,11$ Hz, H_6) ; 5,74 (d, 1H, $J = 2,17$ Hz, H_8) ; 7.42-7.18 (m, 3H, H_6' , H_5' , H_2'); 9 (s, 1H, OH_5) ; 9.26 (s, 1H, OH_7).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400MHz): d(ppm): 13.9 ($C_{aa'}$); 34.9- 20.9 ($C_{bb'}$, $C_{cc'}$, $C_{dd'}$, C_4); 66.4 (C_3); 80.2 (C_2); 93.9 (C_8); 95.5 (C_6); 98.9 (C_{10}); 122.3 ($C_{2'}$); 123 ($C_{5'}$); 125.7 ($C_{6'}$); 138.4 ($C_{1'}$); 141.6 ($C_{3'}$, $C_{4'}$); 154.9 (C_5); 156.1 (C_9); 156.5 (C_7); 170.4 ($C_{ee'}$).

Catéchine 4'-O-monoester d'acide gras (n = 10)

RMN ^1H (DMSO, 400MHz): δ (ppm) : 0.86 (t, 3H, $J = 7\text{ Hz}$, H_a); 1.24 (m, 20H, H_b); 1.62 (q, 2H, $J = 7\text{ Hz}$, H_c); 2.54 (t, 2H, $J = 7.1\text{ Hz}$, H_d); 2.38 (dd, 1H, $J = 9\text{ Hz}$, $J = 17\text{ Hz}$, H_{4ax}); 2.7 (dd, 1H, $J = 5.4\text{ Hz}$, $J = 17.00\text{ Hz}$, H_{4eq}); 3.84 (m, 1H, H_3); 4.56 (m, 1H, $J = 7.5\text{ Hz}$, $J = 22.70\text{ Hz}$, H_2); 4.55 (s, 1H, OH_3); 5.9 (m, 1H, H_6); 5.7 (m, 1H, H_8); 7.18- 6.72 (m, 3H, H_6' , H_5' , H_2'); 8.97 (s, 1H, OH_3'); 9.22 (s, 1H, OH_5); 9.61 (s, 1H, OH_7).

RMN ^{13}C (DMSO, 400MHz) : δ (ppm): 14.00 (C_a); 34.2- 21.3 (C_b , C_c , C_d , C_4); 31.3 (C_c); 68.3 (C_3); 82.3 (C_2); 95.5 (C_8); 96.5 (C_6); 100 (C_{10}); 117.1 (C_2'); 119.6 (C_5'); 123.5 (C_6'); 132.3 (C_1'); 141 (C_3'); 149.6 (C_4'); 156.7 (C_5); 157.2 (C_9); 157.8 (C_7) 172.1 (C_e).

IR: 1736 Cm^{-1} (O-CO), 2852-2922 Cm^{-1} (chain aliphatic), 3367 Cm^{-1} OH phenolic

$P_f = 130-140\text{ }^\circ\text{C}$

Catéchine 3', 4'-O-diester d'acide gras (n=10)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm): 0.85 (t, 6H, $J = 6.3\text{ Hz}$, $\text{H}_{aa'}$); 1.26 (m, 40H, $\text{H}_{bb'}$); 1.62 (m, 4H, $\text{H}_{cc'}$); 2.54 (t, 4H, $\text{H}_{dd'}$); 2.4 (dd, 1H, $J = 8.9\text{ Hz}$, $J = 16.22\text{ Hz}$, H_{4ax}); 2.78 (dd, 1H, $J = 5.4\text{ Hz}$, $J = 16.22\text{ Hz}$, H_{4eq}); 3.86 (m, 1H, H_3); 4.65 (m, 1H, H_2); 5.12 (s, 1H, OH_3); 5.94 (d, 1H, H_6); 5.74 (d, 1H, H_8); 7.40- 7.17 (m, 3H, H_6' , H_5' , H_2'); 8.9 (s, 1H, OH_5); 9.25 (s, 1H, OH_7).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm): 13.9 ($\text{C}_{aa'}$); 22.3 ($\text{C}_{bb'}$, $\text{C}_{cc'}$, $\text{C}_{dd'}$, C_4); 66.4 (C_3); 80.1 (C_2); 93.8 (C_8); 95.5 (C_6); 99.1 (C_{10}); 122.3 (C_2'); 123.2 (C_5'); 125.5 (C_6'); 138.6 (C_1'); 141.3 (C_3'); 141.5 (C_4'); 154.9 (C_5); 156.1 (C_9); 156.5 (C_7); 170.4 ($\text{C}_{ee'}$).

b) Greffage d'un acide gras sur la catéchine on position C-3

Pour avoir un composé estérifié sur l'hydroxyle aliphatique de la molécule de la catéchine (position 3), il faut faire trois étapes : benzylation (protection des hydroxyles phénoliques) puis estérification et débenzylation.

✓ Synthèse de la catéchine tétra-benzylée

Le mesquitol ((2R, 3S) -2-(3,4-dihydroxyphenyl) chromane-3,5,7-triol) (1g, 3.44 mmol) est dilué dans 20 ml d'acétone. On ajoute successivement de Cs_2CO_3 (4.48g, 6 eq, 0.013 mol), TBAI (1.018g, 0.8 eq, 2.75 mmol) de du bromure de benzyle (3.52g, 6 eq, 0.02 mol) à $0\text{ }^\circ\text{C}$. Après agitation pendant 3 h à $50\text{ }^\circ\text{C}$, le mélange réactionnel est filtré et soumis à une extraction avec EtOAc. La phase organique a été lavée avec de l'eau et séchée par (MgSO_4). Une filtration, une

concentration et une Chromatographie sur colonne de gel de silice (hexane / EtOAc, 8/2) ont été réalisés pour donner la catéchine tétra-benzylée.

✓ Estérification de la catéchine tétra- benzylés

Dans une solution de (catéchine tétra-benzylée) ((2R,3S) -5,7-bis(benzyloxy)-2-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl) chroman-3-ol) (500 mg, 0.76 mmol) dilué dans le DCM (15 ml), on a ajouté Et₃N (233 mg, 3 éq, 2.3 mmol), DMAP (93 mg, 1 éq, 0.76 mmol) et des chlorures d'acides gras (Chlorure de décanoyle ou Chlorure de dodécanoyle, 1,5 éq) à 0 ° C. Après agitation pendant 30 min à température ambiante, le mélange réactionnel a été désactivé avec de l'eau et soumis à une extraction avec DCM. La phase organique a été lavée NaCl_{sat} et séchée par MgSO₄. Une filtration, une concentration et une Chromatographie sur colonne de gel de silice (hexane / EtOAc, 9/1).

✓ Débenzylation de la catéchine tétra-benzylé estérifié

Une solution d'un ester benzylé (500 mg) est dilué dans 40 ml d'EtOH, puis hydrogénée sur du Pd(OH)₂/C à 20% (0.6 éq) pendant 12 h à température ambiante. Une filtration par la celite et la concentration et Chromatographie sur colonne (Hex/AcOEt, 7/3) pour donner une acyl-catéchine débenzylé.

Catéchine tétra-O-benzylé

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : d(ppm): 7.42–7.00 (20H, m, H_{Ar}), 6.93 (1H, d, H_{2'}), 6.85 (2H, m, H_{5'} et H_{6'}), 6.18 (1H, d, J=2.28 Hz, H₆), 6.12 (1H, d, J=2.23Hz, H₈), 5.15–5.00 (4H, m, OCH₂Ph), 4.99-4.76 (4H, m, OCH₂Ph), 4.57 (1H, s, OH₃), 3.97 (1H, d, J=5.42 Hz, H₂), 3.89 (1H, q, H₃), 3.02 (1H, dd, J=4.9, 15.99 Hz, H_{4eq}), 2.55 (1H, dd, J=8.9, 16.3 Hz, H_{4ax}).

RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃) : d(ppm) : 81.64 (C2); 68,12 (C3); 27.62 (C4); 158.92 (C5); 93.93 (C6); 155.36 (C7) ; 94.44 (C8) ; 157.83 (C9) ; 102.29 (C10) ; 130.9 (C1') ; 113.92 (C2') ; 149.11 (C3') ; 149.40 (C4') ; 115.08 (C5') ; 120.54 (C6'), 136.97 (Cq.arm).

Catéchine tétra-O-benzylé acylé (n = 6)

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : d(ppm): 7.39–7.00 (20H, m, H_{Ar}), 6.88 (1H, d, H_{2'}), 6.76 (2H, m, H_{5'} et H_{6'}), 6.13 (1H, d, H₆), 6.13 (1H, d, H₈), 5.00–4.9 (4H, m, OCH₂Ph), 4.99-4.78 (4H, m, OCH₂Ph), 5.15 (1H, d, J=5.42 Hz, H₂), 5.21 (1H, q, H₃), 2.78 (1H, dd, J=5.25, 11.00Hz, H_{4eq}), 2.61 (1H, dd, J=6.8, 16.55 Hz, H_{4ax}), 2.02 (2H, t, H_d), 1.32 (2H, m, H_c), 1.12 (12H, m, H_b), 0.74 (t, 3H, H_a).

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3) : d(ppm): 78.4 (C2); 68,8 (C3); 159.10 (C5); 93.81 (C6); 154.99 (C7) ; 94.53 (C8) ; 157.78 (C9) ; 101.59 (C10) ; 131.29 (C1') ; 113.49 (C2') ; 148.99 (C3', C4') ; 114.83 (C5') ; 120.02 (C6'), 127.90 (Cq.arm), 35.95 (C_d), 25.48 (C_c), 35.4-21.6 (C_b, C₄), 14.30 (C_a), 173.2 (CO)

Catéchine 3-O-monester d'acide gras (n= 6)

RMN ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : d(ppm): 6.66 (1H, s, H_{2'}), 6.8 (2H, m, H_{5'} et H_{6'}), 6.18 (1H, d, J=2.26 Hz, H₈,), 6.15 (1H, d, J=2.26 Hz, H₆), 5.10 (q, 1H, J = 6.7 Hz et J = 11.90 Hz, H₃) ; 4,82 (d, 1H, J = 6.61 Hz, H₂), 2.69 (1H, dd, J=5.44, 16.63 Hz, H_{4eq}), 2.50 (1H, dd, J=6.65, 16.33 Hz, H_{4ax}), 2.06 (2H, t, H_d), 1.33 (2H, q, J= 7.55 ; 14.55 Hz, H_c), 1.13 (12H, m, H_b), 0.74 (t, 3H, J= 6.7 Hz, H_a).

RMN ^{13}C (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : d(ppm): 77.98 (C2); 69,06 (C3); 155.43 (C5); 94.56 (C6); 157.22 (C7) ; 95.04 (C8) ; 156.27 (C9) ; 98.34 (C10) ; 130.34 (C1') ; 113.66 (C2') ; 144.94 (C3', C4') ; 114.92 (C5') ; 118.28 (C6'), 33.90 (C_d), 24.76 (C_c), 32.9-21.5 (C_b, C₄), 13.6 (C_a), 172.12 (CO).

Catéchine tétra-O-benzylé acylé (n = 8)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) : d(ppm): 7.39–7.10 (20H, m, H_{Ar}), 6.89 (1H, s, H_{2'}), 6.81 (2H, m, H_{5'} et H_{6'}), 6.17 (2H, m, H₆, H₈), 5.09–4.99 (4H, m, OCH₂Ph), 4.98-4.84 (4H, m, OCH₂Ph), 5.15 (1H, d, J=5.56 Hz, H₂), 5.24 (1H, q, H₃), 2.80 (1H, dd, J=5.4, 12.29 Hz, H_{4eq}), 2.64 (1H, dd, J=6.45, 16.69 Hz, H_{4ax}), 2.0.8 (2H, t, H_d), 1.36 (2H, m, H_c), 1.14 (16H, m, H_b), 0.79 (t, 3H, J= 6.45 Hz, H_a).

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl_3) : d(ppm): 78.19 (C2); 68,71 (C3); 158.8 (C5); 93.77 (C6); 155.58 (C7) ; 94.39 (C8) ; 157.7 (C9) ; 101.56 (C10) ; 131.23 (C1') ; 113.52 (C2') ; 148.7 (C3', C4') ; 114.76 (C5') ; 119.89 (C6'), 128.04 (Cq.arm), 137.16 (C(CH₂)) 35.26 (C_d), 24.79 (C₄), 23.99 (C_c), 33.3-21.3 (C_b), 14.07 (C_a), 173.02 (CO).

Catéchine 3-O-monester d'acide gras (n= 8)

RMN ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : d(ppm): 6.82 (3H, m, H_{2'}, H_{5'} et H_{6'}), 6.08 (1H, d, H₈), 5.97 (1H, d, H₆), 5.10 (q, 1H, J= 6.4 et 12.4 Hz, H₃) ; 4,97 (d, 1H, J = 6.33 Hz, H₂), 2.84 (1H, dd, J=5.18 et 16.34 Hz, H_{4eq}), 2.66 (1H, dd, J=6.77 et 16.54 Hz, H_{4ax}), 2.12 (2H, t, J= 7.6 Hz, H_d), 1.48 (2H, q, J= 7.42 et 14.43 Hz, H_c), 1.29 (12H, m, H_b), 0.89 (t, 3H, J= 6.01 Hz, H_a).

RMN ^{13}C (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) : δ (ppm): 78.01 (C2); 69,063(C3); 155.38 (C5); 94.69 (C6); 157.05 (C7) ; 95.59 (C8); 156.28 (C9) ; 98.41 (C10); 130.23 (C1'); 113.42 (C2') ; 144.86 (C3', C4') ; 114.96 (C5') ; 118.43 (C6'), 33.87 (C_d), 22.45 (C_4), 33.1-23.5 (C_b , C_c), 13.6 (C_a), 172.06 (CO).

V.2.3. Synthèse des dérivés de mesquitol

Avant de commencer la synthèse des dérivés de mesquitol, il faut extraire le mesquitol à partir de sciure de *Prosopis juliflora*.

Pour avoir les dérivés de mesquitol, on a suivi la même démarche que celle de la catéchine estérifiée sur l'hydroxyle aliphatique : benzylation (protection des hydroxyles phénoliques) puis estérification et débenzylation.

✓ Extraction de mesquitol

L'extraction est faite sur trois reprises : une quantité de produit (sciure de *Prosopis juliflora*) est introduite dans un montage de Soxhlet de 1L. L'extraction est faite par l'DCM que l'on porte à reflux. Après 2 heures on change le solvant par l'acétone, l'extraction est maintenue à reflux pendant 6 heures. Après avoir un liquide a une couleur brun foncé on évapore le solvant et le produit obtenu subi un lavage par l'éther diéthylique dans un verre fritté contenant de silice, ensuite on fait une évaporation et on récupère une poudre de couleur jaune.

✓ Synthèse de de mesquitol tétra-benzylée

Le mesquitol tétra-benzylé (1g, 3.44 mmol) est dilué dans 20 ml d'acétone. On ajoute successivement de Cs_2CO_3 (4.48g, 6 eq, 0.013 mol), TBAI (1.018g, 0.8 eq, 2.75 mmol) de du bromure de benzyle (3.52g, 6 eq, 0,02 mol) à 0 ° C. Après agitation pendant 12 h à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré et soumis à une extraction avec EtOAc. La phase organique a été lavée avec de l'eau et séchée par (MgSO_4). Une filtration, une concentration et une Chromatographie sur colonne de gel de silice (hexane / EtOAc, 8/2) ont été réalisés pour donner le mesquitol tétra-benzylé.

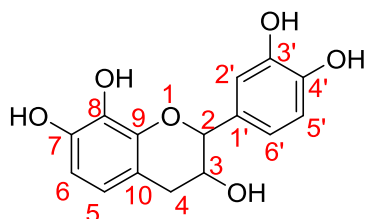
✓ Estérification mesquitol tétra- benzylés

1,5 éq d'acides gras (acide caprique ou acide laurique ou acide myristique) dilué dans le DCM (20 ml), le DCCI (412.18 mg, 1.3 eq, 2 mmol est ajouté à 0 ° C. après 20 min on ajoute successivement la catéchine tétra-benzylé (1g, 1.53 mmol) et 4-DMAP (93 mg, 0.5 eq, 0.76 mmol). Après agitation pendant 6 heures à température ambiante, le mélange réactionnel a été désactivé avec de l'eau et

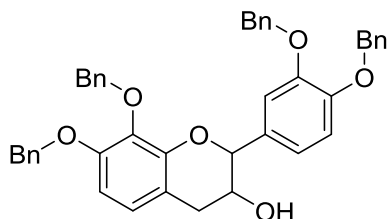
soumis à une extraction avec le DCM. La phase organique a été lavée NaCl_{sat} et séchée par MgSO_4 . Une filtration, une concentration et une purification par chromatographie sur colonne de gel de silice (hexane / EtOAc, 9/1).

✓ Débenzylation de mesquitol tétra-benzylé estérifié

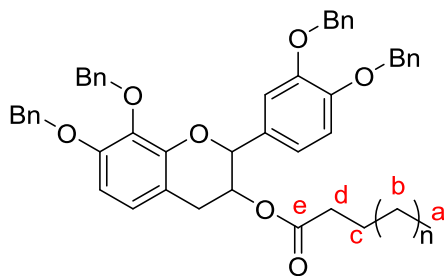
Le mesquitol tétra-benzylé estérifié (500 mg) est dilué dans 40 ml d'EtOH, puis hydrogénée sur du $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ à 20% (0.6 eq) pendant 3 h à température ambiante. Une filtration par la celite, concentration et purification par chromatographie sur colonne (Hex/AcOEt, 8/2) pour donner une mesquitol acylé débenzylé.



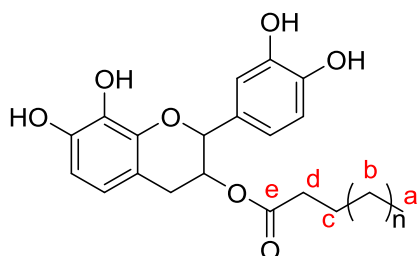
Mesquitol



Mesquitol tétra-o-benzylé



**Mesquitol tétra-o-benzylé
acylé**



**Mesquitol 3-O-monester
d'acide gras**

Mesquitol

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 400MHz): δ (ppm) : 2,77 (dd, 1H, $J = 5.22$ Hz, $J = 15.8$ Hz, H_{4ax}); 2,59 (dd, 1H, $J = 8.42$ Hz, $J = 15.64$ Hz, H_{4eq}) ; 3,88 (dt, 1H, $J = 8.18$ Hz, H_3) ; 4.48 (d, 1H, $J = 7.52$ Hz, H_2) ; 3.82 (s, 1H, OH_3); 6.27 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, H_6 et H_8) ; 6,27(m, 3H, H_6' , H_5' et H_2') ; 7.73 (s, 1H, OH_3') ; 7.79 (s, 1H, OH_4') ; 7.07 (s, 1H, OH_8) ; 7.41 (s, 1H, OH_7).

RMN ^{13}C ((CD_3) $_2\text{CO}$, 400MHz): δ (ppm): 82.11 (C_2); 67.59 (C_3); 32.84 (C_4); 119.29 (C_5); 108.05 (C_6); 144.96 (C_7) ; 132.59 (C_8) ; 142.62 (C_9) ; 114.83 (C_{10}) ; 131.04 ($\text{C}_{1'}$) ; 112.05 ($\text{C}_{2'}$) ; 144.81 ($\text{C}_{3'}$) ; 144.00 ($\text{C}_{4'}$) ; 114.34 ($\text{C}_{5'}$) ; 119.02 ($\text{C}_{6'}$)

Mesquitol tétra-o-benzylé

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm) : 2,88 (dd, 1H, $J = 5.29$ Hz, $J = 15.87$ Hz, H_{4ax}); 2,71 (dd, 1H, $J = 8.8$ Hz, $J = 15.87$ Hz, H_{4eq}) ; 3,85 (td, 1H, $J = 8.05$ Hz, H_3) ; 4.59 (d, 1H, $J = 7.91$ Hz, H_2) ; 5.06 (s, 1H, OH_3); 5.04 (m, 8H, OCH_2Ph); 6.48 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz, H_6); 6.65 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz, H_5) ; 6,83(m, 2H, H_5' et H_2'); 6,93(d, 1H, H_6'), 7.21 (m, 20H, H_{Ar}).

RMN ^{13}C ((CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm): 81.65 (C_2); 68.14 (C_3); 32.26 (C_4); 124.07 (C_5); 107.82 (C_6); 149.02 (C_7); 137.86 (C_8); 149.19 (C_9); 114.99 (C_{10}); 131.14 ($\text{C}_{1'}$) ; 113.78 ($\text{C}_{2'}$); 151.37 ($\text{C}_{3'}$); 148.17 ($\text{C}_{4'}$); 114.48 ($\text{C}_{5'}$); 120.34 ($\text{C}_{6'}$); 128.01 (C_{Ar}); 71.02 (C_{Ph}).

Mesquitol tétra-o-benzylé acylé (n = 6)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm) : 2,80 (dd, 1H, $J = 4.78$ Hz, $J = 16.48$ Hz, H_{4ax}); 2,66 (dd, 1H, $J = 6.19$ Hz, $J = 16.26$ Hz, H_{4eq}) ; 5.17 (td, 1H, $J = 8.89$ Hz, H_3); 5.03 (m, 8H, OCH_2Ph); 6.48 (d, 1H, $J = 8.54$ Hz, H_6); 6.58 (d, 1H, $J = 8.54$ Hz, H_5) ; 6,84(m, 3H, H_5' , H_2' , H_6'); 7.25 (m, 20H, H_{Ar}), 2.34 (t, 2H, H_d), 1.72 (q, 2H, H_c), 1.19 (m, 12H, H_b), 0.8 (t, 3H, H_a).

RMN ^{13}C ((CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm): 78.17 (C_2); 69.07 (C_3); 32.26 (C_4); 123.78 (C_5); 107.41 (C_6); 147.72(C_7 , $\text{C}_{4'}$); 137.05(C_8); 148.83 (C_9); 114.79 (C_{10}); 131.38 ($\text{C}_{1'}$); 113.14 ($\text{C}_{2'}$); 151.48 ($\text{C}_{3'}$); 113.58 ($\text{C}_{5'}$); 119.63 ($\text{C}_{6'}$); 127.75 (C_{Ar}); 71.31 (C_{Ph}), 35.59- 21.89 (C_b , C_d , C_c C_4); 173.14 (C_e).

Mesquitol 3-O-monester d'acide gras (n = 6)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz): δ (ppm) : 2,94 (dd, 1H, $J = 4.97$ Hz, $J = 16.22$ Hz, H_{4ax}); 2,79 (dd, 1H, $J = 6.86$ Hz, $J = 16.06$ Hz, H_{4eq}) ; 5.26 (dt, 1H, $J = 6.68$ Hz et $J = 1.66$ Hz, H_3); 5.04 (d, 1H, $J = 6.42$ Hz, H_2); 6.44 (m, 2H, H_6 , H_5) ; 6,79(m, 3H, H_5' , H_2' , H_6'); 7.78 (m, 4H, OH_{Ar}), 2.19 (td, 2H,

$J = 2.8$ Hz et $J = 7.42$ Hz, H_d), 1.46 (q, 2H, $J = 7.18$ Hz H_c), 1.29 (m, 12H, H_b), 0.89 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz, H_a).

RMN ^{13}C ((CDCl₃, 400MHz): d(ppm): 78.35 (C_2); 69.11 (C_3); 31.70 (C_4); 123.78 (C_5); 108.44 (C_6); 144.32 (C_4'); 133.67 (C_8); 142.16(C_9); 114.97 (C_{10}); 129.93 ($C_{1'}$); 108.44 ($C_{2'}$); 144.94 ($C_{3'}$); 118.97 ($C_{5'}$); 118.36 ($C_{6'}$); 145.11 (C_7); 34.27- 21.13 (C_b , C_d , C_c , C_4); 172.05 (C_e), 13.48 (C_a).

Catéchine tétra-O-benzylé acylé (n = 8)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl₃) : d(ppm): 7.40–7.10 (20H, m, H_{Ar}), 6.89 (1H, d, $H_{2'}$), 6.79 (2H, m, $H_{5'}$ et $H_{6'}$), 6.58 (1H, d, $J = 8.48$ Hz, H_5), 6.48 (1H, d, $J = 8.48$ Hz, H_6), 5.03 (8H, m, O(CH₂)₄Ph), 4.99 (1H, d, H_2), 5.21 (1H, dt, H_3), 2.80 (1H, dd, $J = 4.66$, 16.50 Hz, H_{4eq}), 2.66 (1H, dd, $J = 6.14$, 16.24 Hz, H_{4ax}), 2.09 (2H, td, $J = 2.36$, $J = 7.54$ Hz, H_d), 1.4 (2H, q, $J = 6.76$ Hz, H_c), 1.15 (16H, m, H_b), 0.74 (t, 3H, $J = 7.01$ Hz, H_a).

RMN ^{13}C (400 MHz, CDCl₃): d(ppm): 78.14 (C_2); 69,04 (C_3); 71.24 (C_{Ph}); 123.77 (C_5); 107.42 (C_6); 148.46 (C_7 , C_9); 137.85 (C_8); 114.79 (C_{10}); 131.47 ($C_{1'}$); 113.45 ($C_{2'}$); 151.46 ($C_{3'}$); 147.71(C_4'); 113.46 ($C_{5'}$); 119.58 ($C_{6'}$); 127.96 (C_{Ar}); 34.35 (C_d); 35.4-21.6 (C_4); 14.13 (C_a); 173.2 (CO); 30.7-21.8 (C_b , C_c), 137.22 (C(CH₂)₄).

Mesquitol 3-O-monester d'acide gras (n = 8)

RMN ^1H (CDCl₃, 400MHz): d(ppm) : 2,94 (dd, 1H, $J = 4.94$ Hz, $J = 16.11$ Hz, H_{4ax}); 2,79 (dd, 1H, $J = 6.83$ Hz, $J = 16.11$ Hz, H_{4eq}) ; 5.27 (dt, 1H, $J = 4.95$ Hz, H_3); 5.04 (d, 1H, $J = 6.42$ Hz, H_2); 6.44 (m, 2H, H_6 , H_5) ; 6,82 (m, 3H, $H_{5'}$, $H_{2'}$, $H_{6'}$); 2.19 (td, 2H, $J = 2.68$ Hz et $J = 7.46$ Hz, H_d), 1.46 (q, 2H, $J = 7.38$ Hz, H_c), 1.29 (m, 16H, H_b), 0.89 (t, 3H, $J = 7.00$ Hz, H_a).

RMN ^{13}C ((CDCl₃, 400MHz): d(ppm): 78.14 (C_2); 68.97 (C_3); 31.63 (C_4); 118.99 (C_5); 108.39 (C_6); 144.32 (C_4'); 132.65 (C_8); 142.16 (C_9); 110.81 (C_{10}); 129.91 ($C_{1'}$); 113.58 ($C_{2'}$); 144.93 ($C_{3'}$); 114.96 ($C_{5'}$); 118.38 ($C_{6'}$); 145.11 (C_7); 34.27- 21.13 (C_b , C_d , C_c , C_4); 172.05 (C_a), 13.31 (C_a), 172.18 (Ce).

Catéchine tétra-O-benzylé acylé (n = 10)

RMN ^1H (400 MHz, CDCl₃) :d(ppm): 7.44–7.09 (20H, m, H_{Ar}), 6.89 (1H, d, $H_{2'}$), 6.78 (2H, m, $H_{5'}$ et $H_{6'}$), 6.58 (1H, d, $J = 8.50$ Hz, H_5), 6.47 (1H, d, $J = 8.54$ Hz, H_6), 5.03 (8H, m, O(CH₂)₄Ph), 4.99 (1H, d, H_2), 5.17 (1H, dt, H_3), 2.80 (1H, dd, $J = 4.64$, 16.31 Hz, H_{4eq}), 2.65 (1H, dd, $J = 6.18$,

16.31 Hz, H_{4ax}), 2.01 (2H, td, $J = 2.32$, $J = 7.58$ Hz, H_d), 1.4 (2H, q, $J = 7.02$ Hz, H_c), 1.16 (10H, m, H_b), 0.74 (t, 3H, $J = 7.01$ Hz, H_a).

RMN ^{13}C (400 MHz, $CDCl_3$): d(ppm): 78.14 (C_2); 68.97 (C_3); 71.39 (C_{Ph}); 123.78 (C_5); 107.37 (C_6); 148.46 (C_7 , C_4'); 137.85 (C_8); 113.44 (C_{10}); 131.38 ($C_{1'}$); 113.06 ($C_{2'}$); 151.61 ($C_{3'}$); 147.63 (C_9); 114.79 ($C_{5'}$); 119.63 ($C_{6'}$); 136.96 (C_{Ar}); 34.37 (C_d); 31.99 (C_4); 14.00 (C_a); 173.22 (C_e); 31.28-21.99 (C_b , C_c), 137.85 ($C(CH_2)_4$).

Mesquitol 3-O-monester d'acide gras (n = 10)

RMN 1H ($CDCl_3$, 400MHz): d(ppm) : 2,95 (dd, 1H, $J = 5.00$ Hz, $J = 16.16$ Hz, H_{4ax}); 2,79 (dd, 1H, $J = 6.78$ Hz, $J = 16.03$ Hz, H_{4eq}) ; 5,27 (dt, 1H, $J = 4.96$ Hz, H_3); 5,04 (d, 1H, $J = 6.38$ Hz, H_2); 6,44 (m, 2H, H_6 , H_5) ; 6,84 (m, 3H, H_5' , H_2' , H_6'); 2,19 (td, 2H, $J = 2.64$ Hz et $J = 7.46$ Hz, H_d), 1,46 (q, 2H, $J = 7.46$ Hz, H_c), 1,30 (m, 20H, H_b), 0,89 (t, 3H, $J = 6.90$ Hz, H_a).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 400MHz): d(ppm): 78.14 (C_2); 69.15 (C_3); 31.18 (C_4); 119.01 (C_5); 108.56 (C_6); 144.30 (C_4'); 132.77 (C_8); 142.28 (C_9); 110.98 (C_{10}); 130.00 ($C_{1'}$); 113.50 ($C_{2'}$); 144.95 ($C_{3'}$); 114.96 ($C_{5'}$); 118.39 ($C_{6'}$); 145.12 (C_7); 30.61- 21.54 (C_b , C_c); 33.88 (C_d), 13.65 (C_a), 172.01 (C_e).

V.3. Matériau bois

Les différentes techniques et méthodes utilisées ici dérivent de celles décrites dans la norme européenne EN-113

V.3.1. Matériels

a) Matériel biologique et milieu de culture

Dans ce travail le bois qu'on va le traiter est le hêtre *Fagus sylvatica*, ce bois est connu par ça faible résistance aux champignons et au lessivage. Les échantillons du bois sont préparés sous forme des éprouvettes de dimension 2.5 x 1.5 x 1.5 cm. Ces derniers sont mis en contact avec le champignon de pourriture blanche (*Coriolus versicolor*), ce dernier s'attaque à la lignine et aux polysaccharides et provoque la dégradation du bois. Ces champignons s'épanouissent rapidement sur un milieu nutritif Malt-Agar. La préparation de ce milieu passe par plusieurs étapes, c'est un milieu gélosé obtenu par addition de 30g d'agar et 40g de malt dans 1L d'eau distillée. Ce mélange est ajusté à un pH=4.8 puis chauffer jusqu'à homogénéisation à 100°C. À l'aide d'un autoclave (Figure 48.a) on fait une stérilisation de la solution à une température de 120°C pendant 25 min. après refroidissement, le milieu gélosé est mis sous là-haut préalablement nettoyer avec l'éthanol

est coulé dans des boîtes de pétri de 8.5 cm de diamètre en petite quantité de 20 ml, à proximité d'une flamme.

b) Autres matériels

Il y a d'autre matériel pour réaliser ses expériences :

- Un dessiccateur relié à une pompe à vide pour effectuer l'imprégnation des éprouvettes par les produits testés.
- Une étuve Memmert UM500 chauffant à 103°C.
- Une enceinte d'essai obscure WTB Binder, réglée à 22°C et 70% d'humidité relative.
- Agitateur vibrant pour le teste de lessivage

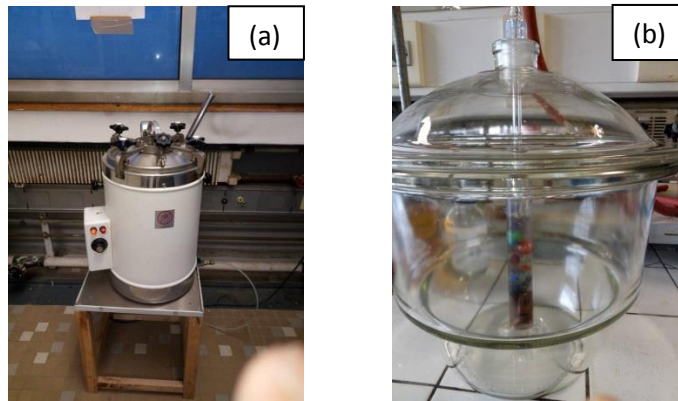


Figure 48 : Un autoclave (a), Dessiccateur (b)

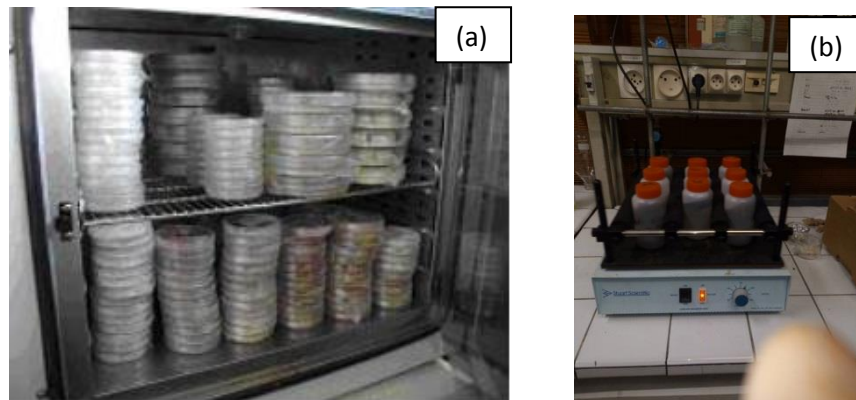


Figure 49: Enceinte d'essai obscure (a), Agitateur vibrant (b)

V.3.2. Méthodes

a) Méthode d'imprégnation

Les éprouvettes du bois sont séchées à l'étuve à 103 ° C pendant 48 heures puis on prend la masse (m_0). Elles sont ensuite immergées dans une solution éthanoïque contenant la concentration de produit. L'imprégnation est effectuée sous vide de 90-110 mbar pendant une heure dans le dessiccateur (*Figure 48.b*). Ensuite, tous les échantillons sont séchés à l'étuve à 103 ° C pendant 24 heures jusqu'à ce que leur masse soit stable.

Après avoir passé leur condition de durcissement, tous les échantillons de bois sont pesés (m_1) et leur processus d'imprégnation successif est calculé par le gain en pourcentage en masse (WPG) suivant cette équation :

$$WPG(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100$$

Où :

WPG = pourcentage de gain en masse après imprégnation

m_0 = masse initial séché à l'étuve avant l'imprégnation

m_1 = masse séché à l'étuve après imprégnation

b) Méthode de lessivage

Le processus de lessivage est évalué en suivant la procédure adaptée de la norme européenne ENV 1250-2 (1994). Huit éprouvettes de bois provenant de chaque méthode de traitement sont immergées dans 80 ml d'eau distillée et soumis à six périodes de lessivage de durée croissante sous agitation continue à 20 ° C dans un agitateur vibrant (*Figure 49.b*). Dans la première période, les éprouvettes sont secouées pendant 1, 2 et 4 heures, et à chaque période, l'eau est remplacée. Ensuite, les éprouvettes sont retirées et conservés sans eau pendant 16 heures. Le processus de lessivage est ensuite poursuivi aux périodes suivantes pendant 8, 16 et 48 heures. Une fois toutes les périodes de lessivage sont terminées, tous les éprouvettes sont séchés à l'étuve à 103 ° C pendant environ 24 heures et leur masse est mesurée (m_2). Le pourcentage de gain en masse après lessivage (WPAL) est calculé selon cette équation:

$$WPAL(\%) = \frac{m_2 - m_0}{m_0} \times 100$$

Où :

WPAL = pourcentage de gain en masse après lessivage

m_0 = masse initial séché à l'étuve avant l'imprégnation

m_2 = poids séché à l'étuve après lessivage

c) Exposition des éprouvettes aux champignons

Avant de mettre les éprouvettes de bois non traités et traités en exposition au champignon de la pourriture blanche (*Coriolus versicolor*). Ce dernier est inoculé sur le milieu de culture stérile dans une boîte de Pétri et cultivé dans un incubateur à $22 \pm 2\%$ de température et $70 \pm 5\%$ d'humidité relative pendant environ 15 jours jusqu'à pénétration du mycélium dans la boîte de culture. Après que le champignon ait colonisé la totalité de la surface du milieu gélosé. Tous les éprouvettes de bois comprenant non traité comme témoin, les éprouvettes de bois avant et après le lessivage sont placés dans une boîte de Pétri et incubé pendant 12 semaines dans enceinte d'essai obscure (Figure 49.a). Après cette période, les mycéliums sont retirés de l'éprouvette de bois, puis séchés à l'étuve à 103°C pendant 24 heures et pesés (m_3). La perte en masse est mesurée selon l'équation suivante :

$$WL(\%) = \frac{m_0 - m_3}{m_0} \times 100$$

Où :

WL = pourcentage de perte en masse

m_0 = masse sec initial du bois.

m_3 = masse de bois séché après exposition au champignon

V.4. Matériau métallique

V.4.1 Matériels utilisés

1- Cellule électrochimique (électrode de référence, de platine et de travail).

Les essais électrochimiques sont effectués dans une cellule électrochimique classique de volume 100 cm^3 pour les mesures stationnaires et pour la spectroscopie d'impédance électrochimique à une température ambiante. La cellule électrochimique est reliée à montage conventionnel de trois électrodes :

- L'électrode de travail est à base de l'acier ordinaire. Sa composition est présentée sur le tableau suivant : C : 0,32-0,39%, Mn : 0,5-0,8%, S: <0,035%, P: <0,035%, Si: max. 0,4% m. La surface d'étude exposée est $2,5 \text{ cm}^2$. Avant chaque manipulation, l'échantillon a été abrasé à l'aide du papier abrasif jusqu'à 1200 grit, puis rincé avec de l'eau distillée.

- Une grille de platine est utilisée comme électrode auxiliaire et placée face à l'électrode de travail.
- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/KCl (ECS).

Le montage est relié à un Potentiostat Versastat4 piloté par le logiciel Versastudio.

2- Réactifs (présenter les molécules, les concentrations utilisées et l'électrolyte corrosif).

Les solutions corrosives sont préparées à partir de l'acide chlorhydrique (37%), l'eau distillée et l'éthanol absolu. Pour des raisons de solubilité des molécules inhibitrices (*Figure 50*), chaque solution comporte 50% eau / 50% éthanol en volume et le pH est ajusté à une valeur de 1 par ajout de HCl. La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs est de 10⁻³ M à 10⁻² M.

Catéchine, mesquitol sont les molécules pures tester à différent concentration. Leurs dérivés respectivement catéchine-C10 et mesquitol-C10 sont testées à la même concentration.

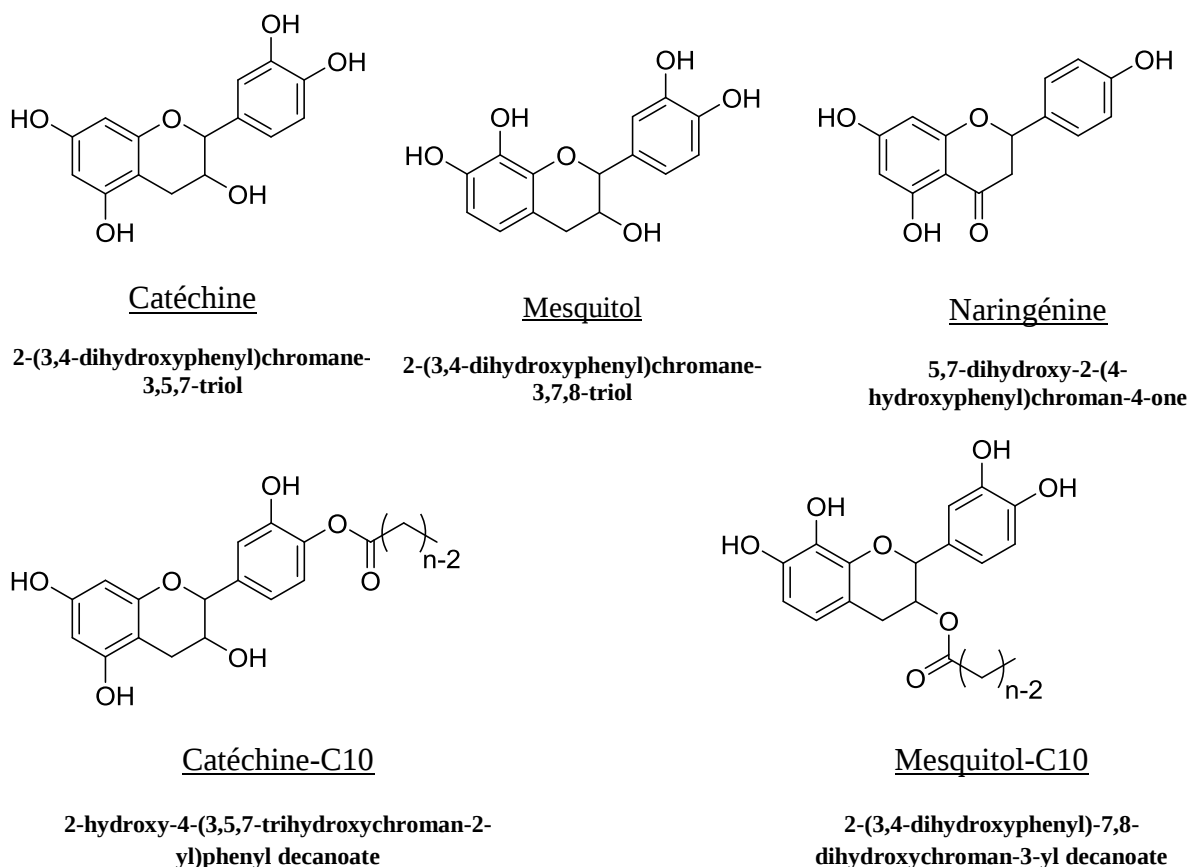


Figure 50 : Structures des molécules inhibitrices testées

V.4.2. Mesure du potentiel de circuit ouvert

La mesure de potentiel de circuit ouvert (E_{ocp}) dans la solution corrosive est effectuée pendant 20 heures.

V.4.3. Polarisation potentiodynamique

Après 20 heures d'immersion dans le milieu corrosif, les courbes de polarisation anodique et cathodique sont enregistrées indépendamment avec une vitesse de balayage de 0.166 mVs⁻¹, de 20 mV à -1000 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert dans le sens cathodique, et de -20 mV à 800 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert dans le sens anodique.

V.4.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La mesure des spectres d'impédance électrochimique est effectuée tous les 2 heures pendant une durée de 20 heures, avec une amplitude de 10 mV autour du potentiel du circuit ouvert (E_{ocp}) maintenu à sa valeur initiale lors de l'acquisition sur toute la gamme de fréquence (de 100 kHz à 0.01Hz). Les données d'impédance sont analysées avec le logiciel ZSimpWin3.21.

Tous les spectres peuvent être bien décrits en utilisant une constante temporelle (R_{ct} , CPE) et peuvent être équipés du circuit équivalent représenté dans *Figure 51*.

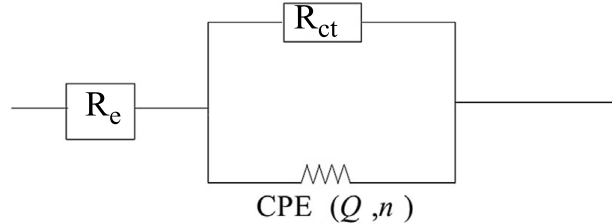


Figure 51: Circuits équivalents utilisés pour ajuster les données du spectre d'impédance.

Où CPE est l'élément de phase constante, R_e est la résistance électrolytique, R_{ct} la résistance de transfert de charge, n est la densité de charge et Q est la capacité.

L'efficacité d'inhibition $\eta(\%)$ est calculée en utilisant la relation (1) [210]:

$$\eta(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (1)$$

Où R_{ct}^0 est la résistance de transfert de charge calculée sans inhibiteur dans le milieu corrosif.

Dans ce cas, la capacité effective C_{eff} peut être calculée par la relation (2) [211]:

$$C_{eff} = \left[Q \times \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{n-1} \right]^{1/n} \quad (2)$$

V.4.5 Analyse de surface

L'étude de la modification des surfaces d'acier dans le milieu corrosif est également réalisée après immersion pendant 4 jours en milieu corrosif par observation en microscopie électronique balayage (FEG-SEM Hitachi S4800). Les échantillons d'acier de dimension 1 cm de longueur et 1 cm de largeur ont été polis jusqu'à obtention d'une surface de type miroir, en utilisant des papiers abrasif (400, 600, 1200, et 2400), puis une finition à la pâte de diamant (0,1 μm).

Les morphologies résultantes après immersion sont observées en utilisant l'imagerie des électrons secondaires avec une tension d'accélération du faisceau incident fixée à 1 kV afin d'être sensible à la morphologie de l'extrême surface.

V.5. Mesure de pouvoir antioxydant

V.5.1. Inhibition de l'oxydation induite du linoléate de méthyle

La mesure de l'activité antioxydant est mesurée par la capacité d'une substance à inhiber l'oxydation d'un composé choisi comme référence. Linoléate de Méthyl (LH) est choisi pour cette étude, c'est un composé très sensible à l'oxygène sous l'effet de la présence d'un atome d'hydrogène (en C11) en position α par rapport aux doubles liaisons. L'accélération de l'oxydation est accompagnée en augmentant la température et l'ajout d'un amorceur radicalaire l'azobis-isobutyronitrile (AIBN). Le schéma de la cinétique de la réaction est décrit comme selon la *Figure 52* suivant :

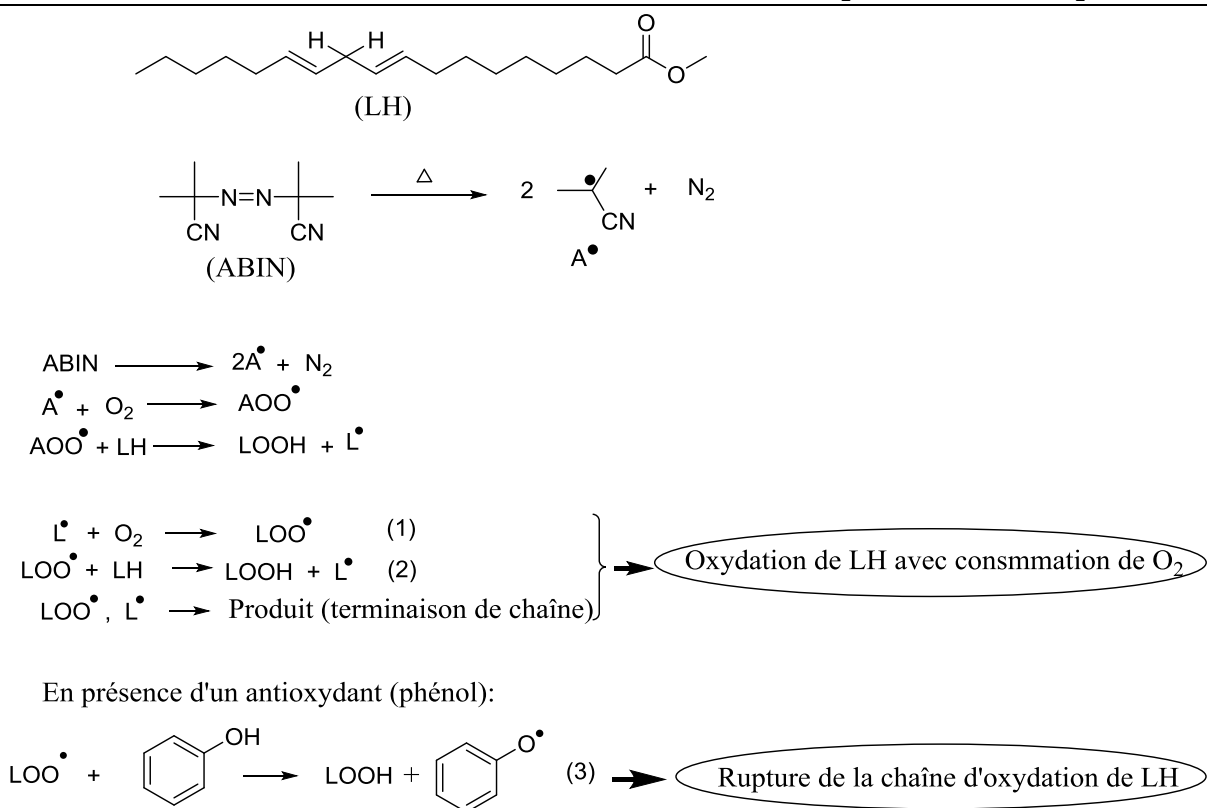


Figure 52 : inhibition de l'oxydation de linoléate de méthyl par l'action des substances antioxydantes

La consommation de dioxygène augmente avec les nombres des radicaux libre former, c'est pour cela la présence d'un antioxydant (3) se trouve en compétition avec le processus d'oxydation (2).

a) Dispositif expérimental

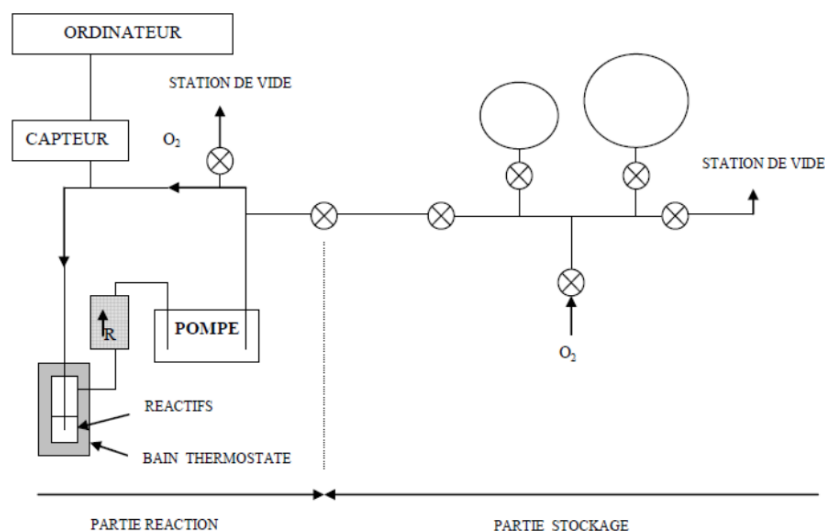


Figure 53 : Montage du suivi de l'inhibition de l'oxydation de LH

La réaction d'oxydation de linoléate de méthyle est effectuée dans un Pyrex à double enveloppe thermostatée maintenu sous température de 60°C relié à une vanne attaché à une pompe pour assurer le vide dans le Pyrex, une autre vanne reliée à l'arrivée de dioxygène et un réfrigérant à 4°C au dessus de réacteur pour condenser le solvant de la solution à traiter. Ce réacteur contient deux phases liquides de volume 4 cm³, et une phase gazeuse doit être de volume 100 cm³.

Tout ce système est relié à un ordinateur pour mesurer la pression de dioxygène surmonter le mélange réactionnel, il faut noter du azote libéré par l'ABIN ainsi que la pression de vapeur de solvant (le butan-1-ol dans notre cas) sont de faible pression *Figure 53*.

b) Méthode de mesure

La mesure de l'activité antioxydante (AAO) est définie en comparant la consommation de dioxygène en un temps donné de chaque composé par rapport à la consommation de dioxygène en absence de ce composé. La figure si dessous résume cette méthode :

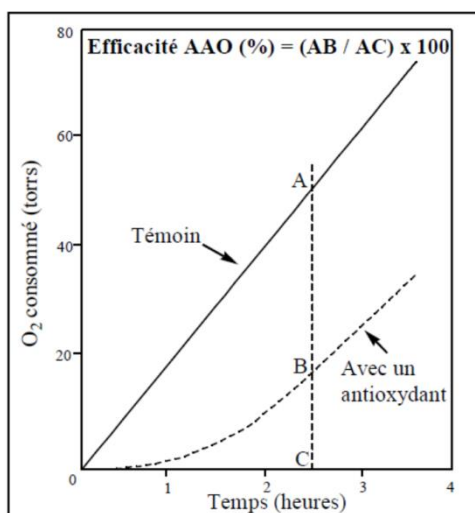


Figure 54 : Méthode de détermination de l'efficacité antioxydante

Chaque point (A ou B ou C) représente la pression de dioxygène pendant un instant donné. Nous pouvons donc écrire la formule de calcul de l'efficacité antioxydante (*Figure 54*):

$$AAO(\%) = \frac{P[O_2]_{2.5h} \text{ en absence d'antioxydant} - P[O_2]_{2.5h} \text{ en présence d'antioxydant}}{P[O_2]_{2.5h} \text{ en absence d'antioxydant}} \times 100$$

c) Mode opératoire

La réalisation de l'oxydation de linoléate de méthyle (LH) en présence de l'antioxydant dans un réacteur dont le solvant est le butan-1-ol. Après refroidissement de réfrigérant à 4°C on ajoute

les réactifs dilués dans le butan-1-ol suivantes successivement : linoléate de méthyle à 0,4 M (1ml) ; azobis-isobutyronitrile à 9.10^{-3} M (2ml) ; composé antioxydant à 2.10^{-2} M (1ml); la pression d'oxygène est de 143 Torr. Le milieu réactionnel est porté à 60°C pendant au moins 2,5 heures. L'évolution de la pression en oxygène au cours du temps, révélatrice de la quantité d'oxygène consommée durant cette oxydation, était enregistrée automatiquement par un système informatisé grâce à un logiciel OXY BAR élaboré au sein du laboratoire [69].

V.5.2. Réactivité avec le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH)

L'évaluation de l'activité antioxydante par suivi de l'absorbance, au moyen d'un spectrophotomètre.

Le protocole de suivre l'évolution de l'absorbance pour chaque composé est le suivant : 1ml de radical libre DPPH (10^{-3} mol/l) est réagi avec 1 ml de l'antioxydant dans une cuve, dilués dans le méthanol. A l'aide de spectrophotomètre fixé à longueur d'onde 516 nm, on a recueilli les valeurs de l'absorbance pour chaque concentration d'un composé donné. La mesure de CE_{50} correspond à la détermination de la quantité d'antioxydant nécessaire pour consommer 50% de DPPH [69].

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion et perspectives

Les extraits végétaux de type polyphénoliques sont utilisés dans de nombreux domaines. Plusieurs travaux ont été réalisés pour modifier chimiquement ces composés afin de remplacer les composés synthétiques d'origine pétrochimique. L'objectif de la plupart des recherches est généralement de stabiliser les molécules et d'augmenter leurs disponibilités tout en conservant leurs propriétés antioxydantes. Afin de compléter cet objectif, nous avons synthétisé des dérivés lipophiles qui ont à la fois des propriétés antioxydantes et solubles dans les solvants organiques. Dans ce contexte, nous avons réalisés des modifications chimiques de la naringénine, de la catéchine et du mesquitol. Les rendements de synthèse sont bons voire très bons: les dérivés de la naringénine sont obtenus avec des rendements entre 60 et 75 % et les dérivés de la catéchine sont obtenus avec des rendements entre 70 et 75%. En ce qui concerne l'acylation de la catéchine sur l'hydroxyle aliphatique les rendements sont à l'ordre de 40% alors que pour le mesquitol, les rendements sont meilleurs entre 75 et 80%.

En limitant les risques de radicaux libres, la présence d'antioxydants est indispensable à la stabilité des produits. L'antioxydant idéal est efficace à faible dose, non toxique et stable dans le produit fini. Le suivi de l'oxydation de linoléate de méthyle ainsi que la mesure de la concentration efficace pour inhiber le radical de DPPH sont les techniques qui nous ont permis d'évaluer l'activité antioxydante des composés natifs et des dérivés. Dans le cas des mesures en présence de linoléate de méthyle nous pouvons constater que la naringénine et ces dérivés amplifient légèrement le pouvoir antioxydant, alors que les dérivés de la catéchine ont une activité antioxydante plus importante. En présence de radical libre DPPH, la catéchine ainsi que ces dérivés présentaient un excellent piégeage des radicaux de DPPH.

Le bois hêtre est disponible en grande quantité dans les forêts françaises en particulier dans la région Grand-Est, c'est une ressource intéressante à exploiter. Cependant, il est sensible aux attaques fongiques et biotiques ce qui diminue son utilisation extérieures. L'usage de certains produits biocides pour le protéger augmente le risque de toxicité pour l'environnement et pour l'homme. Nous avons souhaité mettre au point une méthode de préservation du bois de hêtre en utilisant des composés biosourcés. Dans notre projet de travail, les composés utilisés sont la catéchine et ses dérivés et une formulation de ces derniers en présence d'un antifongique (le propiconazole) pour tester un éventuel phénomène de synergie. Les résultats montrent que les

échantillons traités avec la catéchine greffé par les acides gras présentent une durabilité légèrement augmentée. Le dérivé de catéchine de chaîne la plus longue (C14) présente la perte de

poids la plus faible après le lessivage par rapport aux autres. On pense que l'ajout d'acide gras et la longueur de sa chaîne entraîneront une augmentation de la résistance au lessivage. La perte de masse des échantillons de bois de hêtre exposés à *Coriolus versicolor* est moins faible que celle non traité, cependant la longueur de chaîne de chaque composé n'a aucune influence sur les valeurs obtenues pour chaque traitement. Par rapport aux résultats obtenus en utilisant la catéchine et son dérivé en présence de biocide, la perte de masse reste importante, alors qu'on a utilisé des concentrations de 10% à 2% respectivement pour la catéchine et son dérivé (C10) et en présence de propiconazole (0.01%).

L'étude des phénomènes de corrosion de l'acier est devenue importante, en particulier dans les milieux acides, en raison de la multiplication des applications industrielles des solutions acides. En raison de l'exposition de l'acier à des environnements corrosifs, il est sensible à différents types de mécanismes de corrosion; par conséquent, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion pour empêcher la dissolution du métal sera inévitable. Dans le présent travail, l'action inhibitrice de catéchine et mesquitol et ses dérivés en tant que substances respectueuses de l'environnement et naturelle sur le comportement à la corrosion de l'acier dans du HCl 1 M a été étudiée par des mesures de polarisation et des méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité d'inhibition de corrosion de la catéchine et mesquitol et ses dérivés est importante. Elle devient plus important en présence des dérivés qui possèdent une longueur de chaîne de 10 carbones. Ces substances entraînent l'anoblissement de la surface et la diminution du courant de corrosion. Ceci est lié à l'adsorption de la substance organique sur les sites actifs. D'autre part, ces composés sont stables en milieu très acide.

Cette étude a permis d'obtenir un certain nombre de résultats que ce soit dans le domaine de la préservation du bois ou dans celui des matériaux métalliques. D'autres modifications chimiques doivent être envisagés. Il sera nécessaire en particulier de tester les dérivés acylés de la catéchine au niveau des OH aliphatiques en préservation du bois afin de laisser totalement libre les hydroxyles phénoliques en tant que responsables des propriétés antioxydantes.

D'autres modifications chimiques permettent également de modifier la solubilité des composés et de faciliter leur mise en œuvre.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] S. Rodrigues, G. Pinto, et F. Fernandes, « Optimization of ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder by response surface methodology », *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 15, n° 1, p. 95-100, janv. 2008.
- [2] H. Zhang et R. Tsao, « Dietary polyphenols, oxidative stress and antioxidant and anti-inflammatory effects », *Current Opinion in Food Science*, vol. 8, p. 33-42, avr. 2016.
- [3] M. C. Díaz-García, J. M. Obón, M. R. Castellar, J. Collado, et M. Alacid, « Quantification by UHPLC of total individual polyphenols in fruit juices », *Food Chemistry*, vol. 138, n° 2-3, p. 938-949, juin 2013.
- [4] A. I. Smeds *et al.*, « Quantification of a Broad Spectrum of Lignans in Cereals, Oilseeds, and Nuts », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 55, n° 4, p. 1337-1346, févr. 2007.
- [5] I. Ignat, I. Volf, et V. I. Popa, « A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables », *Food Chemistry*, vol. 126, n° 4, p. 1821-1835, juin 2011.
- [6] R. Soto-Acosta, P. Bautista-Carbajal, G. H. Syed, A. Siddiqui, et R. M. Del Angel, « Nordihydroguaiaretic acid (NDGA) inhibits replication and viral morphogenesis of dengue virus », *Antiviral Research*, vol. 109, p. 132-140, sept. 2014.
- [7] X. Li, S. Deng, N. Li, et X. Xie, « Inhibition effect of bamboo leaves extract on cold rolled steel in Cl 3 CCOOH solution », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 6, n° 2, p. 158-170, avr. 2017.
- [8] « GeisserDrugRes1990.pdf ». .
- [9] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, et N. Soltani, « Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 131, n° 3, p. 621-633, janv. 2012.
- [10] Z. Huang *et al.*, « Evaluation of biological activities of extracts from 22 African tropical wood species », *Journal of Wood Science*, vol. 55, n° 3, p. 225-229, juin 2009.
- [11] « DDOC_T_2015_0113_SAHA_TCHINDA.pdf ». .
- [12] Z. Kebbi-Benkeder, « Biodiversité interspécifique et intraspécifique des extractibles nodaux », p. 206.
- [13] M. Sanz *et al.*, « Polyphenolic profile as a useful tool to identify the wood used in wine aging », *Analytica Chimica Acta*, vol. 732, p. 33-45, juin 2012.
- [14] H. Bugrein, « Genotype and phenotype correlation of breast cancer in BRCA carriers and non-carriers », *Journal of Cancer Science & Therapy*, vol. 07, n° 10, 2015.
- [15] M. Katsarova, S. Dimitrova, L. Lukanov, et F. Sadakov, « DETERMINATION OF PHENOLIC ACIDS, FLAVONOIDS, TERPENES AND ECDYSTEROIDS IN MEDICINAL PLANT EXTRACTS AND FOOD SUPPLEMENTS », p. 11.
- [16] A. Wojdylo, J. Oszmianski, et R. Czemerys, « Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs », *Food Chemistry*, vol. 105, n° 3, p. 940-949, 2007.
- [17] A. B. Parzhanova, N. T. Petkova, I. G. Ivanov, et S. D. Ivanova, « Evaluation of Biologically Active Substance and Antioxidant Potential of Medicinal Plants Extracts for Food and Cosmetic Purposes », *J. Pharm. Sci.*, vol. 10, p. 7, 2018.
- [18] H. Bae, G. K. Jayaprakasha, J. Jifon, et B. S. Patil, « Extraction efficiency and validation of an HPLC method for flavonoid analysis in peppers », *Food Chemistry*, vol. 130, n° 3, p. 751-758, févr. 2012.
- [19] A. A. Olkowski, R. Amarowicz, Y. Peiquiang, J. J. McKinnon, et D. D. Maenz, « A RAPID HPLC METHOD FOR DETERMINATION OF MAJOR PHENOLIC ACIDS IN PLANT MATERIAL », p. 6.

- [20] R. M. Pop, F. Csernaton, F. Ranga, F. Fetea, et C. Socaciu, « HPLC-UV Analysis Coupled with Chemometry to Identify Phenolic Biomarkers from Medicinal Plants, used as Ingredients in Two Food Supplement Formulas », *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Food Science and Technology*, vol. 70, n° 2, p. 99, nov. 2013.
- [21] J. Meng, K. S.-Y. Leung, X. Dong, Y. Zhou, Z. Jiang, et Z. Zhao, « Simultaneous quantification of eight bioactive components of *Houttuynia cordata* and related Saururaceae medicinal plants by on-line high performance liquid chromatography–diode array detector–electrospray mass spectrometry », *Fitoterapia*, vol. 80, n° 8, p. 468-474, déc. 2009.
- [22] A. Bakrim, A. Maria, F. Sayah, R. Lafont, et N. Takvorian, « Ecdysteroids in spinach (*Spinacia oleracea* L.): Biosynthesis, transport and regulation of levels », *Plant Physiology and Biochemistry*, vol. 46, n° 10, p. 844-854, oct. 2008.
- [23] B. A. Silva, F. Ferreres, J. O. Malva, et A. C. P. Dias, « Phytochemical and antioxidant characterization of *Hypericum perforatum* alcoholic extracts », *Food Chemistry*, vol. 90, n° 1-2, p. 157-167, mars 2005.
- [24] A. Saniewska et A. Jarecka, « THE INHIBITORY EFFECT OF TROPOLONE AND HINOKITIOL ON THE GROWTH AND DEVELOPMENT OF *FUSARIUM OXYSPORUM* F. SP. TULIPAE », p. 9.
- [25] T. Nuutinen, « Medicinal properties of terpenes found in *Cannabis sativa* and *Humulus lupulus* », *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 157, p. 198-228, sept. 2018.
- [26] S. H. Sharma, S. Thulasigam, et S. Nagarajan, « Terpenoids as anti-colon cancer agents – A comprehensive review on its mechanistic perspectives », *European Journal of Pharmacology*, vol. 795, p. 169-178, janv. 2017.
- [27] G. I. K. Marei, M. A. Abdel Rasoul, et S. A. M. Abdelgaleil, « Comparative antifungal activities and biochemical effects of monoterpenes on plant pathogenic fungi », *Pesticide Biochemistry and Physiology*, vol. 103, n° 1, p. 56-61, mai 2012.
- [28] D. B. Turley, Q. Chaudhry, R. W. Watkins, J. H. Clark, et F. E. I. Deswarte, « Chemical products from temperate forest tree species—Developing strategies for exploitation », *Industrial Crops and Products*, vol. 24, n° 3, p. 238-243, nov. 2006.
- [29] R. Garcia *et al.*, « Antimicrobial activity and potential use of monoterpenes as tropical fruits preservatives », *Brazilian Journal of Microbiology*, vol. 39, n° 1, p. 163-168, mars 2008.
- [30] M. Karonen *et al.*, « Phenolic Extractives from the Bark of *Pinus sylvestris* L. and Their Effects on Inflammatory Mediators Nitric Oxide and Prostaglandin E₂ », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 52, n° 25, p. 7532-7540, déc. 2004.
- [31] M. P. Kähkönen *et al.*, « Antioxidant Activity of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 47, n° 10, p. 3954-3962, oct. 1999.
- [32] P. M. da Silva, C. Gauche, L. V. Gonzaga, A. C. O. Costa, et R. Fett, « Honey: Chemical composition, stability and authenticity », *Food Chemistry*, vol. 196, p. 309-323, avr. 2016.
- [33] M. Ben Sghaier, I. Skandrani, N. Nasr, M.-G. D. Franca, L. Chekir-Ghedira, et K. Ghedira, « Flavonoids and sesquiterpenes from *Teucrium ramosissimum* promote antiproliferation of human cancer cells and enhance antioxidant activity: A structure–activity relationship study », *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 32, n° 3, p. 336-348, nov. 2011.
- [34] J. Lišková *et al.*, « Chitosan hydrogels enriched with polyphenols: Antibacterial activity, cell adhesion and growth and mineralization », *Carbohydrate Polymers*, vol. 129, p. 135-142, sept. 2015.
- [35] J. Nogales-Bueno, B. Baca-Bocanegra, A. Rooney, J. M. Hernández-Hierro, H. J. Byrne, et F. J. Heredia, « Study of phenolic extractability in grape seeds by means of ATR-FTIR and Raman spectroscopy », *Food Chemistry*, vol. 232, p. 602-609, oct. 2017.
- [36] M. Nespolo, « **Free Radicals in Biology and Medicine. Fifth Edition.** By Barry Halliwell and John M. C. Gutteridge. Oxford University Press, 2015. Pp. xxxviii + 905. Price GBP 70.00 (paperback, ISBN

- 9780198717485), GBP 125.00 (hardback, ISBN 9780198717478). », *Acta Crystallographica Section D Structural Biology*, vol. 73, n° 4, p. 384-385, avr. 2017.
- [37] P.-G. Pietta, « Flavonoids as Antioxidants », *Journal of Natural Products*, vol. 63, n° 7, p. 1035-1042, juill. 2000.
- [38] K. E. Heim, A. R. Tagliaferro, et D. J. Bobilya, « Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships », *The Journal of Nutritional Biochemistry*, vol. 13, n° 10, p. 572-584, oct. 2002.
- [39] S. Burda et W. Oleszek, « Antioxidant and Antiradical Activities of Flavonoids », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 49, n° 6, p. 2774-2779, juin 2001.
- [40] D. Taubert, « Reaction rate constants of superoxide scavenging by plant antioxidants », *Free Radical Biology and Medicine*, vol. 35, n° 12, p. 1599-1607, déc. 2003.
- [41] D. Amic, D. Davidovic-Amic, D. Beslo, V. Rastija, B. Lucic, et N. Trinajstić, « SAR and QSAR of the Antioxidant Activity of Flavonoids », *Current Medicinal Chemistry*, vol. 14, n° 7, p. 827-845, mars 2007.
- [42] T. Umezawa, « Diversity in lignan biosynthesis », *Phytochemistry Reviews*, vol. 2, n° 3, p. 371-390, janv. 2003.
- [43] « Kebbi-Benkeder - Biodiversité interspécifique et intraspécifique de.pdf ».
- [44] K. Vander Mijnsbrugge, H. Beeckman, R. De Rycke, M. Van Montagu, G. Engler, et W. Boerjan, « Phenylcoumaran benzylic ether reductase, a prominent poplar xylem protein, is strongly associated with phenylpropanoid biosynthesis in lignifying cells », *Planta*, vol. 211, n° 4, p. 502-509, sept. 2000.
- [45] M. A. Bari, G. Baumbach, B. Kuch, et G. Scheffknecht, « Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas », *Atmospheric Environment*, vol. 43, n° 31, p. 4722-4732, oct. 2009.
- [46] R. Naima *et al.*, « Comparison of the impact of different extraction methods on polyphenols yields and tannins extracted from Moroccan Acacia mollissima barks », *Industrial Crops and Products*, vol. 70, p. 245-252, août 2015.
- [47] R. Kumar et S. Vaithiyanathan, « Occurrence, nutritional significance and effect on animal productivity of tannins in tree leaves », *Animal Feed Science and Technology*, vol. 30, n° 1-2, p. 21-38, juill. 1990.
- [48] K. Ishimaru, G.-I. Nonaka, et I. Nishioka, « Tannins and related compounds. LV Isolation and characterization of acutissimins A and B, novel tannins from Quercus and Castanea species. », *CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN*, vol. 35, n° 2, p. 602-610, 1987.
- [49] I. Mueller-Harvey, R. D. Hartley, et J. D. Reed, « Characterisation of phenolic compounds, including flavonoids and tannins, of ten ethiopian browse species by high performance liquid chromatography », *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 39, n° 1, p. 1-14, 1987.
- [50] E. C. Bate-Smith, « Astringent tannins of Acer species », *Phytochemistry*, vol. 16, n° 9, p. 1421-1426, janv. 1977.
- [51] R. Amarowicz, « Tannins: the new natural antioxidants? », *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 109, n° 6, p. 549-551, juin 2007.
- [52] M.-J. Ahn *et al.*, « Inhibition of HIV-1 Reverse Transcriptase and Protease by Phlorotannins from the Brown Alga Ecklonia cava », *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, vol. 27, n° 4, p. 544-547, 2004.
- [53] M. Kim et G. Kim, « Electrospun PCL/phlorotannin nanofibres for tissue engineering: Physical properties and cellular activities », *Carbohydrate Polymers*, vol. 90, n° 1, p. 592-601, sept. 2012.
- [54] C. Delgado-Sánchez, F. Santiago-Medina, V. Fierro, A. Pizzi, et A. Celzard, « Optimisation of "green" tannin-furanic foams for thermal insulation by experimental design », *Materials & Design*, vol. 139, p. 7-15, févr. 2018.
- [55] G. Rangel *et al.*, « Improving Water Repellence and Friability of Tannin-Furanic Foams by Oil-Grafted Flavonoid Tannins », *BioResources*, vol. 11, n° 3, août 2016.

- [56] N. Koirala, N. H. Thuan, G. P. Ghimire, D. V. Thang, et J. K. Sohng, « Methylation of flavonoids: Chemical structures, bioactivities, progress and perspectives for biotechnological production », *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 86, p. 103-116, mai 2016.
- [57] S. Gayot, X. Santarelli, et D. Coulon, « Modification of flavonoid using lipase in non-conventional media: effect of the water content », *Journal of Biotechnology*, vol. 101, n° 1, p. 29-36, févr. 2003.
- [58] L. L. Chu, R. P. Pandey, N. Jung, H. J. Jung, E.-H. Kim, et J. K. Sohng, « Hydroxylation of diverse flavonoids by CYP450 BM3 variants: biosynthesis of eriodictyol from naringenin in whole cells and its biological activities », *Microbial Cell Factories*, vol. 15, n° 1, déc. 2016.
- [59] L. L. Chu, R. P. Pandey, N. Jung, H. J. Jung, E.-H. Kim, et J. K. Sohng, « Hydroxylation of diverse flavonoids by CYP450 BM3 variants: biosynthesis of eriodictyol from naringenin in whole cells and its biological activities », *Microbial Cell Factories*, vol. 15, n° 1, déc. 2016.
- [60] S. Yuan, Y. Yang, et J.-Q. Kong, « Biosynthesis of 7,8-dihydroxyflavone glycosides via OcUGT1-catalyzed glycosylation and transglycosylation », *Journal of Asian Natural Products Research*, p. 1-13, mai 2018.
- [61] R. P. Pandey, P. Parajuli, A. R. Pokhrel, et J. K. Sohng, « Biosynthesis of novel 7,8-dihydroxyflavone glycoside derivatives and *in silico* study of their effects on BACE1 inhibition: Biosynthesis of Novel 7,8-DHF Derivatives », *Biotechnology and Applied Biochemistry*, vol. 65, n° 2, p. 128-137, mars 2018.
- [62] G. Céliz, R. Díaz, et M. Daz, « Obtaining hesperetin 7-O-glucosyl 6''-O-laurate, a high lipophilic flavonoid ester, from Citrus waste », *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 13, p. 25-30, janv. 2018.
- [63] B. Olas *et al.*, « Comparative chemical composition, antioxidant and anticoagulant properties of phenolic fraction (a rich in non-acylated and acylated flavonoids and non-polar compounds) and non-polar fraction from *Elaeagnus rhamnoides* (L.) A. Nelson fruits », *Food Chemistry*, vol. 247, p. 39-45, mai 2018.
- [64] Z. Xia *et al.*, « Fire resistant polyphenols based on chemical modification of bio-derived tannic acid », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 153, p. 227-243, juill. 2018.
- [65] K. Hashida, R. Makino, et S. Ohara, « Amination of pyrogallol nucleus of condensed tannins and related polyphenols by ammonia water treatment », *Holzforschung*, vol. 63, n° 3, janv. 2009.
- [66] Y. Zhong et F. Shahidi, « Lipophilized Epigallocatechin Gallate (EGCG) Derivatives as Novel Antioxidants », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 59, n° 12, p. 6526-6533, juin 2011.
- [67] L. Cruz, V. C. Fernandes, P. Araújo, N. Mateus, et V. de Freitas, « Synthesis, characterisation and antioxidant features of procyanidin B4 and malvidin-3-glucoside stearic acid derivatives », *Food Chemistry*, vol. 174, p. 480-486, mai 2015.
- [68] « Cruz et al. - 2015 - Synthesis, characterisation and antioxidant featur.pdf ». .
- [69] B. Poaty-Poaty, « Modification chimique d'antioxydants pour les rendre lipophiles: application aux tannins », p. 194.
- [70] P. T. Lewis *et al.*, « Synthesis of Antioxidant Iso⁺avone Fatty Acid Esters », p. 6, 2000.
- [71] C. A. Pedriali, A. U. Fernandes, L. de C. Bernusso, et B. Polakiewicz, « The synthesis of a water-soluble derivative of rutin as an antiradical agent », *Química Nova*, vol. 31, n° 8, p. 2147-2151, 2008.
- [72] S.-H. Lee, « COENZYME A REDUCTASE AND ACYL COENZYME A: CHOLESTEROL ACYLTRANSFERASE IN RATS FED HIGH-CHOLESTEROL DIET », p. 14.
- [73] T.-S. Jeong *et al.*, « Hypocholesterolemic activity of hesperetin derivatives », *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 13, n° 16, p. 2663-2665, août 2003.
- [74] A. L. N. Pagnin *et al.*, « Antimicrobial, antioxidant and butyrylcholinesterase inhibition activities of extracts and isolated compounds from *Scadoxus pseudocaulus* and semi-synthetic farrerol derivatives », *South African Journal of Botany*, vol. 102, p. 166-174, janv. 2016.

- [75] S. Lee *et al.*, « Naringenin derivatives as anti-atherogenic agents », *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 13, n° 22, p. 3901-3903, nov. 2003.
- [76] G. Jin et H. Yoshioka, « Synthesis of Lipophilic Poly-Lauroyl-(+)-Catechins and Radical-Scavenging Activity », *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, vol. 69, n° 3, p. 440-447, janv. 2005.
- [77] A. Kumagai *et al.*, « Tumor chemopreventive activity of 3- O -acylated (–)-epigallocatechins », *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, vol. 11, n° 23, p. 5143-5148, nov. 2003.
- [78] S. F. Lin *et al.*, « Synthesis and structure–activity relationship of 3-O-acylated (–)-epigallocatechins as 5 α -reductase inhibitors », *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 45, n° 12, p. 6068-6076, déc. 2010.
- [79] T. Moraux, S. Dumarçay, P. Gérardin, C. Gérardin-Charbonnier, « Derivatives of lignan 7'-Hydroxymatairesinol with antioxidant Properties and enhanced lipophilicity », p. 8, 2016.
- [80] N. Koirala, N. H. Thuan, G. P. Ghimire, D. V. Thang, et J. K. Sohng, « Methylation of flavonoids: Chemical structures, bioactivities, progress and perspectives for biotechnological production », *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 86, p. 103-116, mai 2016.
- [81] J. Yuan *et al.*, « Synthesis of methylated quercetin derivatives and their reversal activities on P-gp- and BCRP-mediated multidrug resistance tumour cells », *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 54, p. 413-422, août 2012.
- [82] Z.-H. Shi *et al.*, « Synthesis, biological evaluation and SAR analysis of O -alkylated analogs of quercetin for anticancer », *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 24, n° 18, p. 4424-4427, sept. 2014.
- [83] Z.-H. Shi *et al.*, « Biological Evaluation and SAR Analysis of O -Methylated Analogs of Quercetin as Inhibitors of Cancer Cell Proliferation: Anticancer Activity of Quercetin Analogs », *Drug Development Research*, p. n/a-n/a, juill. 2014.
- [84] T. Asakawa *et al.*, « Syntheses of methylated catechins and theaflavins using 2-nitrobenzenesulfonyl group to protect and deactivate phenol », *The Journal of Antibiotics*, vol. 69, n° 4, p. 299-312, avr. 2016.
- [85] J. Viskupičová, E. Šturdík, M. Ondrejovič, « Enzymatic transformation of flavonoids », vol. 2, n° 1, p. 88-106, 2009.
- [86] C. Méndez et J. A. Salas, « Altering the glycosylation pattern of bioactive compounds », *Trends in Biotechnology*, vol. 19, n° 11, p. 449-456, nov. 2001.
- [87] D. Li, J.-H. Park, J.-T. Park, C. S. Park, et K.-H. Park, « Biotechnological Production of Highly Soluble Daidzein Glycosides Using *Thermotoga maritima* Maltosyltransferase », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 52, n° 9, p. 2561-2567, mai 2004.
- [88] J. S. Thorson, W. A. Barton, D. Hoffmeister, C. Albermann, et D. B. Nikolov, « Structure-Based Enzyme Engineering and Its Impact on In Vitro Glycorandomization », *ChemBioChem*, vol. 5, n° 1, p. 16-25, janv. 2004.
- [89] J. Hyung Ko, B. Gyu Kim, et A. Joong-Hoon, « Glycosylation of flavonoids with a glycosyltransferase from *Bacillus cereus* », *FEMS Microbiology Letters*, vol. 258, n° 2, p. 263-268, mai 2006.
- [90] P. Bojarová et V. Křen, « Glycosidases: a key to tailored carbohydrates », *Trends in Biotechnology*, vol. 27, n° 4, p. 199-209, avr. 2009.
- [91] L. F. Mackenzie, Q. Wang, R. A. J. Warren, et S. G. Withers, « Glycosynthases: Mutant Glycosidases for Oligosaccharide Synthesis », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, n° 22, p. 5583-5584, juin 1998.
- [92] Y. Zhang, S. Yan, et L. Yao, « Mechanism of the *Humicola insolens* Cel7B E197S mutant catalyzed flavonoid glycosides synthesis: a QM/MM metadynamics simulation study », *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 132, n° 6, juin 2013.
- [93] L. Chebil, C. Humeau, A. Falcimaigne, J.-M. Engasser, et M. Ghoul, « Enzymatic acylation of flavonoids », *Process Biochemistry*, vol. 41, n° 11, p. 2237-2251, nov. 2006.

- [94] L. Chebil, J. Anthoni, C. Humeau, C. Gerardin, J.-M. Engasser, et M. Ghoul, « Enzymatic Acylation of Flavonoids: Effect of the Nature of the Substrate, Origin of Lipase, and Operating Conditions on Conversion Yield and Regioselectivity », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 55, n° 23, p. 9496-9502, nov. 2007.
- [95] M. Adamczak et S. H. Krishna, « Strategies for Improving Enzymes for Efficient Biocatalysis », p. 14, 2004.
- [96] S. Riva, « Enzymatic modification of the sugar moieties of natural glycosides », *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 19-20, p. 43-54, déc. 2002.
- [97] B. G. Davis et V. Boyer, « Biocatalysis and enzymes in organic synthesis », p. 23.
- [98] E. Kyriakou *et al.*, « Unexpected enzyme-catalyzed regioselective acylation of flavonoid aglycones and rapid product screening », *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 10, n° 9, p. 1739, 2012.
- [99] S. Toba et K. M. Merz, « The Concept of Solvent Compatibility and Its Impact on Protein Stability and Activity Enhancement in Nonaqueous Solvents », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, n° 42, p. 9939-9948, oct. 1997.
- [100] J. Viskupicova, M. Ondrejovic, et T. Maliar, « Enzyme-Mediated Preparation of Flavonoid Esters and Their Applications », p. 25.
- [101] E. Passicos, X. Santarelli, et D. Coulon, « Regioselective acylation of flavonoids catalyzed by immobilized *Candida antarctica* lipase under reduced pressure », p. 4.
- [102] A. Milisavljević *et al.*, « Lipase-Catalyzed Esterification of Phloridzin: Acyl Donor Effect on Enzymatic Affinity and Antioxidant Properties of Esters », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, n° 43, p. 16644-16651, oct. 2014.
- [103] Y. Duan, Z. Du, Y. Yao, R. Li, et D. Wu, « Effect of Molecular Sieves on Lipase-Catalyzed Esterification of Rutin with Stearic Acid », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, n° 17, p. 6219-6225, août 2006.
- [104] M. Ardhaoui *et al.*, « Effect of acyl donor chain length and substitutions pattern on the enzymatic acylation of flavonoids », *Journal of Biotechnology*, vol. 110, n° 3, p. 265-272, juin 2004.
- [105] F. Mellou, H. Loutrari, H. Stamatis, C. Roussos, et F. N. Kolisis, « Enzymatic esterification of flavonoids with unsaturated fatty acids: Effect of the novel esters on vascular endothelial growth factor release from K562 cells », *Process Biochemistry*, vol. 41, n° 9, p. 2029-2034, sept. 2006.
- [106] K. Ishihara, Y. Nishimura, T. Kubo, C. Okada, H. Hamada, et N. Nakajima, « Enzyme-catalyzed Acylation of Plant Polyphenols for Interpretation of Their Functions. », *Plant Biotechnology*, vol. 19, n° 3, p. 211-214, 2002.
- [107] S. Gayot, X. Santarelli, et D. Coulon, « Modification of flavonoid using lipase in non-conventional media: effect of the water content », *Journal of Biotechnology*, vol. 101, n° 1, p. 29-36, févr. 2003.
- [108] A. Kontogianni, V. Skouridou, V. Sereti, H. Stamatis, et F. N. Kolisis, « Regioselective acylation of flavonoids catalyzed by lipase in low toxicity media », *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 103, n° 10, p. 655-660, oct. 2001.
- [109] K. Ishihara et N. Nakajima, « Structural aspects of acylated plant pigments: stabilization of flavonoid glucosides and interpretation of their functions », *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 23, n° 2-6, p. 411-417, sept. 2003.
- [110] A. Ballesteros *et al.*, « 17 Enzymatic Synthesis of Sugar Esters and Oligosaccharides from Renewable Resources », p. 26.
- [111] B. Żyszka, M. Anioł, et J. Lipok, « Modulation of the growth and metabolic response of cyanobacteria by the multifaceted activity of naringenin », *PLOS ONE*, vol. 12, n° 5, p. e0177631, mai 2017.
- [112] M. Jabbari, H. Mir, A. Kanaani, et D. Ajloo, « Kinetic solvent effects on the reaction between flavonoid naringenin and 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical in different aqueous solutions of ethanol: An experimental and theoretical study », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 196, p. 381-391, août 2014.

- [113] N. Tang et L. H. Skibsted, « Sequential Proton Loss Electron Transfer in Deactivation of Iron(IV) Binding Protein by Tyrosine Based Food Components », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 65, n° 30, p. 6195-6210, août 2017.
- [114] P. Sirmah, S. Dumarçay, E. Masson, et P. Gérardin, « Unusual amount of (–)-mesquitol from the heartwood of *Prosopis juliflora* », *Natural Product Research*, vol. 23, n° 2, p. 183-189, janv. 2009.
- [115] S. Henciya et al., « Biopharmaceutical potentials of *Prosopis* spp. (Mimosaceae, Leguminosa) », *Journal of Food and Drug Analysis*, vol. 25, n° 1, p. 187-196, janv. 2017.
- [116] S. Mouras, P. Girard, P. Rousset, P. Permadi, D. Dirol, et G. Labat, « Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse mûsse », *Annals of Forest Science*, vol. 59, n° 3, p. 317-326, avr. 2002.
- [117] P. Gérardin, M. Petrič, M. Petrissans, J. Lambert, et J. J. Ehrhardt, « Evolution of wood surface free energy after heat treatment », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, n° 4, p. 653-657, avr. 2007.
- [118] D. P. Kamdem, A. Pizzi, et A. Jermannaud, « Durability of heat-treated wood », *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 60, n° 1, p. 1-6, févr. 2002.
- [119] « Wood: Preservative Treated », *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, vol. 0-08-0431526, p. 9683-9688.
- [120] A. N. Papadopoulos et C. A. S. Hill, « The biological effectiveness of wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against *Coniophora puteana* », *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 60, n° 5, p. 329-332, oct. 2002.
- [121] C. A. S. Hill, S. C. Forster, M. R. M. Farahani, M. D. C. Hale, G. A. Ormondroyd, et G. R. Williams, « An investigation of cell wall micropore blocking as a possible mechanism for the decay resistance of anhydride modified wood », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 55, n° 1, p. 69-76, janv. 2005.
- [122] L. Vetter, G. Depraetere, M. Stevens, C. Janssen, et J. Acker, « Potential contribution of organosilicon compounds to reduced leaching of biocides in wood protection », *Annals of Forest Science*, vol. 66, n° 2, p. 209-209, janv. 2009.
- [123] S. Donath, H. Militz, et C. Mai, « Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes », *Holzforschung*, vol. 60, n° 1, janv. 2006.
- [124] S. Donath, H. Militz, et C. Mai, « Treatment of wood with aminofunctional silanes for protection against wood destroying fungi », *Holzforschung*, vol. 60, n° 2, janv. 2006.
- [125] C. Mai et H. Militz, « Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds ? a review », *Wood Science and Technology*, vol. 37, n° 6, p. 453-461, avr. 2004.
- [126] D. Hrastnik, F. Budija, M. Humar, et M. Petric, « INFLUENCE OF LIQUEFIED AND CCB CONTAINING LIQUEFIED WOOD ON GROWTH OF WOOD DECAY FUNGI », *Maderas. Ciencia y tecnología*, p. 14, 2013.
- [127] B. Lesar, F. Budija, P. Kralj, M. Petrič, et M. Humar, « Leaching of boron from wood impregnated with preservative solutions based on boric acid and liquefied wood », *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 70, n° 1-3, p. 365-367, janv. 2012.
- [128] D. Hrastnik et al., « Polyurethane coatings from liquefied wood containing remains of a copper-, chromium-, and boron-based wood preservative », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, n° 19, p. n/a-n/a, oct. 2014.
- [129] M. H. Freeman, « Wood Preservative Formulation Development and Systems: Organic- and Inorganic-Based Systems », in *Development of Commercial Wood Preservatives*, vol. 982, T. P. Schultz, H. Militz, M. H. Freeman, B. Goodell, et D. D. Nicholas, Éd. Washington, DC: American Chemical Society, 2008, p. 408-426.

- [130] J. Wang, H. Zhong, E. Ma, et J. Cao, « Properties of wood treated with compound systems of paraffin wax emulsion and copper azole », *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 76, n° 1, p. 315-323, janv. 2018.
- [131] R. F. González-Laredo, M. Rosales-Castro, N. E. Rocha-Guzmán, J. A. Gallegos-Infante, M. R. Moreno-Jiménez, et J. J. Karchesy, « Preservación de la madera usando productos naturales », *Madera y Bosques*, vol. 21, nov. 2015.
- [132] F. S. Nakayama et W. L. Osbrink, « Evaluation of kukui oil (*Aleurites moluccana*) for controlling termites », *Industrial Crops and Products*, vol. 31, n° 2, p. 312-315, mars 2010.
- [133] A. Hyvönen, P. Piltönen, et J. Niinimäki, « Tall oil/water – emulsions as water repellents for Scots pine sapwood », *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 64, n° 1, p. 68-73, févr. 2006.
- [134] A. Hyvönen, M. Nelo, P. Piltönen, O. Hormi, et J. Niinimäki, « Using iron catalyst to enhance the drying properties of crude tall oil-based wood preservative », *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 65, n° 2, p. 105-111, avr. 2007.
- [135] A. Hyvönen, M. Nelo, P. Piltönen, et J. Niinimäki, « Using the emulsion technique and an iron catalyst to enhance the wood protection properties of tall oil », *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 65, n° 3, p. 247-249, mai 2007.
- [136] Roos, K.D. K.J. Archer, « Reactive oil/copper preservative systems for wood products », n° US Pat. 6,686,056, p. 11, 2004.
- [137] S. Sunarta, P. Darmadji, T. Uehara, et S. Katoh, « Production and Characterization of Palm Fruit Shell Bio-Oil for Wood Preservation », *Forest Products Journal*, vol. 61, n° 2, p. 180-184, mars 2011.
- [138] D. Mohan, J. Shi, D. D. Nicholas, C. U. Pittman, P. H. Steele, et J. E. Cooper, « Fungicidal values of bio-oils and their lignin-rich fractions obtained from wood/bark fast pyrolysis », *Chemosphere*, vol. 71, n° 3, p. 456-465, mars 2008.
- [139] F. Lyon, M.-F. Thevenon, W.-J. Hwang, Y. Imamura, J. Gril, et A. Pizzi, « Effect of an oil heat treatment on the teachability and biological resistance of boric acid impregnated wood », *Annals of Forest Science*, vol. 64, n° 6, p. 673-678, janv. 2007.
- [140] Lotz, W.R., « Wood preservation systems including halogenated tannin extracts », n° US Pat. 5,270,083, p. 15, 1993.
- [141] Laks, P., « Biocidal treatment of materials with catechins », n° US Pat. 4,906,656., p. 5, 1990.
- [142] W. Ohmura et S. Ohara, « Improvement of Antitermitic Activities of Catechin by Combination with Heavy Metals », *Holzforschung*, vol. 54, n° 5, janv. 2000.
- [143] P. E. Laks, « Method for treating wood against fungal attack », p. 5.
- [144] G. T. Kirker, A. B. Blodgett, R. A. Arango, P. K. Lebow, et C. A. Clausen, « The role of extractives in naturally durable wood species », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 82, p. 53-58, août 2013.
- [145] R. Reyes-Chilpa, N. Viveros-Rodríguez, F. Gómez-Garibay, et D. Alavez-Solano, « Antitermitic activity of *Lonchocarpus castilloi* flavonoids and heartwood extracts », *Journal of Chemical Ecology*, vol. 21, n° 4, p. 455-463, avr. 1995.
- [146] A. Carrillo-Parra, F. Hapla, C. Mai, et F. Garza-Ocañas, « Durabilidad de la madera de *Prosopis laevigata* y efecto de sus extractos en hongos que degradan la madera », *Madera y Bosques*, vol. 17, n° 1, p. 7, août 2016.
- [147] R. Reyes-Chilpa, F. Gómez-Garibay, G. Moreno-Torres, M. Jiménez-Estrada, et R. I. Quiroz-Vásquez, « Flavonoids and Isoflavonoids with Antifungal Properties from *Platymiscium yucatanum* Heartwood », *Holzforschung*, vol. 52, n° 5, p. 459-462, janv. 1998.
- [148] M. S., A. L. B. D. Santana, C. A., L. S., et L. Bieber, « Phenolic Extractives and Natural Resistance of Wood », in *Biodegradation - Life of Science*, R. Chamy, Éd. InTech, 2013.
- [149] R. Stirling, R. N. Sturrock, et A. Braybrooks, « Fungal decay of western redcedar wood products– a review », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 125, p. 105-115, nov. 2017.

- [150] P. I. Morris et R. Stirling, « Western red cedar extractives associated with durability in ground contact », *Wood Science and Technology*, vol. 46, n° 5, p. 991-1002, sept. 2012.
- [151] C. Tascioglu, M. Yalcin, S. Sen, et C. Akcay, « Antifungal properties of some plant extracts used as wood preservatives », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 85, p. 23-28, nov. 2013.
- [152] A. M. S. Rodrigues *et al.*, « The wood preservative potential of long-lasting Amazonian wood extracts », *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 75, p. 146-149, nov. 2012.
- [153] A. Carrillo-Parra, F. Hapla, C. Mai, et F. Garza-Ocañas, « Durabilidad de la madera de Prosopis laevigata y efecto de sus extractos en hongos que degradan la madera », *Madera y Bosques*, vol. 17, n° 1, p. 7, août 2016.
- [154] H. P. S. Abdul Khalil, N. H. Kong, M. N. Ahmad, A. H. Bhat, M. Jawaaid, et S. Jumat, « Selective Solvent Extraction of the Bark of *Rhizophora apiculata* as an Anti-Termite Agent against *Coptotermes gestroi* », *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 29, n° 4, p. 286-304, nov. 2009.
- [155] T. P. Schultz et D. D. Nicholas, « Development of environmentally-benign wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators », *Phytochemistry*, vol. 61, n° 5, p. 555-560, nov. 2002.
- [156] S. Burt, « Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review », *International Journal of Food Microbiology*, vol. 94, n° 3, p. 223-253, août 2004.
- [157] R. W. Revie et H. H. Uhlig, « Corrosion and Corrosion Control : An Introduction to Corrosion Science and Engineering », p. 513.
- [158] R. Ravichandran et N. Rajendran, « Electrochemical behaviour of brass in artificial seawater: effect of organic inhibitors », *Applied Surface Science*, vol. 241, n° 3-4, p. 449-458, mars 2005.
- [159] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, et E. E. Ebenso, « Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 256, p. 565-573, avr. 2018.
- [160] R. W. Revie, H. H. Uhlig, et H. H. Uhlig, Éd., *Uhlig's corrosion handbook*, 2nd ed. New York: Wiley, 2000.
- [161] A. A. Olajire, « Corrosion inhibition of offshore oil and gas production facilities using organic compound inhibitors - A review », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 248, p. 775-808, déc. 2017.
- [162] H. Ju, Z.-P. Kai, et Y. Li, « Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation », *Corrosion Science*, vol. 50, n° 3, p. 865-871, mars 2008.
- [163] J. Fang et J. Li, « Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides », *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 593, n° 1-3, p. 179-185, sept. 2002.
- [164] C. G. et A. F., « Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications », in *Developments in Corrosion Protection*, M. Aliofkhazraei, Éd. InTech, 2014.
- [165] P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*. New York: McGraw-Hill, 2000.
- [166] Ting Sin Go, « USE OF ALKYLENE POLYAMINES EN DISTILLATION COLUMNS TO CONTROL CORROSION », *Petrolite Corporation, Wilmington, Del.*, vol. 3,819,328, n° 371,393, p. T. S.Go, 1974.
- [167] R. L. Prior, X. Wu, et K. Schaich, « Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, n° 10, p. 4290-4302, mai 2005.
- [168] D. Granato *et al.*, « Antioxidant activity, total phenolics and flavonoids contents: Should we ban in vitro screening methods? », *Food Chemistry*, vol. 264, p. 471-475, oct. 2018.
- [169] A. Aouniti *et al.*, « Schiff's base derived from 2-acetyl thiophene as corrosion inhibitor of steel in acidic medium », *Journal of Taibah University for Science*, vol. 10, n° 5, p. 774-785, sept. 2016.

- [170] M. Gopiraman, N. Selvakumaran, D. Kesavan, et R. Karvembu, « Adsorption and corrosion inhibition behaviour of N-(phenylcarbamoithiyl)benzamide on mild steel in acidic medium », *Progress in Organic Coatings*, vol. 73, n° 1, p. 104-111, janv. 2012.
- [171] X. Li, S. Deng, H. Fu, et T. Li, « Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0M HCl », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 16, p. 4089-4098, juin 2009.
- [172] Q. B. Zhang et Y. X. Hua, « Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 6, p. 1881-1887, févr. 2009.
- [173] P. C. Okafor et al., « Corrosion inhibition and adsorption behavior of imidazoline salt on N80 carbon steel in CO₂-saturated solutions and its synergism with thiourea », *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, n° 8, p. 1367-1376, août 2010.
- [174] S. . Ali et M. . Saeed, « Synthesis and corrosion inhibition study of some 1,6-hexanediamine-based N , N -diallyl quaternary ammonium salts and their polymers », *Polymer*, vol. 42, n° 7, p. 2785-2794, mars 2001.
- [175] A. Yurt, V. Bütün, et B. Duran, « Effect of the molecular weight and structure of some novel water-soluble triblock copolymers on the electrochemical behaviour of mild steel », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 105, n° 1, p. 114-121, sept. 2007.
- [176] Y. Jianguo, W. Lin, V. Otieno-Alego, et D. P. Schweinsberg, « Polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for the corrosion of a low carbon steel in phosphoric acid », *Corrosion Science*, vol. 37, n° 6, p. 975-985, juin 1995.
- [177] D. E. Arthur, A. Jonathan, P. O. Ameh, et C. Anya, « A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys », *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 4, n° 1, p. 2, 2013.
- [178] G. H. Sedahmed, M. N. Soliman, et N. S. El-Kholy, « Effect of drag reducing polymers on the rate of mass transfer in relation to their use as corrosion inhibitors in pipelines under turbulent flow conditions », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 12, n° 4, p. 479-485, juill. 1982.
- [179] V. S. SASTRI et W. REVIE, « GREEN CORROSION INHIBITORS: Theory and Practice », p. 328.
- [180] G. D. Davis et D. Sci, « The Use of Tobacco Extracts as Corrosion Inhibitors », p. 9.
- [181] C. A. Loto, R. T. Loto, O. Osugbunu, et A. P. Popoola, « Corrosion Inhibition Effect of Allium Cepa Extracts on Mild Steel in HCl », p. 11, 2016.
- [182] D. Sukul, A. Pal, S. K. Saha, S. Satpati, U. Adhikari, et P. Banerjee, « Newly synthesized quercetin derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: combined experimental and theoretical investigation », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, n° 9, p. 6562-6574, 2018.
- [183] J. C. Ezhilarasi et P. Nagarajan, « Corrosion Inhibitive and Adsorption Properties of a Flavonoid compound for Mild Steel in Acidic Medium », *Journal of the Korean Chemical Society*, vol. 55, n° 3, p. 495-501, juin 2011.
- [184] S. Nofrizal, A. A. Rahim, B. Saad, P. Bothi Raja, A. M. Shah, et S. Yahya, « Elucidation of the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1.0 M HCl by Catechin Monomers from Commercial Green Tea Extracts », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 43, n° 4, p. 1382-1393, avr. 2012.
- [185] E. A. Yagolnik, Y. S. Tarahovsky, I. B. Klenina, S. M. Kuznetsova, E. N. Muzafarov, et Y. A. Kim, « Study of membranotropic and antioxidant activity of flavonoids and their complexes with ferric iron », *Biophysics*, vol. 58, n° 5, p. 646-652, sept. 2013.
- [186] H.-L. Wang, Z.-Y. Yang, et B. Wang, « Synthesis, Characterization and the Antioxidative Activity of Copper(II), Zinc(II) and Nickel(II) Complexes with Naringenin », *Transition Metal Chemistry*, vol. 31, n° 4, p. 470-474, mai 2006.
- [187] J.-Y. Song et al., « Efficient nickel(II) naringenin-oxime complex catalyzed Mizoroki–Heck cross-coupling reaction in the presence of hydrazine hydrate », *New J. Chem.*, vol. 41, n° 20, p. 12288-12292, 2017.

- [188] H. Wang, J. Cao, S. Xu, D. Gu, Y. Wang, et S. Xiao, « Depletion of high-abundance flavonoids by metal complexation and identification of low-abundance flavonoids in *Scutellaria baicalensis* Georgi », *Journal of Chromatography A*, vol. 1315, p. 107-117, nov. 2013.
- [189] A. Torreggiani, Z. Jurasekova, S. Sanchez-Cortes, et M. Tamba, « Spectroscopic and pulse radiolysis studies of the antioxidant properties of (+)catechin: metal chelation and oxidizing radical scavenging », *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 39, n° 2, p. 265-275, févr. 2008.
- [190] A. K. Satapathy, G. Gunasekaran, S. C. Sahoo, K. Amit, et P. V. Rodrigues, « Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution », *Corrosion Science*, vol. 51, n° 12, p. 2848-2856, déc. 2009.
- [191] M. Motamedi, B. Ramezanzadeh, et M. Mahdavian, « Corrosion inhibition properties of a green hybrid pigment based on *Pr-Urtica Dioica* plant extract », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, mai 2018.
- [192] E. Alibakhshi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, et M. Motamedi, « *Glycyrrhiza glabra* leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 255, p. 185-198, avr. 2018.
- [193] M. Ramezanzadeh, Z. Sanaei, G. Bahlakeh, et B. Ramezanzadeh, « Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green Nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: Experimental, MD simulation and QM investigations », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 256, p. 67-83, avr. 2018.
- [194] H. Hassannejad et A. Nouri, « Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 254, p. 377-382, mars 2018.
- [195] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, G. Singh, et A. Kumar, « Use of *Saraca ashoka* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 258, p. 89-97, mai 2018.
- [196] A. Y. El-Etre, M. Abdallah, et Z. E. El-Tantawy, « Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract », *Corrosion Science*, vol. 47, n° 2, p. 385-395, févr. 2005.
- [197] A. Y. El-Etre, « Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract », *Corrosion Science*, vol. 45, n° 11, p. 2485-2495, nov. 2003.
- [198] A. Y. El-etre, « Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. i. copper in neutral aqueous solution », *Corrosion Science*, vol. 40, n° 11, p. 1845-1850, nov. 1998.
- [199] R. S. Gonçalves et L. D. Mello, « Electrochemical investigation of ascorbic acid adsorption on low-carbon steel in 0.50 M Na₂SO₄ solutions », *Corrosion Science*, vol. 43, n° 3, p. 457-470, mars 2001.
- [200] M. A. Amin, S. S. Abd El-Rehim, E. E. F. El-Sherbini, et R. S. Bayoumi, « The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 11, p. 3588-3600, mars 2007.
- [201] G. Moretti, F. Guidi, et G. Grion, « Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid », *Corrosion Science*, vol. 46, n° 2, p. 387-403, févr. 2004.
- [202] M. M. Fares, A. K. Maayta, et M. M. Al-Qudah, « Pectin as promising green corrosion inhibitor of aluminum in hydrochloric acid solution », *Corrosion Science*, vol. 60, p. 112-117, juill. 2012.
- [203] H. Bentrach, Y. Rahali, et A. Chala, « Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium », *Corrosion Science*, vol. 82, p. 426-431, mai 2014.
- [204] A. Bouyanzer, B. Hammouti, et L. Majidi, « Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl », *Materials Letters*, vol. 60, n° 23, p. 2840-2843, oct. 2006.
- [205] D.-Q. Zhang, Q.-R. Cai, L.-X. Gao, et K. Y. Lee, « Effect of serine, threonine and glutamic acid on the corrosion of copper in aerated hydrochloric acid solution », *Corrosion Science*, vol. 50, n° 12, p. 3615-3621, déc. 2008.
- [206] F. N. Grosser et R. S. Gonçalves, « Electrochemical evidence of caffeine adsorption on zinc surface in ethanol », *Corrosion Science*, vol. 50, n° 10, p. 2934-2938, oct. 2008.

- [207] L. G. da Trindade et R. S. Gonçalves, « Evidence of caffeine adsorption on a low-carbon steel surface in ethanol », *Corrosion Science*, vol. 51, n° 8, p. 1578-1583, août 2009.
- [208] F. S. de Souza, C. Giacomelli, R. S. Gonçalves, et A. Spinelli, « Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 32, n° 8, p. 2436-2444, déc. 2012.
- [209] T. Fallavena, M. Antonow, et R. S. Gonçalves, « Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate », *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 2, p. 566-571, nov. 2006.
- [210] Z. Zhang, N. Tian, L. Zhang, et L. Wu, « Inhibition of the corrosion of carbon steel in HCl solution by methionine and its derivatives », *Corrosion Science*, vol. 98, p. 438-449, sept. 2015.
- [211] G. J. Brug, « THE ANALYSIS OF ELECTRODE IMPEDANCES COMPLICATED BY THE PRESENCE OF A CONSTANT PHASE ELEMENT », p. 21.