

# **THESE**

Présentée à

**L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE**

**Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE**

par

**Benjamin RENAULT**  
**Ingénieur ENSCR**

**Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR),  
Groupe Méthodologie en Synthèse Organique (MSO)**

**Agro industrie Recherches et Développements (ARD)**

**NOUVEAUX TENSIOACTIFS DERIVES DES POLYGLYCOSIDES  
D'ALKYLE. SYNTHESE ET EVALUATION PHYSICO-CHIMIQUE**

Soutenue le 26 mars 2009 devant le jury composé de

<b>V. RATAJ</b>	<b>Professeur, Université de Lille</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>F. LEISING</b>	<b>Docteur, Chercheur Associé, société CHRYSO</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. PHILIPPE</b>	<b>Docteur, Directeur R&amp;D Chimie Verte, société L'OREAL</b>	<b>Examineur</b>
<b>R. PLANTIER-ROYON</b>	<b>Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne</b>	<b>Examineur</b>
<b>C. PORTELLA</b>	<b>Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne</b>	<b>Directeur de Thèse</b>
<b>B. ESTRINE</b>	<b>Docteur, Responsable de l'Equipe Chimie et Evaluation, société ARD</b>	<b>Co-directeur de thèse</b>



# **THESE**

Présentée à

**L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE**

**Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE**

par

**Benjamin RENAULT**  
**Ingénieur ENSCR**

**Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR),  
Groupe Méthodologie en Synthèse Organique (MSO)**

**Agro industrie Recherches et Développements (ARD)**

**NOUVEAUX TENSIOACTIFS DERIVES DES POLYGLYCOSIDES  
D'ALKYLE. SYNTHESE ET EVALUATION PHYSICO-CHIMIQUE**

Soutenue le 26 mars 2009 devant le jury composé de

<b>V. RATAJ</b>	<b>Professeur, Université de Lille</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>F. LEISING</b>	<b>Docteur, Chercheur Associé, société CHRYSO</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>M. PHILIPPE</b>	<b>Docteur, Directeur R&amp;D Chimie Verte, société L'OREAL</b>	<b>Examineur</b>
<b>R. PLANTIER-ROYON</b>	<b>Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne</b>	<b>Examineur</b>
<b>C. PORTELLA</b>	<b>Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne</b>	<b>Directeur de Thèse</b>
<b>B. ESTRINE</b>	<b>Docteur, Responsable de l'Equipe Chimie et Evaluation, société ARD</b>	<b>Co-directeur de thèse</b>



A Aurélie



A mes grands-parents et à ma famille





S'il n'y a pas de solution, c'est qu'il n'y a pas de problème

Les Shadoks

La naïveté et la gentillesse vaincront la bêtise et la méchanceté

Anonyme



# Remerciements

Ce travail a été réalisé à la fois au sein de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA) sous la direction du professeur Charles PORTELLA, du Groupe Méthodologie en Synthèse Organique (MSO) de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR) ; et au sein de la société Agro industrie Recherches et Développement (ARD) sous la direction de Boris ESTRINE, responsable de l'Equipe Chimie et Evaluation. Je tiens à les remercier conjointement pour la confiance qu'ils m'ont témoignée tout au long de ces trois années, pour leurs conseils, leur disponibilité et leur justesse.

J'exprime ma gratitude à Madame le Professeur Véronique RATAJ et à Monsieur Frédéric LEISING, chercheur associé au sein de la société CHRYSO pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je suis reconnaissant envers Monsieur Michel PHILIPPE, directeur R&D chimie verte dans la société L'OREAL et Monsieur le Professeur Richard PLANTIER-ROYON pour avoir accepté de faire partie du jury.

Les résultats présentés dans ce mémoire sont évidemment le fruit d'un travail d'équipe. Je tiens donc à remercier particulièrement :

Chez ARD :

- L'équipe Chimie et Evaluation : Lucie CHELAN, Magali LIMOUSIN, Guillaume CAMUS Cédric ERNENWEIN, Nicolas HAUSSER, Jérémy KUBIK, Sinisa MARINKOVIC
- L'équipe Analytique dirigée par Marianne DARGELOS
- L'équipe Environnement dirigée par Christian BELLOY
- Les stagiaires au rôle ingrat souvent oubliés : Aurélie ALBAUT et Fanny GEVREAU

A L'URCA

- L'équipe ex Réactions Sélectives et Applications : Sonia BIRONNEAU, Sophie GOUMAIN, Fabienne GRELLEPOIS, Catherine HAMMACHER, Saskia MAMZED, Nicolas COIA, Fabien MASSICOT, Vincent KIKELJ, Philippe REUTENAEUR et Jean NONNENMACHER
- Mes remerciements s'adressent aussi aux techniciens de laboratoire Jaqueline KELLER, Sylvie LANTHONY, Henri BAILLA, Aurélien LEBRUN et Dominique HARAKAT, sans qui, il aurait été impossible de fournir ce travail

Je tiens également à remercier tous mes relecteurs et plus particulièrement Jean-Pierre et Pierrette COINTRE et Benoît RENAULT qui m'ont permis de poser un regard extérieur et objectif sur mon travail de thèse.

Je tiens aussi à remercier Mesdames, Messieurs, docteurs ou futurs docteurs, Marie, Caroline, Emilie, Sandrine, Leslie, Marion, Jean-Luc, Clément, Antoine, Anas, Jean, Fabien, Pierre-Olivier, M'hamed pour leurs précieux conseils et l'ambiance qu'ils ont su faire régner à l'ICMR et en dehors.

Je remercie également Mesdames Ségolène, Anne-Marine, Emeline, Amélie, Aurélie, Julie(s), Marianne, Domitille, Juliette, Mara, Messieurs Emmanuel, Adrien, Vincent, Nicolas, Thibault, Arnaud, Sébastien, Thomas, Philippe, Judicaël, Pierre, Julien(s), Christophe, Simon et François amis de (très) longue date.

Sur le plan financier, je remercie l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie, la société ARD et la région Champagne-Ardenne, dans lequel s'inscrit cette thèse, pour l'aide technique et financière dont ils m'ont fait bénéficier. Je tiens à remercier également le Centre National de la Recherche Scientifique et l'Université de Reims Champagne-Ardenne, pour m'avoir donné la possibilité de faire cette thèse, et pour m'avoir accueilli au sein de leurs locaux. J'aimerais enfin remercier l'Ecole Doctorale Sciences-Tehnologies-Santé de l'université de Reims Champagne-Ardenne qui m'a permis de suivre la formation « Nouveau Chapitre de Thèse ».

## Sommaire abrégé

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>3</b>
<b>CHAPITRE I : .....</b>	<b>11</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE SUR LES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE.....</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE II : .....</b>	<b>53</b>
<b>ESTERIFICATION DES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE PAR L'ACIDE SUCCINIQUE.....</b>	<b>53</b>
<b>CHAPITRE III : .....</b>	<b>171</b>
<b>EVALUATION DES O-SUCCINYL POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE.....</b>	<b>171</b>
<b>CHAPITRE IV : .....</b>	<b>281</b>
<b>TOXICITE DES O-SUCCINYL POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE.....</b>	<b>281</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>298</b>



## Sommaire détaillé

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>3</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE I : .....</b>	<b>11</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE SUR LES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE.....</b>	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>I. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS .....</b>	<b>11</b>
<b>I.1. Définition .....</b>	<b>11</b>
<b>I.2. Les différentes classes de tensioactifs.....</b>	<b>12</b>
I.2.1. Les tensioactifs anioniques .....	12
I.2.2. Les tensioactifs non ioniques .....	12
I.2.3. Les tensioactifs cationiques .....	13
I.2.4. Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques .....	14
<b>I.3. Le marché des tensioactifs .....</b>	<b>14</b>
I.3.1. La répartition mondiale et européenne .....	14
I.3.2. Le secteur des tensioactifs en France.....	16
<b>II. LES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE : SYNTHESSES ET PROPRIETES .....</b>	<b>18</b>
<b>II.1. Historique.....</b>	<b>18</b>
<b>II.2. Synthèse.....</b>	<b>19</b>
<b>II.3. Analyse .....</b>	<b>22</b>
<b>II.4. Evaluation .....</b>	<b>22</b>
<b>III. LES APGLY DITS DE « 3<sup>E</sup> GENERATION » .....</b>	<b>23</b>
<b>III.1. Introduction .....</b>	<b>23</b>
<b>III.2. Oxydation des polyglycosides d'alkyle .....</b>	<b>24</b>

<b>III.3. Esters de polyglycosides d'alkyle .....</b>	<b>25</b>
III.3.1. Les dérivés sulfates .....	25
III.3.2. Les dérivés phosphates .....	26
III.3.3. Les dérivés esters .....	26
III.3.3.1. Les dérivés non ioniques .....	26
III.3.3.2. Les dérivés anioniques .....	27
III.3.3.3. Les dérivés cationiques .....	29
<b>III.4. Ethers de polyglycosides d'alkyle.....</b>	<b>30</b>
III.4.1. Les dérivés non ioniques .....	30
III.4.2. Les dérivés anioniques .....	32
III.4.3. Les dérivés cationiques .....	33
III.4.4. Les dérivés amphotères .....	34
<b>III.5. Amination des polyglycosides d'alkyle .....</b>	<b>34</b>
<b>III.6. Autres dérivés de polyglycosides d'alkyle .....</b>	<b>34</b>
<b>IV. OBJECTIFS ET ORIENTATIONS DE RECHERCHE .....</b>	<b>35</b>
<b>IV.1. Les substrats .....</b>	<b>37</b>
IV.1.1. Les polyglycosides d'alkyle .....	37
IV.1.2. L'acide succinique .....	37
IV.1.3. L'anhydride succinique .....	38
<b>IV.2. Les produits ciblés .....</b>	<b>40</b>
<b>IV.3. La réaction d'estérification des polyglycosides d'alkyle par l'acide succinique .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.4. Les sous-produits .....</b>	<b>42</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>44</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>45</b>



<b>CHAPITRE II :</b>	<b>53</b>
<b>ESTERIFICATION DES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE PAR L'ACIDE SUCCINIQUE</b>	<b>53</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>53</b>
<b>I. GLYCOSIDATION DE FISCHER DES PENTOSEES ISSUES DES AGRORESSOURCES</b>	<b>53</b>
<b>II. SYNTHESE DES DERIVES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE A PARTIR D'ANHYDRIDE SUCCINIQUE</b>	<b>56</b>
<b>II.1. Rappels bibliographiques : Les dérivés de polyglucosides d'alkyle</b>	<b>56</b>
<b>II.2. Etude de l'estérification du <math>\beta</math>-L-arabinopyranoside d'octyle par l'anhydride succinique</b>	<b>58</b>
II.2.1. Recherche de conditions réactionnelles	58
II.2.2. Etude de la réaction par RMN	63
II.2.3. Détection des produits d'estérification et de polycondensation par spectrométrie de masse	65
<b>II.3. Etude sur d'autres substrats</b>	<b>69</b>
II.3.1. Etude de l'estérification par CPG, GC-MS et HPLC : Mise en place d'une méthode quantitative sur les <i>O</i> -succinyl monopentosides d'alkyle	69
II.3.1.1. Détection des produits d'estérification par CPG et GC-MS	69
II.3.1.2. Détection de l'anhydride et acide succinique par CPG et GC-MS	72
II.3.1.3. Dosage des produits d'estérification et des réactifs résiduels par CPG	72
II.3.1.4. Calcul de Degrés de Substitution par CPG	73
II.3.1.5. Calcul d'un Degré de Substitution par HPLC	74
II.3.2. Extension de la réaction à des mélanges de monoglycosides d'octyle	74
II.3.3. Extension de la réaction à des mélanges de polyglycosides d'alkyle	79
II.3.3.1. Synthèse et caractérisation de <i>O</i> -succinyl polyxylosides d'alkyle	79
II.3.3.2. Synthèse et caractérisation de <i>O</i> -succinyl polyglucosides d'alkyle obtenus à partir de polyglucosides d'alkyle commerciaux	82
<b>II.4. Etude des paramètres influençant la réaction</b>	<b>85</b>
II.4.1. Influence de la température	86
II.4.2. Influence du taux d'anhydride succinique	89
II.4.3. Cinétiques comparatives de l'estérification des monoxylosides d'octyle et des monoglucosides d'octyle	91
II.4.4. Cinétiques comparatives de l'estérification des monoxylosides d'octyle, décyle et dodécyle	93

II.4.5. Cinétiques comparatives de l'estérification des monoxylosides d'octyle et des polyxylosides d'octyle.....	96
<b>II.5. Conclusion.....</b>	<b>98</b>
<b>III. SYNTHESE DES DERIVES POLYXYLOSIDES D'ALKYLE A PARTIR D'ACIDE SUCCINIQUE .....</b>	<b>99</b>
<b>III.1. Rappels bibliographiques : Estérification des alcools par l'acide succinique.....</b>	<b>99</b>
<b>III.2. Etude de l'estérification des polyxylosides d'octyle par l'acide succinique .....</b>	<b>100</b>
III.2.1. Recherche de conditions réactionnelles .....	100
III.2.2. Etude de la réaction sans solvant en présence d'une base.....	103
III.2.3. Influence du taux d'acide succinique .....	105
<b>III.3. Préparation de <i>O</i>-succinyl polyxylosides de dodécyle/tétradécyle à partir d'acide succinique.....</b>	<b>108</b>
<b>III.4. Conclusion .....</b>	<b>109</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>110</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>111</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>165</b>

**CHAPITRE III : ..... 171****EVALUATION DES O-SUCCINYL POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE..... 171****INTRODUCTION ..... 171****I. PROPRIETES DES TENSIOACTIFS EN SOLUTION : THEORIES, MATERIELS ET METHODES..... 171****I.1. Paramètres de micellisation ..... 171**

I.1.1. Notion de Concentration Micellaire Critique (CMC) ..... 171

I.1.2. Les facteurs influençant la CMC ..... 174

I.1.2.1. Structure du tensioactif ..... 174

I.1.2.2. Electrolytes ou additifs organiques ..... 176

I.1.2.3. La température ..... 176

I.1.3. Mesure de la CMC : Méthode de Wilhelmy ..... 177

I.1.4. Autres paramètres ..... 178

I.1.4.1. La température de Krafft..... 178

I.1.4.2. Le point de trouble ..... 178

**I.2. Agrégation des tensioactifs en solution ..... 179****I.3. La tension de surface dynamique ..... 180**

I.3.1. Définition ..... 180

I.3.2. Mesure de la tension de surface dynamique : Pression maximale de bulle ..... 181

I.3.3. Notion de diffusion et d'adsorption ..... 182

I.3.4. Paramètres de Rosen et Hua ..... 184

**I.4. Les pouvoirs moussants et mouillants..... 186**

I.4.1. Les effets Gibbs-Marangoni : Pouvoir moussant..... 186

I.4.2. Pouvoir mouillant..... 186

**I.5. Le potentiel zêta ..... 187****I.6. Caractéristique analytique des compositions étudiées ..... 189****I.7. Prévion du comportement des compositions étudiées en solution..... 192****II. EVALUATION DU COMPORTEMENT DES TENSIOACTIFS EN SOLUTION . 198****II.1. Stabilité des nouveaux polypentosides d'alkyle..... 198**II.1.1. Formation du sel de sodium des *O*-succinyl polyxylosides de décyle ..... 198

II.1.2. Cinétiques d'hydrolyse ..... 201

<b>II.2. Etude de la solubilité et de la température de Krafft .....</b>	<b>204</b>
II.2.1. La solubilité .....	204
II.2.2. La température de Krafft .....	208
<b>II.3. Mesure de la CMC .....</b>	<b>211</b>
II.3.1. Etude des polyglycosides d'alkyle .....	211
II.3.2. Etude des <i>O</i> -succinyl polyxylosides d'alkyle.....	217
II.3.2.1. Influence du pH sur les <i>O</i> -succinyl polyxylosides d'octyle .....	217
II.3.2.2. Evaluation du succinate de disodium .....	219
II.3.2.2.1. Le succinate de disodium .....	219
II.3.2.2.2. Effet électrolytique du succinate de disodium sur les polyxylosides d'octyle .....	220
II.3.2.2.3. Effet électrolytique du succinate de disodium sur les <i>O</i> -succinyl polyxylosides de dodécyle .....	221
III.3.2.3. Les <i>O</i> -succinyl polyxylosides d'alkyle .....	222
II.3.3. Propriétés des dérivés polyglucosides d'alkyle .....	226
II.3.3.1. Les <i>O</i> -succinyl polyglucosides d'alkyle.....	226
II.3.3.2. Les dérivés de polyglucosides d'alkyle commerciaux .....	229
<b>II.4. Mesure de la tension de surface dynamique .....</b>	<b>230</b>
II.4.1. Etude des polyxylosides d'alkyle .....	230
II.4.2. Etude des <i>O</i> -succinyl polyxylosides d'alkyle.....	232
II.4.3. Détermination des coefficients de diffusion et d'adsorption.....	236
II.4.3.1. Etude des polyxylosides d'alkyle .....	236
II.4.3.2. Etude des <i>O</i> -succinyl polyxylosides d'alkyle.....	240
II.4.4. Détermination des paramètres de Rosen et Hua.....	243
<b>II.5. Mesure du pouvoir moussant.....</b>	<b>249</b>
II.5.1. Méthode Ross-Miles.....	249
II.5.2. Relation pouvoir moussant et vitesse maximale d'abaissement de la tension de surface dynamique.....	252
<b>II.6. Mesure du pouvoir mouillant.....</b>	<b>253</b>
II.6.1. Méthode Drave .....	253
II.6.2. Relation pouvoir mouillant et coefficient de diffusion.....	255
<b>II.7. Le potentiel zêta.....</b>	<b>257</b>
II.7.1. Choix d'un protocole expérimental .....	257
II.7.1.1. Mesure sur des émulsions.....	257
II.7.1.2. Mesure sur des solutions de monomères et de micelles insolubles.....	257
II.7.2. Mesure du potentiel zêta.....	258
II.7.2.1. Etude préliminaire sur les polyxylosides d'octyle.....	259
II.7.2.2. Influence de la chaîne alkyle .....	260
II.7.2.3. Influence du greffage d'unités succiniques .....	261
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>262</b>

<b>PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>267</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>275</b>
<b>CHAPITRE IV : .....</b>	<b>281</b>
<b>TOXICITE DES O-SUCCINYL POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE.....</b>	<b>281</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>281</b>
<b>I. TOXICITE DES TENSIOACTIFS :THEORIES, MATERIELS ET METHODES...</b>	<b>281</b>
<b>I.1. Mesure de la biodégradation des produits chimiques .....</b>	<b>281</b>
<b>I.2. Mesure de l'irritation .....</b>	<b>283</b>
<b>II. EVALUATION DE LA TOXICITE DES TENSIOACTIFS.....</b>	<b>286</b>
<b>II.1. Etude de la biodégradabilité ultime.....</b>	<b>286</b>
<b>II.2. Le test Red Blood Cell.....</b>	<b>290</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>293</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>295</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>298</b>



## Liste des abréviations

AcS	: Acide succinique
AnS	: Anhydride succinique
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	: Dichlorométhane
CMC	: Concentration micellaire critique
C <sub>n</sub> EO <sub>m</sub>	: Alcools éthoxylés de longueur de chaîne alkyle n et de m unités oxydes d'éthylène
CPG	: Chromatographie en phase gazeuse
Di	: Produits di-estérifiés
DMAP	: Diméthylaminopyridine
DMF	: Diméthyl formamide
DO	: Densité optique
DP1	: Monoglycosides d'alkyle
DP2	: Diglycosides d'alkyle
GC-MS	: Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
GPC	: Chromatographie par perméation de gel
HLB	: Balance hydrophile lipophile
HMDS	: Hexaméthylidisilazane
HPLC	: Chromatographie en phase liquide à haute performance
log P	: Coefficient de partage octanol/eau
MeOH	: Méthanol
Mono	: Produits mono-estérifiés
MS/MS	: Couplage masse/masse
MTBE	: Ether de méthyle 2-méthylpropyle
NaBH <sub>4</sub>	: Borohydrure de sodium
Pf	: Point de fusion
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
TA	: Température ambiante
<i>t</i> -BuOH	: <i>Tertio</i> -butanol
<i>t</i> -BuOK	: <i>Tertio</i> -butanoate de potassium
Tétra	: Produits tétra-estérifiés
THF	: Tétrahydrofurane

TMSCl : Chlorotriméthylsilane

tr : temps de rétention

Tri : Produits tri-estérifiés

Lors de la rédaction de cette thèse, nous avons rencontré un problème d'écriture vis-à-vis de l'abréviation APG. En effet, elle signifie Alkyl PolyGlycosides en anglais. En français, on traduit cela par PolyGlycoside d'Alkyle mais elle fait souvent référence seulement aux PolyGlucosides d'Alkyle et n'inclut pas les PolyPentosides d'Alkyle. C'est pourquoi, nous avons préféré utiliser les abréviations suivantes en nous inspirant de l'écriture APG :

APGly : PolyGlycosides d'Alkyle

APGlu : PolyGlucosides d'Alkyle

APP : PolyPentosides d'Alkyle

APX : PolyXylosides d'Alkyle

APA : PolyArabinosides d'Alkyle



## INTRODUCTION GENERALE



## Introduction générale

« *Surfactants must be safe and sustainable while insuring the future of mankind without altering today's life and hearth* » affirmait Bernard Brancq, directeur de la Recherche de la SEPPIC, le 22 juin 2008 lors du 7<sup>e</sup> congrès des tensioactifs CESIO 2008.<sup>1)</sup>

Les tensioactifs sont utilisés comme base de nombreuses formulations où interviennent des phénomènes interfaciaux. Les applications se situent dans des domaines variés allant de la grande consommation (détergents, émulsionnants, agents dispersants,...) à des niches à haute valeur ajoutée (membranes, cristaux liquides,...). Actuellement, de nombreux facteurs économiques (instabilité du prix du baril de pétrole, développement des pays émergents d'Asie), réglementaires (mise en place de la directive 1907/2006/CE (REACH), interdiction des alkylphénols polyéthoxylés) et l'évolution de l'opinion publique (syndrome de l'Encéphalopathie Spongiforme Bovine (ESB), prise en compte de l'impact environnemental) concourent à favoriser la croissance de tensioactifs obtenus à partir de ressources renouvelables. Pour faire face à ces changements, on assiste depuis plusieurs années à l'apparition de produits issus de la ressource végétale comme les esters de sorbitan<sup>2)</sup>, les esters de saccharose<sup>3)</sup>, les glucamines<sup>4)</sup> et les PolyGlycosides d'Alkyle (APGly)<sup>5)</sup>.

La société A.R.D. (Agro industrie Recherches et Développement), partenaire industriel de cette thèse, travaille depuis vingt ans sur le développement de nouvelles voies de valorisation des plantes de grandes cultures et de leurs co-produits (pulpe de betterave, son et paille du blé, ...). Ces recherches ont porté en partie sur l'extraction et la purification de pentoses (D-xylose et L-arabinose) issus de la fraction hémicellulosique du son de blé pour conduire à de nouveaux tensioactifs neutres glycosidiques, les PolyPentosides d'Alkyle (APP).<sup>6)</sup> Ces tensioactifs font partie des APGly mais se distinguent de leurs homologues dérivés du glucose (APGlu) par leur caractère plus hydrophobe et des propriétés de surface totalement différentes.

L'I.C.M.R. (Institut de Chimie Moléculaire de Reims) participe depuis de nombreuses années à la valorisation des agro-ressources régionales et travaille en étroite collaboration avec les industriels des régions Champagne-Ardenne et Picardie pour apporter son expertise

dans la recherche de nouvelles synthèses, la compréhension de certains mécanismes d'action et dans l'analyse chimique.

Ainsi, dans un but d'amélioration technico-économique des tensioactifs issus des filières agro-industrielles, ARD et l'ICMR souhaitent développer de nouveaux tensioactifs dérivés des APP selon des procédés de fabrication simples. Le thème de recherche porte sur la mise au point d'une nouvelle réaction de modification chimique des APP et sur l'établissement des relations structure-activités de ces nouvelles molécules. La modification chimique apportera aux nouveaux APP des changements de comportements aux interfaces dont le but premier est l'accès à des propriétés physico-chimiques jamais décrites pour des tensioactifs glycosidiques. Par ailleurs, ces nouveaux APP devront conserver une faible toxicité.

Les premiers verrous de la thèse concerneront la chimie organique et les méthodologies de synthèse développées. En effet, les procédés devront d'une part, être économiquement viables, c'est à dire être à la fois quantitatifs et permettre une diminution du coût de revient industriel par rapport aux dérivés conventionnels et d'autre part, contribuer à l'amélioration du bilan énergétique et environnemental des tensioactifs. Pour cela, une stratégie de croisement des filières pourra permettre d'utiliser des substrats d'origine végétale issus de l'oléochimie et/ou viticole peu valorisés et de faible coût.

Dans un second temps, l'évaluation des propriétés physico-chimiques intrinsèques des composés permettra de valider les stratégies de synthèse par la mise en place de tests de performances. L'étude de l'activité de surface ou de la capacité moussante des tensioactifs sera abordée. Ainsi cette thèse permettra le développement de solutions efficaces et innovantes pour les secteurs tels que la détergence et la cosmétique.

Nous chercherons donc à modifier les propriétés tensioactives des polyglycosides d'alkyle, par exemple la mousse ou le pouvoir mouillant, par des transformations chimiques appropriées. Une gamme de dérivés sera obtenu en utilisant des méthodes relativement simples basées essentiellement sur le caractère nucléophile des groupements hydroxyles. Des éthers ou esters polyalkoxylés, des dérivés ioniques de type sulfates et phosphates dérivés du glucose ont été décrit<sup>5)</sup>, alors qu'aucun exemple de dérivés de sucres à 5 atomes de carbone ne figure parmi ce que l'on nomme « les APGly de 3<sup>e</sup> génération ».

Enfin, le dernier aspect concernera la mesure de la toxicité de ces nouvelles molécules en vue d'une homologation.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre constitue une mise au point bibliographique sur les polyglycosides d'alkyle et leurs dérivés : APGly de 1<sup>re</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> génération. Nous décrirons le choix des substrats, la nature des produits ciblés et la stratégie de modification chimique.

Le deuxième chapitre exposera la recherche des conditions de synthèse et la mise en place des techniques analytiques sur des molécules modèles. La synthèse sera ensuite transposée à des substrats plus complexes. Par ailleurs, l'étude des paramètres influençant la réaction sera réalisée.

Le troisième chapitre, après un rappel des techniques et théories d'évaluation des tensioactifs, est consacré à l'étude en solution de ces nouveaux dérivés de polyglycosides d'alkyle.

Enfin, le dernier chapitre détaille la toxicité de ces dérivés de polyglycosides d'alkyle à travers leur biodégradabilité ultime et leur irritation oculaire *in vitro*.



## Références bibliographiques

- 1 B. Brancq, *World Surfactants Congress CESIO*, 7<sup>th</sup>, Paris (France), Juin 22-25, **2008**
- 2 Y. Queneau, S. Chambert, Céline Besset et R. Cheaib, *Carbohydr. Res.*, **2008**, 343, 1999
- 3 S. Piccicuto, C. Blecker, J.-C. Brohée, A. Mbampara, G. Lognay, C. Deroanne, M. Paquot et M. Marlier, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **2001**, 5, 209
- 4 J. Guilbot, *Oléagineux, corps gras, lipides*, **2006**, 13, 178
- 5 W. von Rybinski, K. Hill, G. Stoll, Alkyl Polyglucosides. Technology, Properties and Applications. *Verlag Chemie, Weinheim*, **1996**  
D. Balzer et H. Lüders, Nonionic surfactants Alkyl Polyglucosides, vol. 91, *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2000**
- 6 S. Petit, C. Landréat, R. Ralainirina, R. De Baynast, Fr. Patent FR 2712889, A.R.D., **1993**  
S. Petit, C. Landréat, R. Ralainirina, R. De Baynast, Fr. Patent FR 2712890, A.R.D., **1993**  
J. N. Bertho, P. Mathaly, V. Dubois, R. De Baynast, Fr. Patent FR 2723858, A.R.D., **1994**  
J. N. Bertho, P. Mathaly, V. Dubois, R. De Baynast, Fr. Patent FR 2744648, A.R.D., **1996**





## CHAPITRE I

### BIBLIOGRAPHIE SUR LES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE



# Chapitre I :

## Bibliographie sur les PolyGlycosides d'Alkyle

### Introduction

L'apparition de nouveaux produits sur le marché des tensioactifs doit obéir à un certain nombre de contraintes. En effet, un tensioactif doit répondre aux critères environnementaux (être non toxique et biodégradable) et d'usage (être facile à formuler avec d'autres composants). De plus, ces propriétés doivent être accompagnées d'un rapport performance/coût optimum.

Les PolyGlycosides d'Alkyle (APGly) apportent des solutions à toutes ces problématiques et ils se distinguent des autres tensioactifs par leur origine totalement végétale.<sup>1, 2, 3)</sup> En effet, leur structure est constituée d'une chaîne alkyle provenant des huiles végétales et d'une tête polaire provenant notamment du fractionnement des polysaccharides des céréales (hémicellulose, amylose, amylopectine et cellulose) en unité sucre.

Ce chapitre sera consacré à une mise au point bibliographique sur les tensioactifs et plus précisément sur les APGly de 1<sup>re</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> génération afin d'introduire nos stratégies de recherche.

## I. Généralités sur les tensioactifs

### I.1. Définition

Un tensioactif est une molécule constituée de deux parties d'affinité opposée : une partie hydrophile et une partie hydrophobe (Schéma 1).

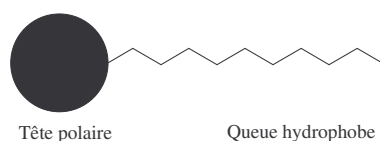


Schéma 1 : Structure d'un tensioactif

Cette opposition confère à ces substances la capacité de s'adsorber à l'interface de deux milieux non miscibles. Les tensioactifs sont parfois nommés selon leurs fonctions dans une formulation :

- Agents moussants,
- Agents mouillants,

- Agents dispersants,
- Agents émulsionnants.

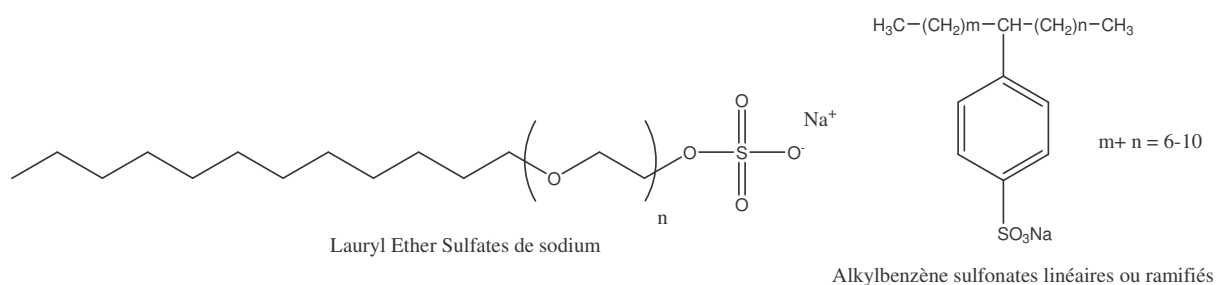
## I.2. Les différentes classes de tensioactifs

Il est possible de distinguer quatre grandes classes de tensioactifs qui sont regroupés suivant la nature de la partie hydrophile : les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques et amphotères ou zwitterioniques.<sup>4)</sup>

### I.2.1. Les tensioactifs anioniques

Ce sont les tensioactifs les plus utilisés à l'échelle industrielle. Ils comprennent :

- Les dérivés carboxylates dont les plus anciens, les savons, sont obtenus par saponification des triglycérides d'origines animale ou végétale
- Les dérivés sulfates ou sulfonates dont les lauryl éther sulfates de sodium, agents moussants très efficaces et peu chers qui se retrouvent dans la majorité des shampoings et gels douches
- Les dérivés alkylbenzène sulfonates linéaires ou ramifiés qui possèdent les plus importants tonnages et sont utilisés principalement dans le domaine de la détergence. Ils ont souffert d'une psychose concernant leur toxicité mais des études récentes ont démontré qu'ils n'étaient nocifs ni pour l'homme ni pour l'environnement.<sup>5)</sup>
- Les dérivés phosphates mono-ester ou di-esters utilisés essentiellement pour le dégraissage des pièces métalliques.

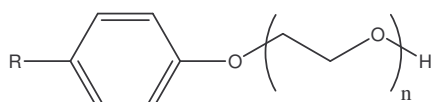


### I.2.2. Les tensioactifs non ioniques

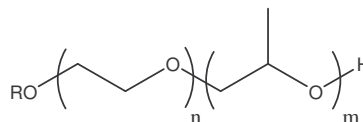
Deux principales catégories se distinguent sur ces tensioactifs :

Les tensioactifs polyéthoxylés et/ou polypropoxylés dérivés des alcools, des esters, des amines ou des amides. Ils sont obtenus par condensation d'unités oxyde d'éthylène et/ou oxyde de propylène. Le terme générique alkoxylé est parfois employé pour nommer ces produits possédant indifféremment des unités éthyléniques ou propyléniques. La chaîne

éthoxyle constitue la partie polaire alors que la chaîne propoxyle et la chaîne alkyle constituent la partie hydrophobe. Parmi les alcools éthoxylés, les alkylphénols polyéthoxylés ont beaucoup été utilisés pendant les années 90 dans les lessives mais leur faible biodégradabilité et la persistance des alkylphénols toxiques pour l'environnement ont amené l'union européenne à limiter leur utilisation depuis 2005.<sup>5)</sup>



alkylphénols polyéthoxylés

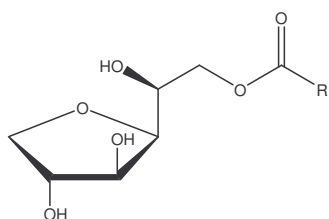


alcools polyéthoxylés et polypropoxylés

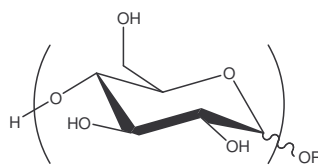
R = Chaîne alkyle

Les tensioactifs dérivés de polyols :

- Les dérivés du sorbitol : les esters de sorbitan sont obtenus par déshydratation du sorbitol puis estérification avec un acide gras. De plus, ils peuvent être alkoxylés.
- Les dérivés du saccharose : les mono, di ou tri-esters du sucrose sont synthétisés par transestérification d'esters méthyliques d'acide gras par le saccharose.
- Les glucamides : leur synthèse est réalisée en deux étapes à partir du glucose. La première étape est une réaction d'amination réductrice du glucose par la méthylamine. Puis, la seconde étape est une amidification avec un acide gras pour introduire la chaîne alkyle.
- Les APGly : ils sont obtenus par une réaction de glycosidation ou transglycosidation d'un glycoside (principalement le glucose) avec un alcool gras pour conduire aux PolyGlucosides d'Alkyle (APGlu).

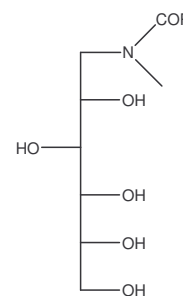


Esters de sorbitan



APGlu

R = Chaîne alkyle

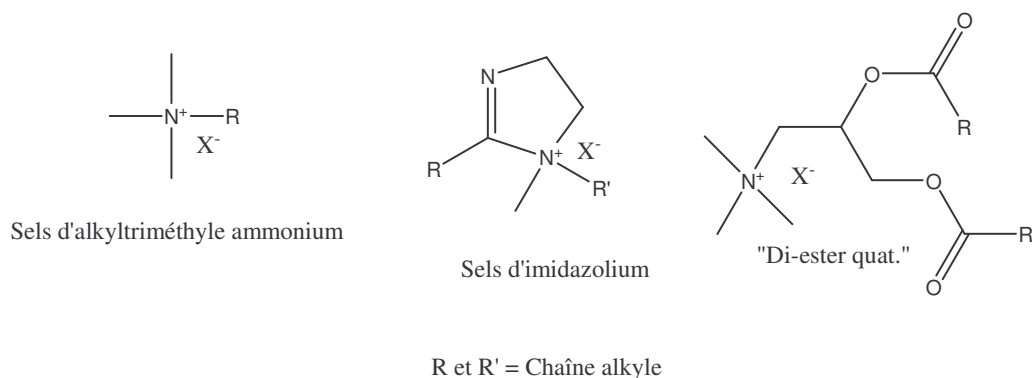


Glucamides

### I.2.3. Les tensioactifs cationiques

Ils sont exclusivement constitués de dérivés d'amines. On distingue les sels d'alkyltriméthyle ou d'alkylbenzyl diméthyle ammonium obtenus par substitution nucléophile d'une amine tertiaire sur un alcool gras ; les sels d'imidazolium synthétisés en deux étapes : réaction d'une diamine sur un acide gras suivi d'une quaternisation ; et les esters

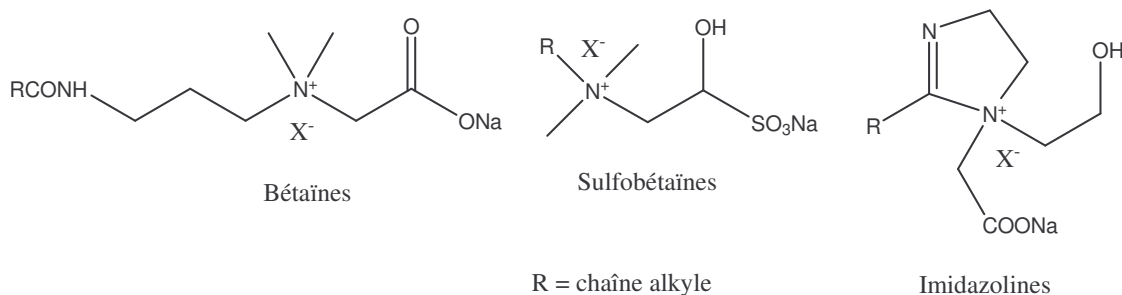
d'ammonium nommés « esters quat. » obtenus par estérification d'un alcoolamine tertiaire par un acide gras suivi d'une quaternisation. L'étape clef reste la quaternisation de l'amine tertiaire afin d'obtenir l'ion ammonium correspondant.



#### I.2.4. Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques

Ils découlent des deux classes précédentes en couplant sur une même molécule une charge négative et positive :

- Les bétaines et les sulfobétaines sont obtenues par substitution nucléophile d'une amine tertiaire sur un halogénoacétate ou un halogénosulfonate.
- Les imidazolines sont synthétisées, quant à elles, à partir des sels d'imidazolium mais en quaternisant l'amine tertiaire avec un halogénoacétate.



### I.3. Le marché des tensioactifs

#### I.3.1. La répartition mondiale et européenne

En 2006, le volume mondial des tensioactifs était de l'ordre de 10,6 millions de tonnes/an et correspondait à un chiffre d'affaires de 18,9 milliards d'euros (Tableau 1). Ce marché a une croissance globale de l'ordre de 2,6% par an.<sup>6)</sup>

Région	Volume (kT/an) en 2006	Coût (millions de dollars) en 2006	Croissance 2006-2011 (%)
Amérique du Nord	2 918	6 774	1,3
Europe de l'Ouest	2 558	3 763	0,7
Japon	765	1 957	0,1
Chine	1 570	2 054	7,3
Moyen orient	386	616	2,4
Afrique	312	486	2,4
Amérique Latine	907	1 670	5,4
Europe de l'Est et Centrale	1 164	1 617	2,3
Total	10 578	18 935	2,6

Sont exclus les savons naturels et les lignosulfates. Ces quantités sont à 100% de matière active

Tableau 1 : Consommations mondiales par principales régions en 2006<sup>6)</sup>

L'Europe de l'Ouest se positionne comme le deuxième consommateur de tensioactifs après l'Amérique du Nord puis viennent les pays en forte croissance tels la Chine et l'Amérique Latine.

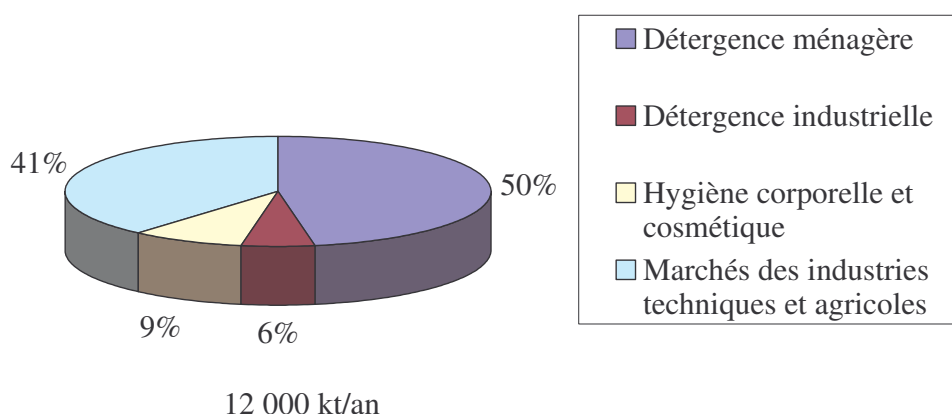
La répartition suivant les différentes classes de tensioactifs montre qu'en Europe de l'Ouest (Tableau 2), ce sont les non ioniques avec les dérivés alkoxylés qui sont les plus importants alors que dans le monde, les tensioactifs anioniques possèdent les volumes les plus conséquents. Les tensioactifs cationiques et amphotères ont les mêmes proportions en Europe de l'Ouest et dans le monde.

Classes	Volume en Europe de l'Ouest (kT/an)	Pourcentage en Europe	Pourcentage dans le monde
Anioniques	970	40 %	> 60%
Non ioniques	1245	51 %	30%
Cationiques	179	7 %	< 10%
Amphotères	57	2 %	
Total	2451	/	/

Tableau 2 : Proportions européennes des différentes classes de tensioactifs en 1999<sup>4)</sup>

Trois principaux secteurs d'activités se distinguent, à savoir, les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels (Graphique 1).

## Domaines d'application en 2003

Graphique 1 : Volume mondial par domaines d'application en 2003<sup>7)</sup>

Le secteur de la détergence est le plus gros consommateur de tensioactifs. Il comprend la détergence ménagère, la détergence industrielle et la détergence institutionnelle (écoles, hôpitaux, ...). L'industrie agroalimentaire très préoccupée par les problèmes d'hygiène et de désinfection représente le plus gros marché de la détergence industrielle. La détergence ménagère regroupe quant à elle plusieurs grandes classes de produits : les produits de vaisselle, les produits d'entretien, les adoucissants et les lessives qui, à elles seules, représentent plus de 50% du marché des tensioactifs.

Le secteur de la cosmétique comprend la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavant tels les shampooings, les gels douches et les dentifrices où la propriété de détergence est recherchée) et la cosmétique blanche (produits de beauté en général c'est-à-dire les crèmes, les laits, les maquillages et autres produits de soins où les tensioactifs sont principalement utilisés dans ce cas là pour générer des émulsions).

Le reste (41%) se retrouve dans le secteur des usages industriels et agricoles (traitement du cuir, synthèse des matières plastiques, nettoyage et dégraissage des matériaux, dispersion de pigments dans les peintures, produits phytosanitaires, ...)

### I.3.2. Le secteur des tensioactifs en France

En 2005, à l'échelle de la France, les quantités de tensioactifs étaient de l'ordre de 400 kT/an dont 110 kT/an de tensioactifs d'origine végétale (Tableau 3). Toutefois, ces nouveaux



tensioactifs restent plus onéreux (3-4 \$/kg) que les tensioactifs courants (1-2 \$/kg) et sont présents sur des marchés de niches.<sup>8)</sup>

Applications	Volume (kT/an)	Pourcentage (%)
Détergents ménagers	40	36,4
Détergents « autres »	2	1,8
Cosmétique	35	31,8
Produits industriels & agricoles	3	2,7
Autres produits (forages pétroliers, ...)	30	27,3

Tableau 3 : Répartition par domaines d'application des tensioactifs d'origine végétale sur le marché français en 2005<sup>9)</sup>

Une étude de l'ADEME-AGRICE<sup>9)</sup> prévoit une croissance du marché français de +7,5% sur les périodes de 2005 à 2030 selon un des scénarii envisagés:

- Contexte géopolitique conflictuel avec un prix du baril évoluant par ajustement *ad hoc*
- Prise de conscience sociétale en ce qui concerne les bioproduits
- Recherche se mettant en place et se concentrant davantage sur les bioproduits

Ainsi, le marché des tensioactifs devrait se stabiliser autour de 400 kT/an en 2015 et 380 kT/an en 2030 dont la part de tensioactifs d'origine végétale sera de 173 kT/an en 2015 et 208 kT/an en 2030.

Nous assistons actuellement à une demande croissante pour des tensioactifs, d'une part produits à partir de ressources renouvelables et d'autre part, biodégradables. Cette situation est liée à des problèmes à la fois de coût et d'environnement, ce dernier aspect pouvant être résumé par la notion de « chimie verte » introduite par P. Anatas et J. Warner<sup>10)</sup>. La chimie du végétal appartient au concept de chimie verte, mais nous emploierons le terme de chimie verte pour tout ce qui concernera l'utilisation des ressources renouvelables.

Parmi les tensioactifs d'origine végétale, les plus importants sont les APGly qui connaissent aujourd'hui un réel intérêt. Cependant, les brevets concernant leurs synthèses et leurs applications sont tombés dans le domaine public. Ainsi, pour faire face à la concurrence des pays émergents et notamment à leur capacité de production à moindre coût, il faut innover et chercher à synthétiser de nouveaux APGly plus performants et à plus haute valeur ajoutée tout en conservant leur spécificité d'origine végétale.

## II. Les PolyGlycosides d'Alkyle : synthèses et propriétés

### II.1. Historique

Les premiers APGly étaient des polyglucosides d'éthyle et ils ont été synthétisés et identifiés dans le laboratoire d'Emil Fischer en 1893.<sup>11)</sup> La première application de ces nouveaux tensioactifs est apparue 40 ans plus tard et concernait la détergence mais ils tombèrent dans l'oubli du fait des coûts élevés de production et de la présence de tensioactifs performants déjà existants.<sup>12)</sup>

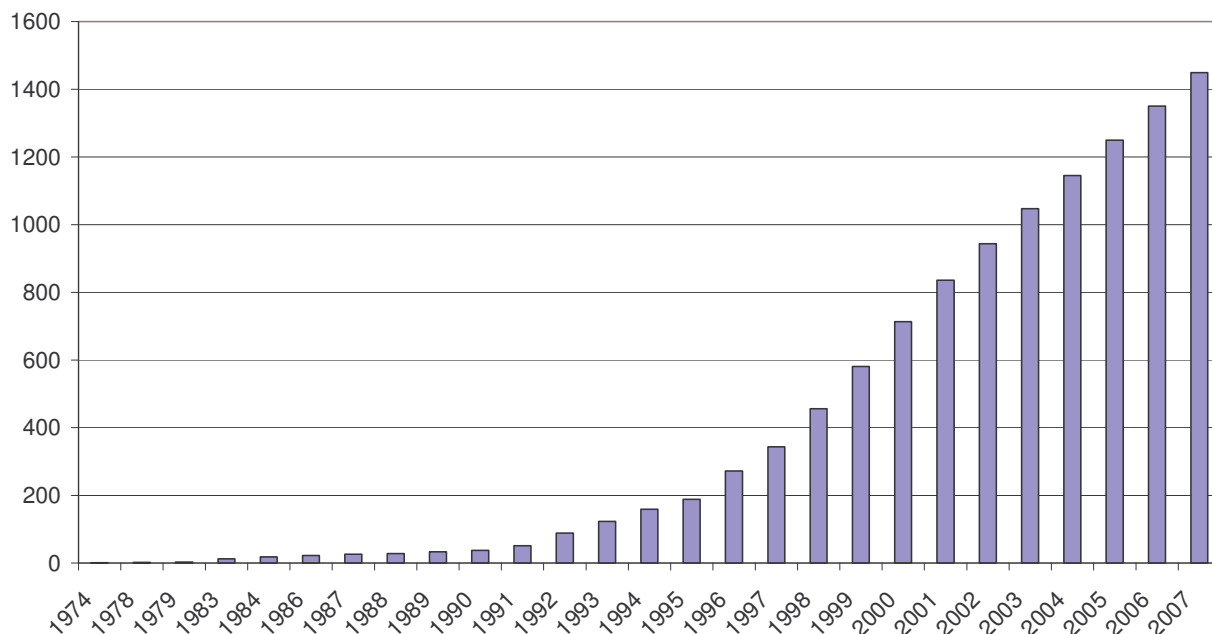
Ce n'est qu'à la fin des années 70 que Rohm & Haas a commercialisé un polyglucoside d'octyle/décyle. Cependant, ses propriétés tensioactives faibles ont limité son utilisation.<sup>13)</sup>

Au milieu des années 80, la prise en compte de l'impact environnemental des produits chimiques a entraîné un regain d'intérêt pour cette catégorie de tensioactifs. L'utilisation des  $\beta$ -D-glucoside d'octyle et  $\beta$ -D-maltoside de dodécyle en biologie pour la cristallisation des protéines membranaires a prouvé qu'ils étaient non toxiques. De plus, des études sur le métabolisme de ces composés ont démontré leur innocuité pour l'homme.<sup>14)</sup> Ainsi, plusieurs compagnies telles A.E. Staley, Procter & Gamble, Atlas Chemical Industries et Henkel, ont démarré des programmes de développement d'APGly à plus longue chaîne (dodécyle et tétradécyle) pour les industries de la détergence et surtout de la cosmétique.<sup>15)</sup>

Au début des années 90, d'autres entreprises se sont lancées dans la fabrication des APGly telles que Hüls<sup>16)</sup>, Kao Corp.<sup>17)</sup>, ICI et SEPPIC car les critères de sélection des tensioactifs ont changé et les APGly y répondent bien :

- Biodégradabilité élevée et écotoxicité faible,
- Pas d'irritation pour la peau,
- Conservation d'un bon rapport coût/ performance,
- Utilisation des ressources renouvelables d'origine non fossile,
- Compatibilité et synergie avec les tensioactifs traditionnels.

Aujourd'hui, le dépôt de nombreux brevets concernant leurs fabrications ou leurs applications confirme l'intérêt croissant des industriels pour ces produits (Graphique 2).



Graphique 2 : Nombre de références bibliographiques cumulées et recensées lors d'une recherche SciFinder Scholar avec les mots clefs suivants : « alkyl polyglucosides » or « alkyl polyglucoside » or « alkyl polyglycosides » or « alkyl polyglycoside »

## II.2. Synthèse

La réaction permettant d'obtenir les APGly est une réaction de glycosylation ou de glycosidation (Schéma 2). Elle consiste à créer une liaison acétalique entre un donneur de glycosyle et un accepteur de nature variable, via une réaction de substitution nucléophile de l'accepteur sur le donneur de glycosyle. La molécule obtenue est constituée du glycoside, provenant du donneur de glycosyle, et de l'aglycone, provenant de l'accepteur. On parle de la glycosidation du donneur ou de la glycosylation de l'accepteur.

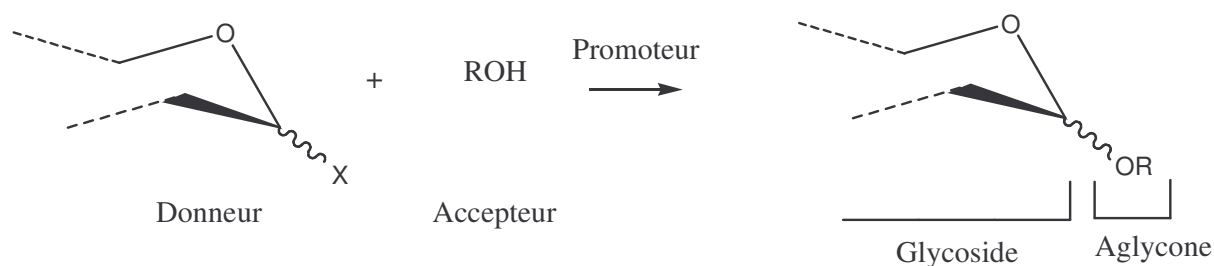
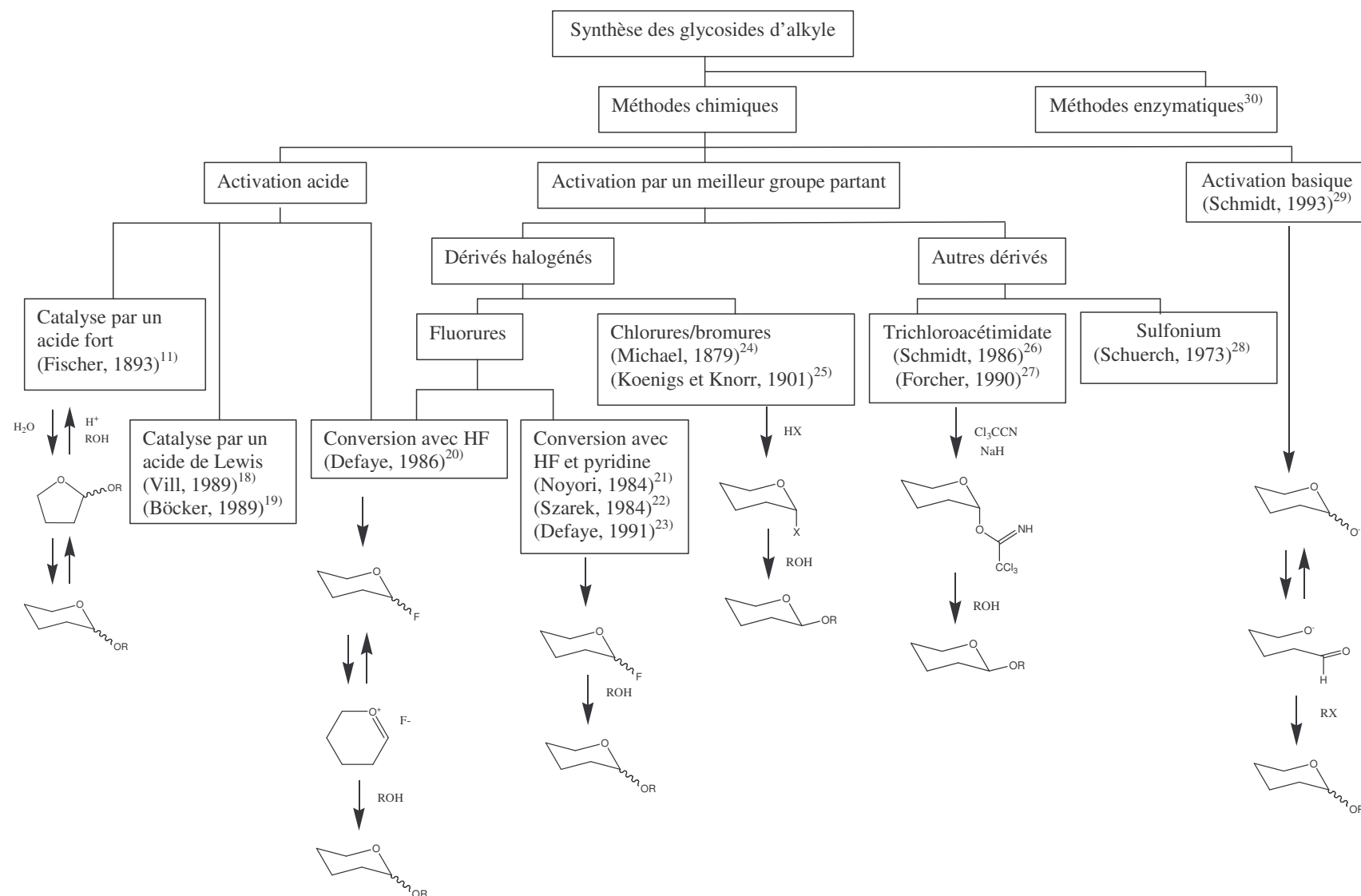


Schéma 2 : Synthèse des APGly

Le Schéma 3 suivant regroupe les différentes voies de synthèse des glycosides d'alkyle.



Les APGLy chimiquement purs sont obtenus par synthèse stéréosélective selon les réactions de Koenigs-Knorr<sup>24, 25)</sup>, de Schmidt<sup>26, 27)</sup>, de Schuerch<sup>28)</sup>, en catalyse basique<sup>29)</sup> ou en catalyse acide<sup>18-23)</sup> ou encore selon des réactions enzymatiques<sup>30)</sup>. Ils sont alors utilisés pour des applications bien spécifiques telle la cristallisation des protéines membranaires.<sup>14)</sup>

Par contre, pour des applications où la régiosélectivité et la stéréosélectivité ne sont pas recherchées, leur synthèse peut être réalisée selon les conditions de Fischer<sup>11)</sup>. Cette synthèse est conduite en une ou deux étapes (Schéma 4) :

- Glycosidation directe du sucre préférentiellement le glucose avec un alcool gras,
- Glycosylation d'un alcool à chaîne courte, en règle générale le butanol, avec le glucose puis réaction de transglycosidation du glucoside de butyle par un alcool gras à plus longue chaîne. L'évaporation du butanol permet de déplacer l'équilibre.

D'autre part, l'alcool gras est introduit en excès et joue aussi le rôle de solvant. Il est ensuite évaporé ou non sur un évaporateur sur couche mince.<sup>31)</sup>

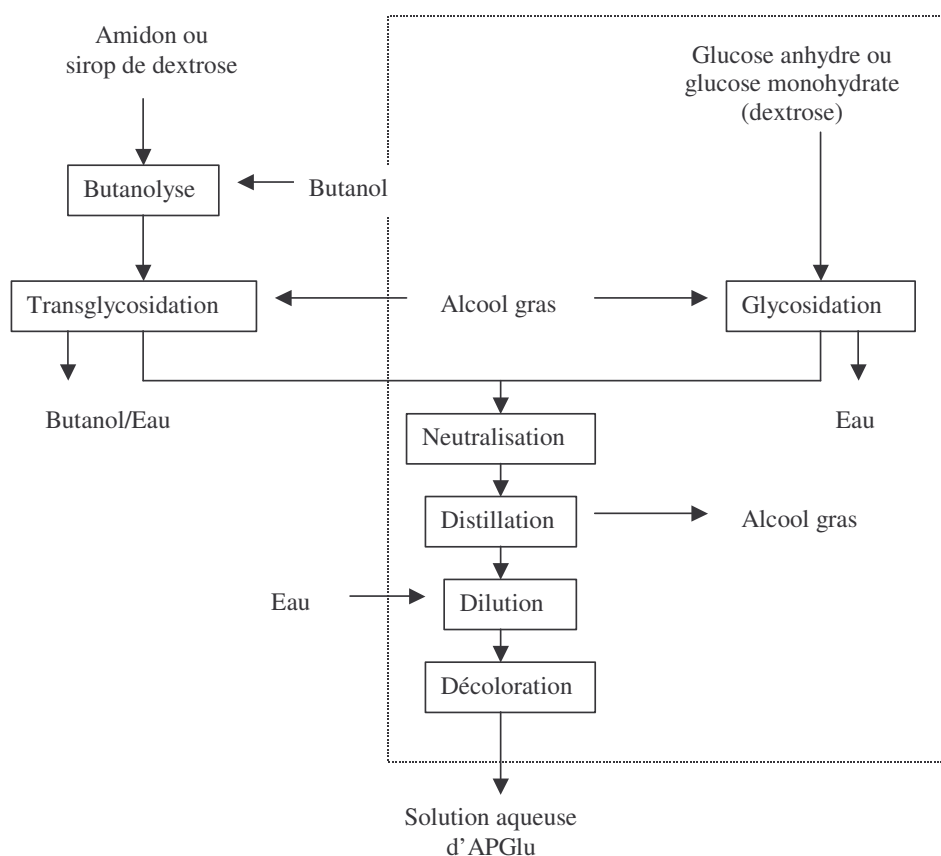


Schéma 4 : Glycosidation ou transglycosidation selon les conditions de Fischer<sup>11, 32, 33)</sup>

Le contrôle de la longueur de la chaîne alkyle et du Degré de Polymérisation des sucres (DP=1,1-2,2) permet de moduler leurs propriétés tensioactives. Ce DP correspond au pourcentage molaire de chaque espèce dans le mélange :

$$DP = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i}{100} * i \quad [1]$$

où  $P_i$  est le pourcentage molaire dans le mélange d'une espèce oligomère de degré de polymérisation  $i$ .

### II.3. Analyse

L'analyse de ce type de produits est assez difficile car les produits synthétisés sont des mélanges complexes d'isomères. On peut distinguer différentes classes d'isomérisation. La stéréoisomérisation  $\alpha/\beta$  de la liaison anomérique, l'isomérisation structurale des différentes formes du glucose : furanose/pyranose et l'isomérisation de liaison où les liaisons interglycosidiques  $\alpha/\beta$ -1,6 et  $\alpha/\beta$ -1,4 sont préférées. La technique analytique la plus utilisée est la chromatographie en phase gazeuse après une étape de silylation. Cette étape préalable permet de silyler les fonctions hydroxyles afin de diminuer les températures de volatilisation et de réaliser l'analyse sur une colonne apolaire. D'autres techniques comme l'HPLC, la chromatographie sur couche mince ou la spectrophotométrie sont aussi employées.<sup>1, 2)</sup>

### II.4. Evaluation

Brancq *et al.*<sup>34)</sup> ont introduit, en 1995, la notion d'APGly de 1<sup>re</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> génération. Les APGly de 1<sup>re</sup> génération sont les APGly moussants. Ceux-ci sont caractérisés par une chaîne alkyle pouvant compter de huit à seize atomes de carbone, préférentiellement de dix à quatorze. Cette propriété moussante a ouvert la voie à de nombreuses applications industrielles.

Les APGly de 2<sup>e</sup> génération englobent tous les APGly autres que les APGly de 1<sup>re</sup> génération. A cet effet, nous pouvons citer les polyglycosides de butyle qui peuvent être utilisés en tant qu'hydrotropes dans les produits compacts ; les polyglycosides de 2-éthylhexyle qui forment peu de mousse et peuvent ainsi être utilisés dans le nettoyage industriel ; et les polyglycosides de hexadécyle/octadécyle qui présentent de nombreux avantages par rapport aux émulsionnants éthoxylés. Nous reviendrons plus précisément sur ces propriétés lorsque nous aborderons l'évaluation de nos nouveaux tensioactifs.

Tous ceci nous a permis de mettre en évidence l'intérêt acquis et grandissant des APGly. Aujourd'hui, les APGly de 1<sup>re</sup> et 2<sup>e</sup> génération sont disponibles commercialement avec de forts tonnages (SEPPIC, Cognis, ...). Cependant, leur propriété limitée dans certaines applications a amené les industriels à développer les APGly de 3<sup>e</sup> génération. Ces APGly sont

obtenus par modification chimique des APGly de 1<sup>re</sup> et 2<sup>e</sup> génération en exploitant la réactivité des hydroxyles libres de la tête sucre. Suivant la nature du greffon, cette dérivation peut conduire à des nouveaux APGly anioniques afin d'augmenter leur propriété moussante, des APGly cationiques pour cibler le marché du soin du cheveu, des APGly non ioniques pour élaborer des produits non moussants pour le marché de la détergence et des APGly amphotères pour les shampooings.

L'état des lieux sur les APGly de 3<sup>e</sup> génération va nous permettre d'avoir une vision plus claire sur les différentes réactions de greffage, et d'étendre ces stratégies de modification chimique aux PolyPentosides d'Alkyle (APP).

### III. Les APGly dits de « 3<sup>e</sup> génération »

#### III.1. Introduction

Notre recherche bibliographique se veut la plus exhaustive possible. Cependant, les dérivés d'APGly sont si nombreux, qu'il devient difficile de garantir la présence de chacun d'eux sur le Schéma 5 suivant.

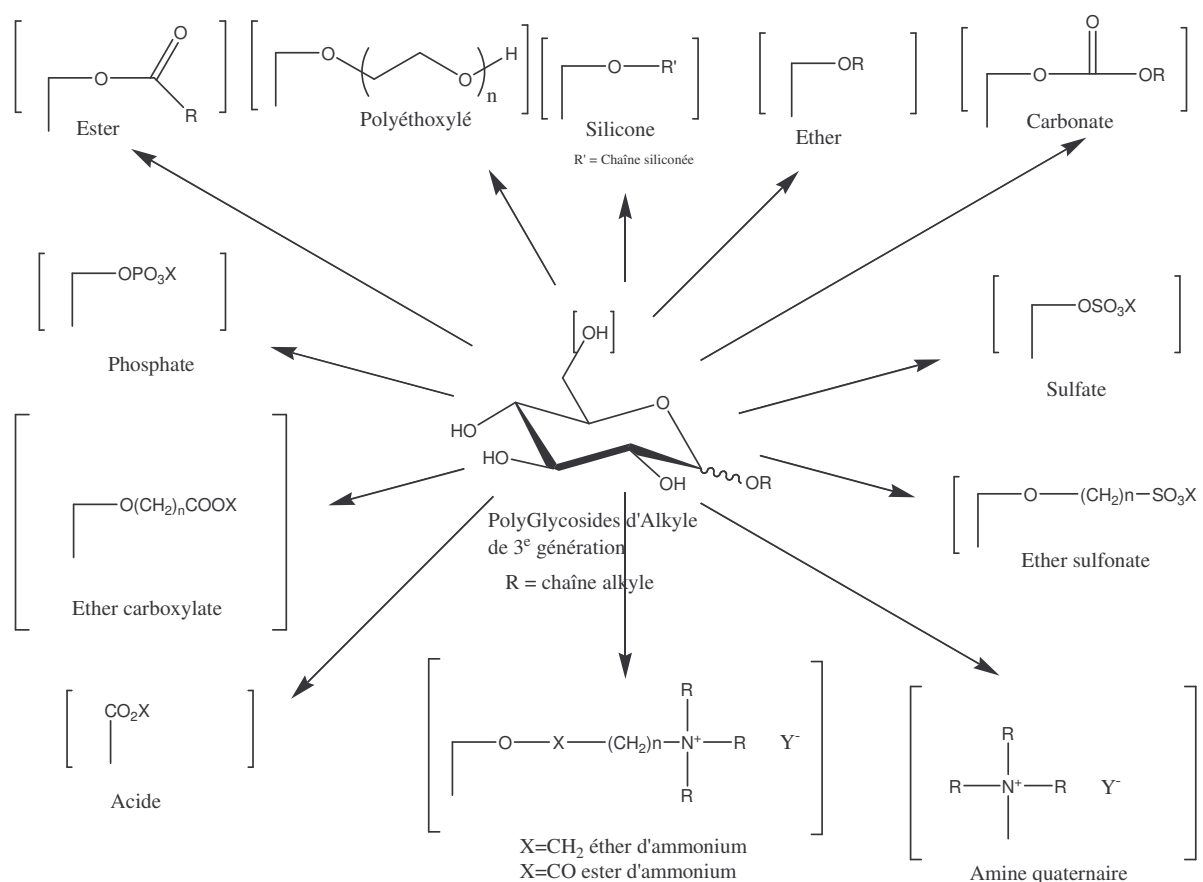


Schéma 5 : Exemples de dérivés d'APGly<sup>1, 2)</sup>

Nous allons revenir sur la synthèse des dérivés d'APGly du Schéma 5.

D'autres dérivés d'APGly existent :

- Les thioglucosides d'alkyle réalisés à partir d'un thioalcool et d'un sucre<sup>35)</sup>
- Les glucosides d'alkényle possédant une chaîne alkyle insaturée<sup>36)</sup>
- Les fluoroalkyl glucosides<sup>37)</sup>
- Les silicoalkyl glucosides<sup>38)</sup>
- Les *N*-alkylcarbamoysucroses obtenus à partir de sucrose et d'isocyanates d'alkyle<sup>39)</sup>
- Les APGly utilisant un espaceur entre la tête sucre et la chaîne alkyle<sup>40)</sup>

mais, nous n'aborderons pas ici leurs synthèses.

### III.2. Oxydation des polyglycosides d'alkyle

Les APGly peuvent être oxydés sur l'hydroxyle primaire. Boelrijk et Reedijk<sup>41)</sup> ont, ainsi, réalisé des cinétiques d'oxydation avec du bromate de sodium comme oxydant et du tétr oxyde de ruthénium comme catalyseur dans une solution basique. La régiosélectivité de l'oxydation de l'alcool primaire est de 60%. Ils observent, en effet, 22% de sous-produits provenant de l'oxydation des hydroxyles secondaires ou de la dégradation partielle de la tête sucre.

Ripke *et al.*<sup>42)</sup> ont obtenu de meilleur rendement (80%) en oxydant le  $\alpha$ -D-glucopyranoside de dodécyle en présence d'oxygène et d'un catalyseur oxyde de platine (catalyseur d'Adams) dans une solution légèrement basique. Dans les mêmes conditions<sup>19)</sup>, le  $\alpha$ -D-maltoside de tétradécyle est oxydé en acide tétradécyl- $\alpha$ -D-malturonique sélectivement sur l'alcool primaire de l'unité terminale saccharidique (Schéma 6).

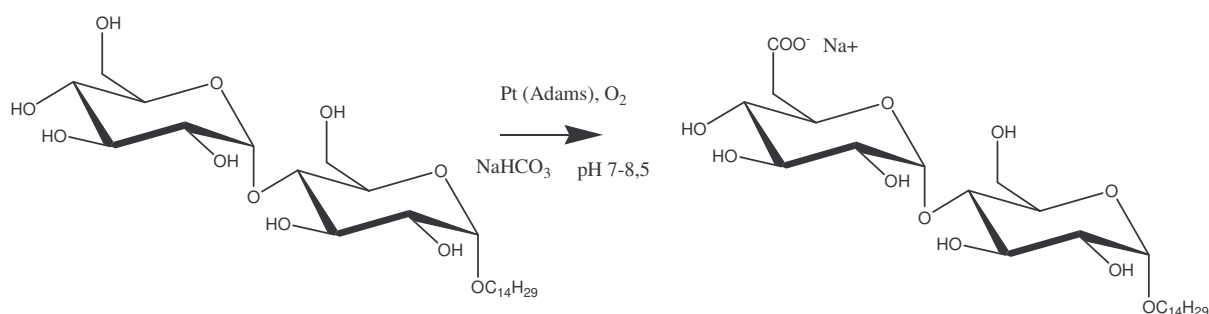


Schéma 6 : Synthèse d'un dérivé carboxylate d'APGly<sup>19)</sup>

Nous pouvons aussi présenter ici une autre stratégie de synthèse où le produit de départ n'est plus un APGly mais un acide uronique comme l'acide galacturonique (Schéma 7). Cet acide forme notamment l'unité constitutive des pectines (substances polysaccharidiques présentes, au même titre que la cellulose ou la lignine, dans les parois de



la plupart des cellules végétales). On le retrouve notamment dans la pulpe des betteraves sucrières. La préparation de l'acide alkyl galacturonique se fait en deux étapes. Tout d'abord, on réalise une réaction de glycosidation de l'acide galacturonique dans un excès d'alcool gras. Cette réaction n'étant pas sélective, l'estérification de la fonction acide s'effectue. C'est pourquoi, une étape de saponification est ensuite nécessaire pour obtenir le produit voulu.<sup>43)</sup>

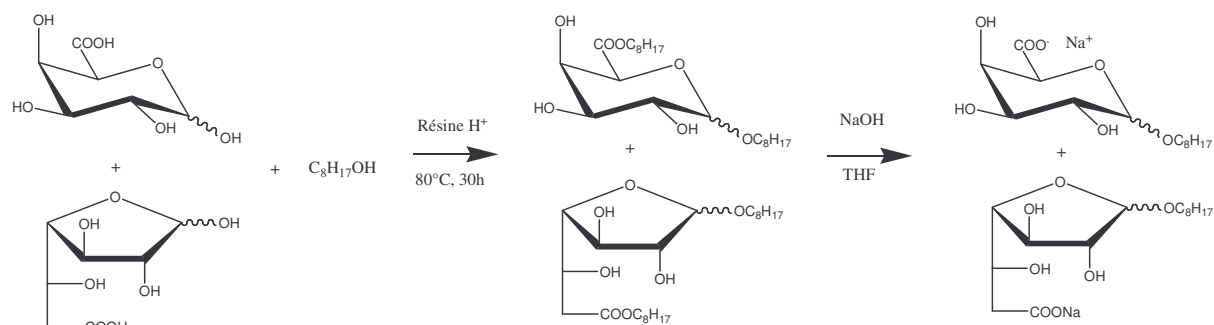


Schéma 7 : Synthèse d'un acide alkyl galacturonate de sodium<sup>43)</sup>

### III.3. Esters de polyglycosides d'alkyle

#### III.3.1. Les dérivés sulfates

Il est possible de préparer des sulfates dérivés des APGly par traitement par un complexe trioxyde de soufre-pyridine dans la pyridine anhydre. Les auteurs observent une régiosélectivité de la réaction sur l'alcool primaire de l'ordre de 75% et 55% pour un mélange de  $\alpha$  et  $\beta$ -D-glucopyranoside de dodécyle. Par contre, la sulfatation d'un  $\beta$ -maltopyranoside de tétradécyle conduit à un mélange de tétradécyl  $\beta$ -D-maltopyranosides 6' et 6-sulfate dont les proportions sont respectivement de 88/12. La purification des produits est réalisée par HPLC en phase-inverse après acétylation.<sup>44)</sup>

Ripke<sup>45)</sup> a décrit des procédés continus et discontinus de sulfatation des APGlu. Par exemple, il met en contact une solution de polyglucosides de tétradécyle (DP~2) à 20% dans le chloroforme à contre courant d'un mélange trioxyde de soufre/azote dans un évaporateur à film tombant à 20°C. Après neutralisation des produits sulfatés et évaporation du solvant, il obtient les sels correspondants.

Une autre synthèse de dérivés sulfates de polyglucosides de dodécyle est décrite en utilisant un complexe trioxyde de soufre-triéthylamine dans le diméthyl formamide. Le mélange est ensuite neutralisé avec du méthylate de sodium et le solvant est évaporé.<sup>46)</sup>

### III.3.2. Les dérivés phosphates

La phosphorylation d'APGlu se révèle plus compliquée car le groupe phosphate est capable de réagir avec deux hydroxyles selon une réaction intramoléculaire ou intermoléculaire. La synthèse à l'échelle industrielle est décrite par McDaniel<sup>47)</sup> et concerne l'addition lente de pentoxyde de phosphore sur un mélange d'alcool gras et d'APGlu à 50°C suivi d'une neutralisation avec une base comme la diéthanoline.

Jones *et al.*<sup>48)</sup> ont mis au point une monophosphorylation sélective du  $\beta$ -D-glucopyranoside de dodécyle. La synthèse est réalisée en deux étapes (Schéma 8). Tout d'abord, ils réalisent une monophosphorylation de l'APGlu par la disisopropylamino dibenzylphosphoramidite avec un rendement de 22%. Puis, le dérivé phosphaté est déprotégé par hydrogénation catalytique sous pression pendant 24h.

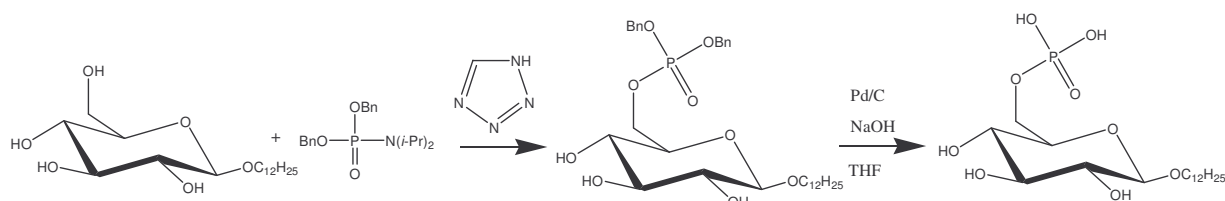


Schéma 8 : Synthèse d'un dérivé phosphate d'APGlu<sup>48)</sup>

### III.3.3. Les dérivés esters

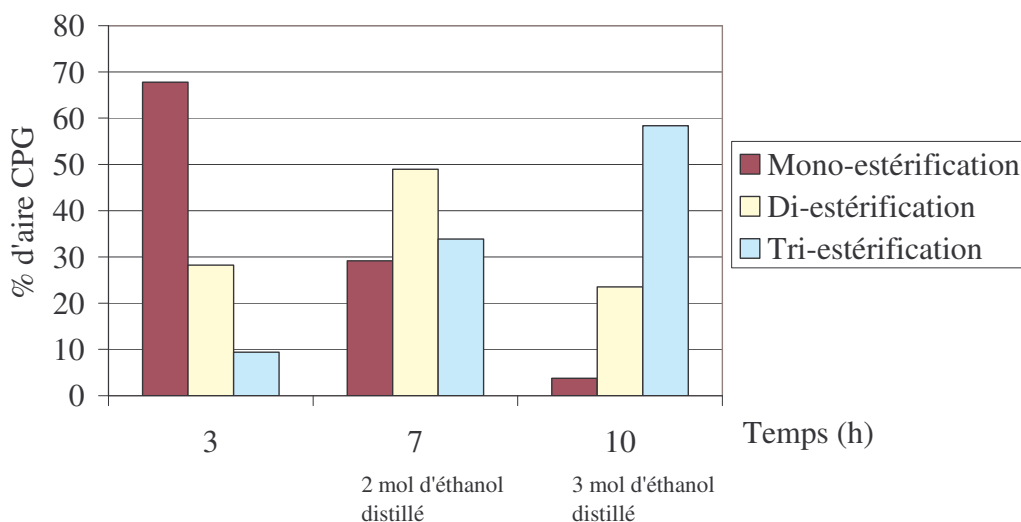
#### III.3.3.1. Les dérivés non ioniques

En s'inspirant de la synthèse des esters de saccharose, de nombreux brevets et publications décrivent la transestérification d'esters méthyliques d'acides gras par des APGlu.<sup>49-52)</sup> L'APGlu utilisé est un APGlu à chaîne courte généralement le glucoside de méthyle. Il est couplé avec notamment les esters méthyliques d'acides stéarique ou oléique. La synthèse est réalisée en catalyse basique et l'équilibre est déplacé par distillation du méthanol formé. On réalise le greffage préférentiellement sur l'alcool primaire mais on observe aussi des mélanges. Les esters du glucoside de méthyle sont, par contraste avec les APGlu de même longueur de chaîne alkyle, peu solubles dans l'eau et possèdent d'excellentes propriétés émulsionnantes. De plus, ces tensioactifs peuvent être éthoxylés ou propoxylés pour faire varier leurs hydrophilies.<sup>53, 54)</sup>

Les alkyl polyglucosides monoalkyl carbonate sont aussi un exemple intéressant de dérivés non ioniques d'APGlu. Ils sont obtenus par transestérification du diéthyl carbonate par l'APGlu en présence de quantité catalytique d'hydroxyde de sodium. Le diéthyl carbonate est introduit en excès pour jouer en plus le rôle de solvant. Le degré de substitution est alors

contrôlé par le temps de réaction et la quantité d'éthanol distillé (Graphique 3). Ce greffage permet ainsi d'augmenter l'hydrophobie de la tête sucre et ainsi de diminuer la Concentration Micellaire Critique (CMC).<sup>55)</sup>

Composition des APGlu carbonates

Graphique 3 : Proportions de dérivés carbonates d'APGlu<sup>55)</sup>

L'estérification peut aussi permettre de greffer une entité ionique à la tête sucre.

### III.3.3.2. Les dérivés anioniques

Les dérivés carboxylates d'esters d'APGlu existent et sont disponibles commercialement. Nous pouvons citer la gamme des Eucarol AGE de Cesalpinia Chemicals anciennement Auschem du groupe Lamberti (Schéma 9).

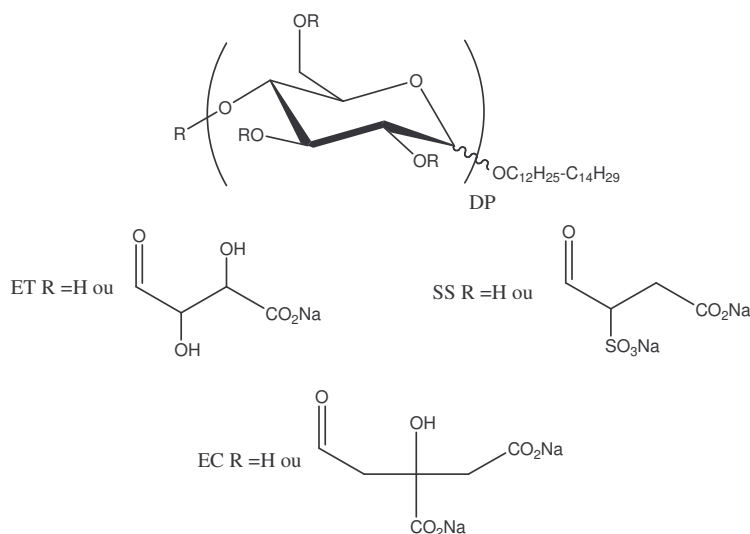
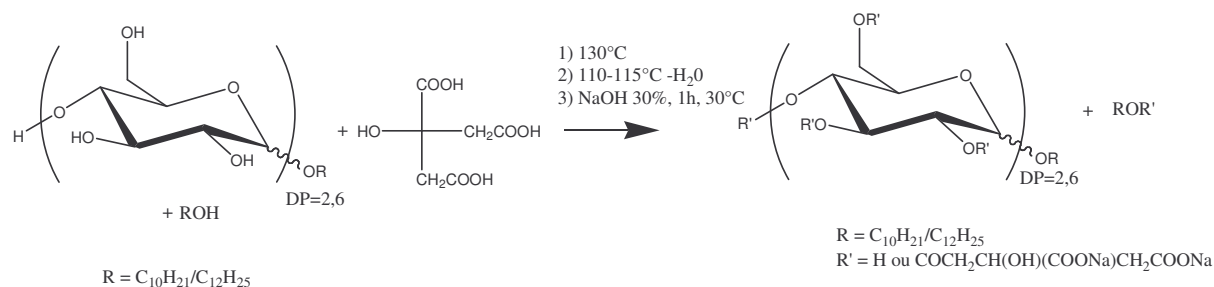
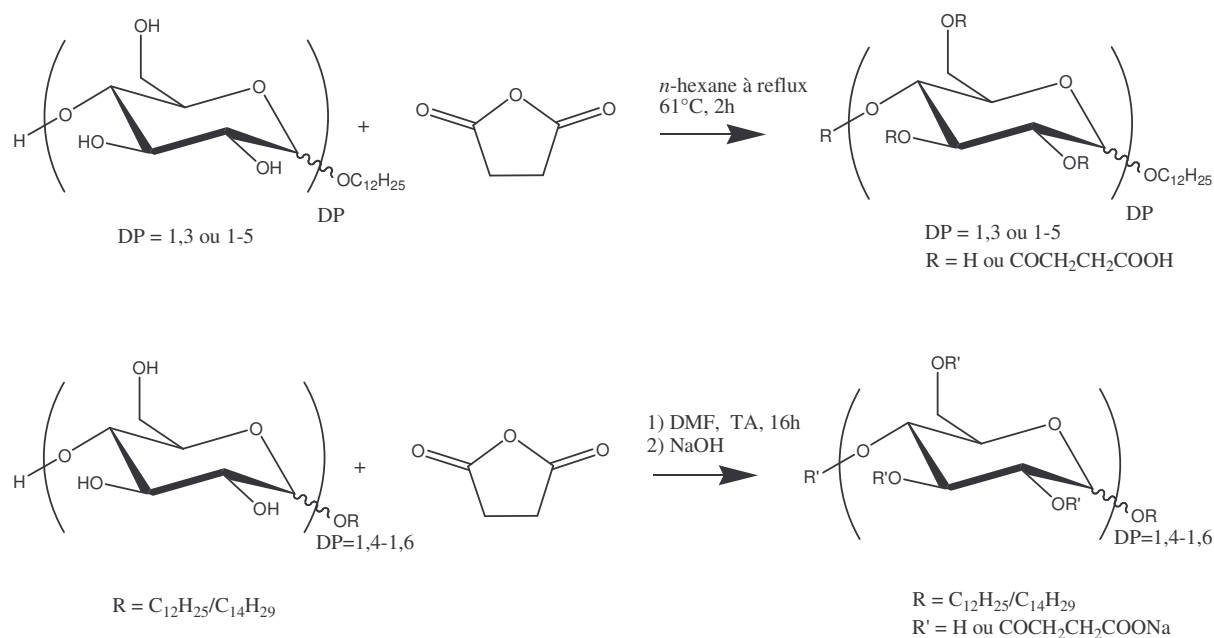


Schéma 9 : Structures des dérivés AGE (Cesalpinia Chemicals)

D'après les brevets d'Auschem<sup>56)</sup>, ces produits peuvent être obtenus par estérification d'un APGlu en mélange ou non avec un alcool gras (30% massique) et avec les acides citrique (AGE EC, Schéma 10), tartrique (AGE ET) ou maléique. Tous ces dérivés sont ensuite salifiés. Seul le dérivé maléique d'APGlu subit en plus une réaction de sulfonation avec du sulfite ou du bisulfite de sodium pour former les esters sulfosuccinates d'APGlu (AGE SS).<sup>57)</sup>

Schéma 10 : Synthèse de l'AGE EC<sup>56)</sup>

D'autres entreprises décrivent la synthèse de tels composés. Nous pouvons citer Staley<sup>58)</sup> et Cognis<sup>59)</sup> qui décrivent, entre autre, la synthèse de *O*-succinyl carboxylate d'APGlu respectivement dans le *n*-hexane et le DMF (Schéma 11). Kao Corp.<sup>60)</sup> et la SEPPIC<sup>61)</sup> synthétisent aussi des *O*-sulfosuccinyl carboxylate d'APGlu.

Schéma 11 : Synthèse d'un *O*-succinyl carboxylate d'APGlu<sup>58, 59)</sup>

Enfin, un brevet de Henkel décrit la synthèse d'esters  $\alpha$ -sulfonés d'APGlu.<sup>62)</sup> Elle est réalisée selon une transestérification d'esters méthyliques  $\alpha$ -sulfonés d'acides gras par des APGlu en catalyse basique. L'équilibre est déplacé par distillation du méthanol formé. Plusieurs exemples illustrent cette réaction notamment la synthèse d'esters  $\alpha$ -sulfonés d'acide palmitique d'APGlu (Schéma 12).

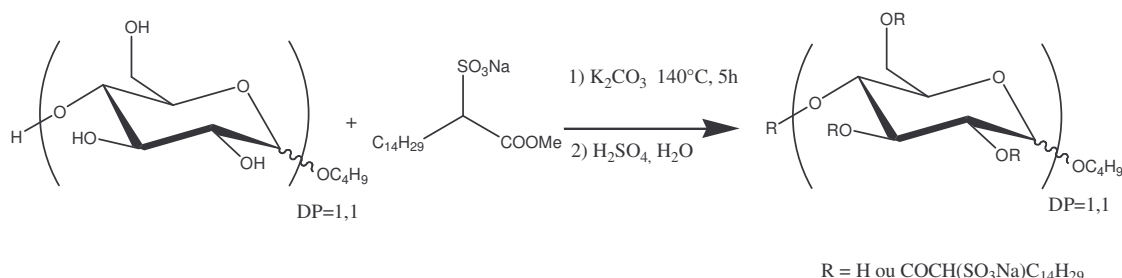


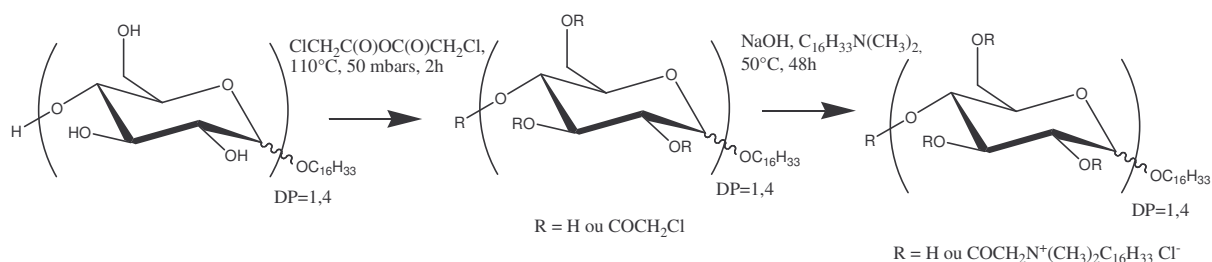
Schéma 12 : Préparation de dérivés d'esters  $\alpha$ -sulfonés d'acide palmitique d'APGlu<sup>62)</sup>

### III.3.3.3. Les dérivés cationiques

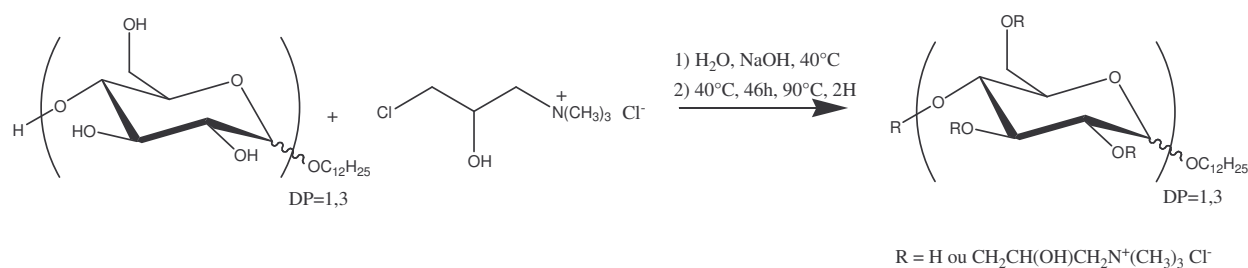
Comme on a pu le voir précédemment, il est possible d'introduire des groupements ioniques liés à l'APGly de départ par des liaisons esters. C'est ainsi que Weuthen *et al.*<sup>63)</sup> ont décrit dans un brevet général quatre voies possibles pour greffer un ammonium quaternaire sur un APGlu (Schéma 13) :

- 1) Réaction de l'APGlu avec un halogénure d'halogénoacide, un acide ou un anhydride halogénocarboxylique pour former un ester d'APGlu puis quaternisation par une amine tertiaire
- 2) Réaction de l'APGlu avec un ammonium quaternaire halogéné selon une synthèse de type Williamson
- 3) Ouverture du cycle oxirane d'un époxyde d'ammonium quaternaire par un APGlu
- 4) Réaction de l'APGlu avec un dérivé dihalogéné pour former un APGlu halogéné et réaction de ce nouveau glycoside avec une amine tertiaire

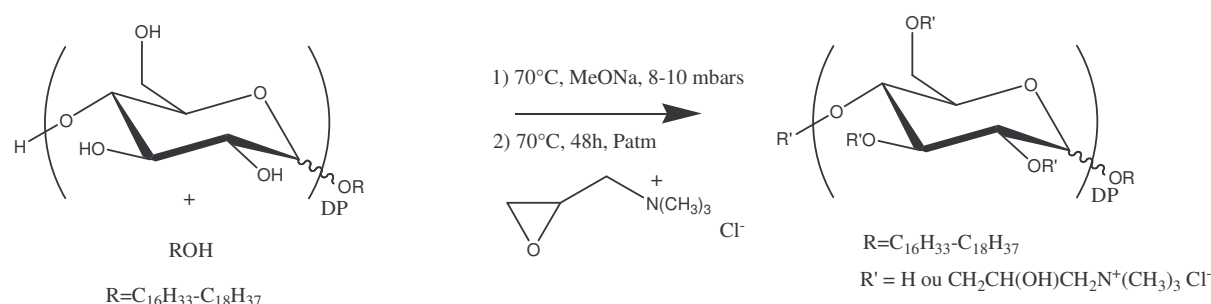
Stratégie 1 :



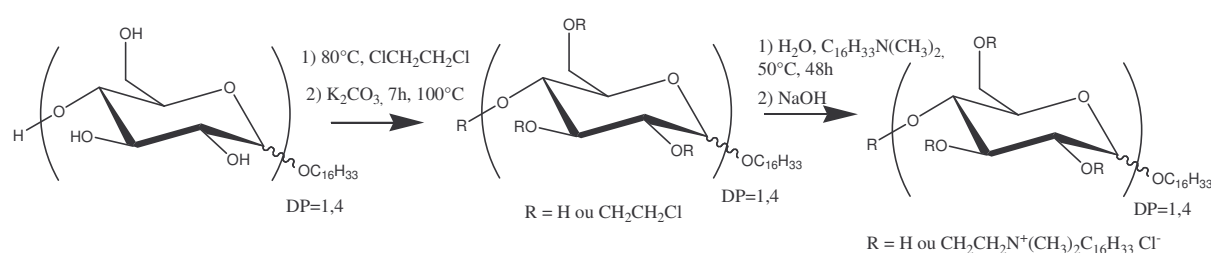
## Stratégie 2 :



## Stratégie 3 :



## Stratégie 4 :


 Schéma 13 : Différentes stratégies de synthèse des dérivés cationiques d'APGlu<sup>63)</sup>

La modification chimique de l'APGlu peut aussi passer par la formation d'un éther (voir stratégies 2, 3 et 4, Schéma 13). D'autres synthèses de ce type sont décrites dans la littérature et comme pour les liaisons esters, on peut accéder à de nouveaux tensioactifs non ioniques, anioniques ou cationiques.

### III.4. Ethers de polyglycosides d'alkyle

#### III.4.1. Les dérivés non ioniques

Plusieurs brevets décrivent la préparation d'alkyl éthers d'APGlu afin d'augmenter la lipophilie de l'APGlu. Ainsi, BASF<sup>64)</sup> prépare un benzyl éther d'APGlu à partir de chlorure de benzyle selon une synthèse de type Williamson. De la même manière, Henkel<sup>65)</sup> a synthétisé des butyl éthers d'APGlu. La réaction est conduite à 80°C avec le 1-chloro-butane en présence d'une base, l'hydroxyde de potassium. Après neutralisation avec l'acide

chlorhydrique, le chlorure de potassium formé est éliminé par filtration et l'excès de 1-chlorobutane est distillé (Schéma 14). L'analyse par CPG donne comme proportion APGlu/monoéther/polyéther = 1/3/1,5.

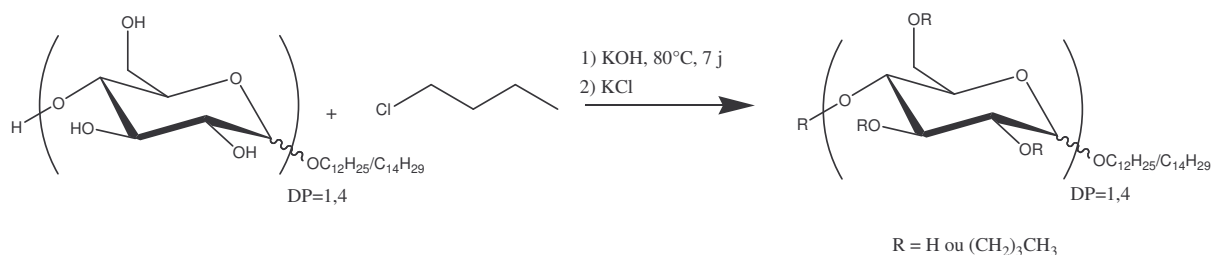


Schéma 14 : Synthèse de dérivés non ioniques d'APGlu<sup>65)</sup>

Olin Corp. décrit l'obtention de O-méthyl- $\alpha$ -glucoside de dodécyle en faisant réagir un mésylate de méthyle sur un  $\alpha$ -glucoside de dodécyle.<sup>66)</sup> McCall<sup>67)</sup> étend cette synthèse à l'utilisation d'halogénoalcane ou de tosylate d'alkyle. L'auteur décrit ainsi, une méthylation directe d'un APGlu dodécyle/tétradécyle par l'iodométhane en catalyse basique. Il évalue ensuite les propriétés moussantes et détergentes en fonction du nombre d'unités méthoxydes introduites :

- Plus le Degré de Substitution (DS) augmente et plus le pouvoir moussant diminue.
- Les capacités détergentes sont meilleures que celles des APGlu de départ et on observe un maximum pour des APGlu perméthylés.

Le greffage de molécule non ionique permet aussi d'augmenter l'hydrophilie du tensioactif. Henkel<sup>68)</sup> décrit la synthèse de glycéryl APGlu afin de valoriser un sous-produit important de l'industrie des huiles végétales, le glycérol. Cette synthèse peut être réalisée selon trois procédés (Schéma 15) :

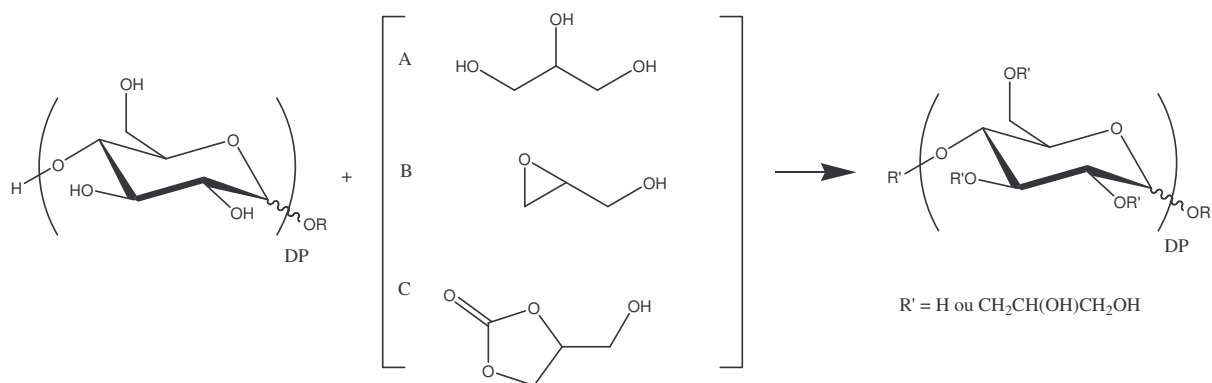


Schéma 15 : Synthèse de O-glycéryl d'APGlu<sup>68)</sup>

La synthèse selon la méthode A est réalisée avec un rapport molaire glycérol/APGlu égal à 2 sous atmosphère d'azote, catalysée par de l'hydroxyde de potassium (2% masse). Le mélange réactionnel est chauffé à 200°C pendant 7 heures et l'eau formée est distillée afin de déplacer l'équilibre. Des APGlu di- et tri-glycéryl éthers sont formés en plus des mono-glycéryl ainsi que des oligomères de glycérol provenant de la réaction secondaire de polymérisation du glycérol. Les produits sont dissous dans l'eau et décolorés à l'eau oxygénée. Dans ces conditions, le DS est indépendant de la longueur de la chaîne alkyle. Le rendement global de glycéryl APGlu est de 35% avec un rapport approximatif de monoéther/diéther/triéther = 3/2/1.

L'ouverture du cycle époxyde de la méthode B est réalisée en présence d'un catalyseur basique. La réaction alternative avec du glycérol carbonate selon la méthode C s'accompagne d'un dégagement de CO<sub>2</sub>.

### III.4.2. Les dérivés anioniques

En 2005, Cognis a mis sur le marché un dérivé éther carboxylate d'APGlu, le plantapon LGC Sorb (Schéma 16). Il est obtenu par substitution nucléophile de l'hydroxyle primaire d'un APGlu préalablement déprotonné par une base forte sur le chloroacétate de sodium. La réaction n'est pas totale et l'on obtient un mélange comprenant l'APGlu et l'APGlu-carboxylate. Des tests de pouvoir moussant, de synergie et de compatibilité dermatologique avec d'autres tensioactifs ont validé l'intérêt de ce nouveau dérivé d'APGlu. Cependant, la quantité de sel présente dans le produit final reste très importante et limite son utilisation.<sup>69-71)</sup>

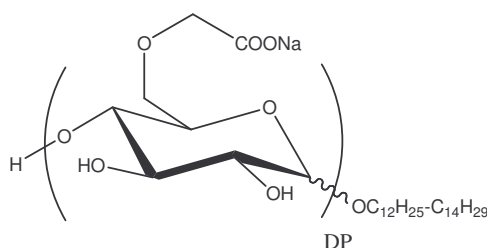
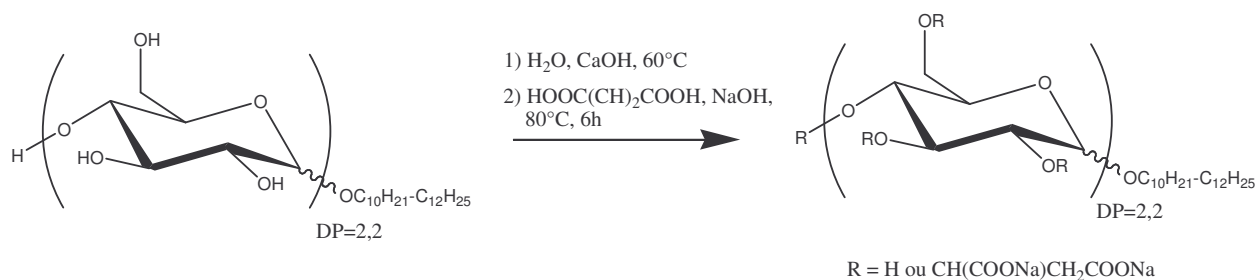


Schéma 16 : Structure du plantapon LGC Sorb (Cognis)

BASF avait déjà breveté en 1993<sup>72)</sup> les éthers dicarboxylates d'APGlu obtenus par addition de l'alcool primaire d'un APGlu sur la double liaison d'un diacide, l'acide maléique (Schéma 17).



Schéma 17 : Synthèse des dérivés dicarboxylates d'APGlu<sup>72)</sup>

Henkel a aussi breveté la synthèse de dérivés iséthionates d'APGlu. Ces dérivés sont obtenus par couplage de l'APGlu avec un vinylsulfonate de sodium en catalyse basique. Cette synthèse reprend le principe précédent d'addition de type Michael.<sup>73)</sup>

O'Lenick *et al.*<sup>74-76)</sup> de la société Colonial Chemical ont déposé de nombreux brevets sur des dérivés d'APGlu. Leur stratégie de greffage reste la même. Ils utilisent un espaceur de type glycéryle pour greffer sur l'APGlu différentes fonctions. Ainsi, ils font réagir sur un APGlu le 3-chloro-2-hydroxypropyl sulfonate, sulfate ou phosphate de sodium. Ils commercialisent, aujourd'hui, plusieurs dérivés d'APGlu (Schéma 18).

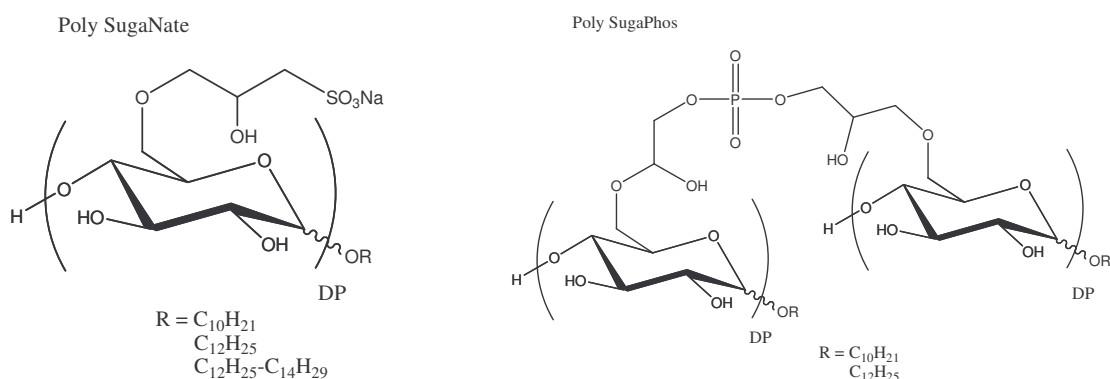


Schéma 18 : Structure des produits commercialisés par Colonial Chemical

Cette société a aussi mis sur le marché un silicone d'APGlu.<sup>77)</sup>

### III.4.3. Les dérivés cationiques

Ils ont déjà été présentés précédemment à travers les travaux de l'équipe de Weuthen<sup>63)</sup> (Schéma 13). O'Lenick *et al.*<sup>78)</sup> ont aussi travaillé à la synthèse de ce type de produit et propose un APGlu cationique. Leurs stratégies de modification chimique passent par l'utilisation d'un espaceur permettant d'attacher à l'APGlu, un ammonium quaternaire pour former le dérivé cationique correspondant.

### III.4.4. Les dérivés amphotères

A notre connaissance, seule Colonial Chemical a synthétisé un dérivé d'APGlu amphotère.<sup>79)</sup> Leur synthèse se décompose en deux parties (Schéma 19) :

- Éthérisation avec le 1-(bis(2-hydroxyethyl)amino)-3-chloropropan-2-ol en présence de méthylate de sodium
- Quaternisation de l'amine avec le chloroacétate de sodium

Cependant, le produit n'est pas commercialisé.

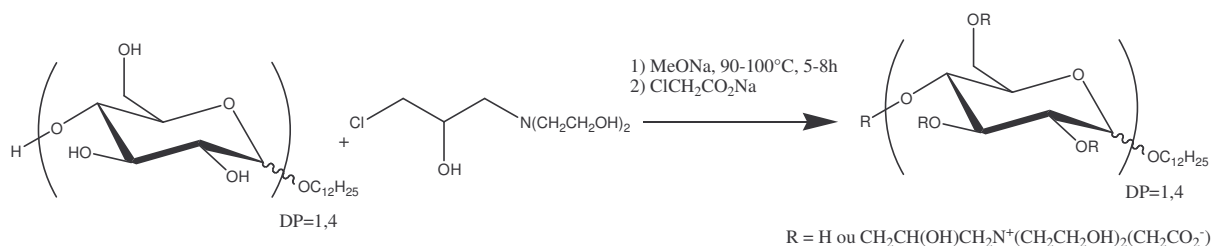


Schéma 19 : Procédé de synthèse d'un dérivé amphotère d'APGlu<sup>79)</sup>

### III.5. Amination des polyglycosides d'alkyle

Focher *et al.*<sup>27)</sup> décrivent la synthèse de sels d'ammonium dérivés d'APGlu en remplaçant l'hydroxyle primaire par la triméthyl amine (TMA) par activation de l'hydroxyle primaire sous forme de tosylate. Böcker et collaborateurs<sup>19)</sup> ont élargi cette synthèse aux 6-désoxy-6-dialkylammonium- $\beta$ -D-glucopyranoside de dodécyle (Schéma 20).

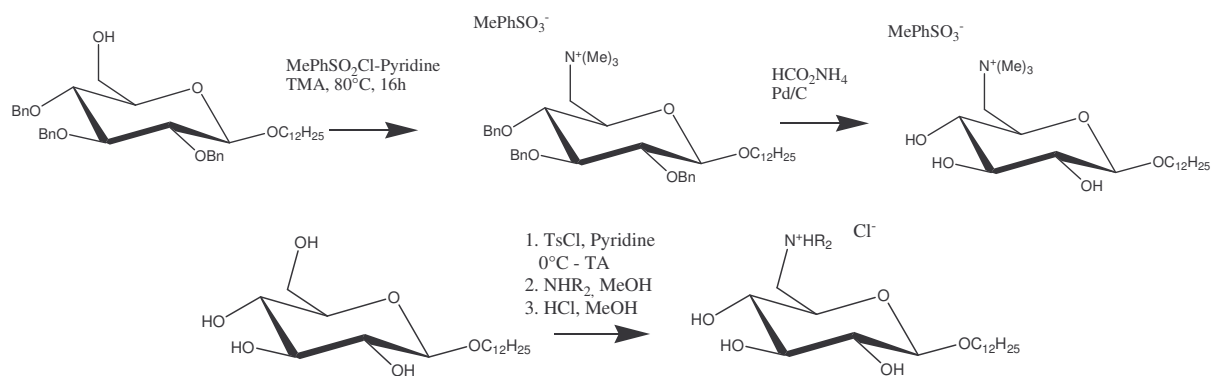


Schéma 20 : Procédé de synthèse de dérivés cationiques d'APGlu<sup>27, 19)</sup>

### III.6. Autres dérivés de polyglycosides d'alkyle

Nous n'avons pas abordé, ici, les dérivés alcoxylés d'APGly qui sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène ou de propylène sur un APGly. En effet, ces oxydes sont d'origine pétrolière et leur utilisation nécessite un équipement spécifique du fait de leur dangerosité.<sup>80)</sup>

L'autre point qui n'a pas été abordé est l'obtention de dérivés d'APGly via l'utilisation d'enzymes. Plusieurs groupes ont travaillé sur la synthèse de dérivés d'APGly grâce à l'utilisation de lipases. Ainsi, Mutua *et al.*<sup>81)</sup> ont synthétisé des esters d'acide gras d'APGly par transestérification de l'oléate de méthyle par les glucosides et galactosides de méthyle ou par les glucosides d'octyle. Kirk et collaborateurs<sup>82)</sup> ont synthétisé quant à eux des esters d'acide gras du D-glucopyranoside d'éthyle. Enfin, les équipes de Fabre<sup>83)</sup> et Haam<sup>84)</sup> ont travaillé chacune sur le greffage d'acide sur des APGlu. Les premiers ont tenté de synthétiser des dérivés du  $\alpha$ -glucopyranoside de butyle à partir d'acides laurique, succinique et adipique. Les seconds ont travaillé sur la synthèse de dérivés du  $\beta$ -glucoside de méthyle à partir d'acides glycolique, lactique et malique.

Cette étude bibliographique nous a permis d'observer l'étendue des APGly de 3<sup>e</sup> génération. La première observation que l'on peut faire est le très grand nombre de brevets concernant les dérivés d'APGly. Toutefois, aucun brevet ou publication ne décrit, à travers ces exemples, l'utilisation des APP comme produits de départ, même si certaines revendications les incluent. D'autre part, toutes les réactions présentées impliquaient la réactivité de l'alcool primaire des hexoses. Cependant, les mélanges obtenus montrent que les alcools secondaires des sucres ont eux aussi réagi, mais dans une moindre mesure. Ainsi, envisager une réaction sur les alcools secondaires des APP est possible et justifie notre stratégie de greffage.

## IV. Objectifs et orientations de recherche

La modification de la structure des APP ouvre des perspectives quant à l'élargissement du domaine d'application de ces molécules. La disponibilité des groupements hydroxyles de la tête pentose offre diverses possibilités de greffage. Néanmoins, la faible valeur ajoutée des produits que nous ciblons impose de sévères contraintes sur le choix de cette modification chimique et du greffon. De plus, cette méthodologie de synthèse doit être adaptée à un développement industriel et présenter des risques chimiques limités pour l'opérateur et l'utilisateur. Par ailleurs, ces nouveaux APP doivent posséder des performances améliorées par rapport à leurs homologues glucoses et conserver une faible toxicité.

Ces impératifs conduisent à envisager un greffage sur des APP non protégés sacrifiant du même coup l'arsenal de la chimie des sucres basée sur l'emploi subtil des groupements protecteurs. Deux types de sélectivité pourront être alors observés : une sélectivité liée au

nombre de substitution des hydroxyles de la tête pentose et une régiosélectivité associée à la position du greffon. La deuxième contrainte se situe au niveau des conditions de la réaction chimique : le solvant, la température et la pression. L'eau apparaît comme le meilleur solvant pour réaliser ce greffage. Néanmoins, son utilisation réduit du même coût le choix des réactions chimiques et des molécules cibles. Nous pourrions alors envisager une réaction sans solvant. Les conditions de température et de pression seront fixées en grande partie par la cinétique de la réaction. D'autre part, ARD souhaitait orienter notre recherche vers la synthèse de tensioactifs moussants pour viser le secteur de la cosmétique. En effet, les APGly ne sont pas utilisés comme agents moussants principaux car leurs volumes de mousse restent faibles devant ceux des tensioactifs provenant de la pétrochimie. C'est pourquoi, ARD souhaite convertir les APP en tensioactifs anioniques à priori plus moussants.

A la lecture de la bibliographie, trois sociétés se distinguent : Cesalpinia Chemicals, Cognis et Colonial Chemical par la mise sur le marché d'APGly de 3<sup>e</sup> génération. Ces tensioactifs sont principalement des APGlu auxquels on a greffé une tête anionique qui est soit un carboxylate soit un sulfonate. La tête sulfonate peut être introduite par estérification de l'APGlu par l'acide maléique suivie d'une sulfonation, le dérivé d'APGlu possède alors deux têtes anioniques<sup>56)</sup> ou par étherification de l'APGlu par le 3-chloro-2-hydroxypropyl sulfonate<sup>74, 76)</sup>. Cependant, la tête sulfonate est très polaire et nous avons préféré introduire une fonction anionique carboxylate moins polaire. Cette tête anionique peut être greffée à l'APGly par une liaison éther ou ester. La liaison éther passe généralement par un dérivé halogéné ce qui est problématique d'un point de vue environnemental. Par contre, la liaison ester peut être réalisée à partir d'un acide carboxylique et selon une réaction d'estérification qui forme comme sous-produit seulement de l'eau.

Nous avons donc choisi de réaliser une réaction d'estérification d'un diacide, l'acide succinique par les hydroxyles libres de nos APP. Nous étudierons alors la relation structure-activité en mesurant l'influence de la partie hydrophile (degré de polymérisation et degré de substitution) et l'influence de la partie hydrophobe (longueur de chaîne alkyle) sur les propriétés physico-chimiques de nos nouveaux APP. Néanmoins, les esters seront plus sensibles au pH que leurs équivalents éthers et il faudra étudier leur stabilité.

## IV.1. Les substrats

### IV.1.1. Les polyglycosides d'alkyle

Les APGly se distinguent essentiellement par la nature de leur tête polaire (D-xylose, L-arabinose, D-glucose, ...), leur degré de polymérisation ( $DP=1,1-2,2$ ) et la longueur de leur chaîne alkyle linéaire ou ramifiée pouvant varier de 5 à 22 atomes de carbone. Le contrôle de ces paramètres permet de moduler leurs propriétés tensioactives.

Nos APP substrats seront des PolyXylosides d'Alkyle (APX) ou PolyArabinosides d'Alkyle (APA). Quelques APGlu commerciaux seront aussi sélectionnés comme substrats comparatifs (Schéma 21). Seules les formes pyranoses sont représentées ici car les formes furanoses sont présentes en faible proportion chez les APX et les APGlu. Elles sont, par contre, importantes chez les APA. Depuis 2008, ARD a signé un partenariat avec Oleon (racheté par Sofiproteol en 2009) pour créer la société Wheatoleo afin de produire les APP à plus grosse échelle.<sup>85)</sup>

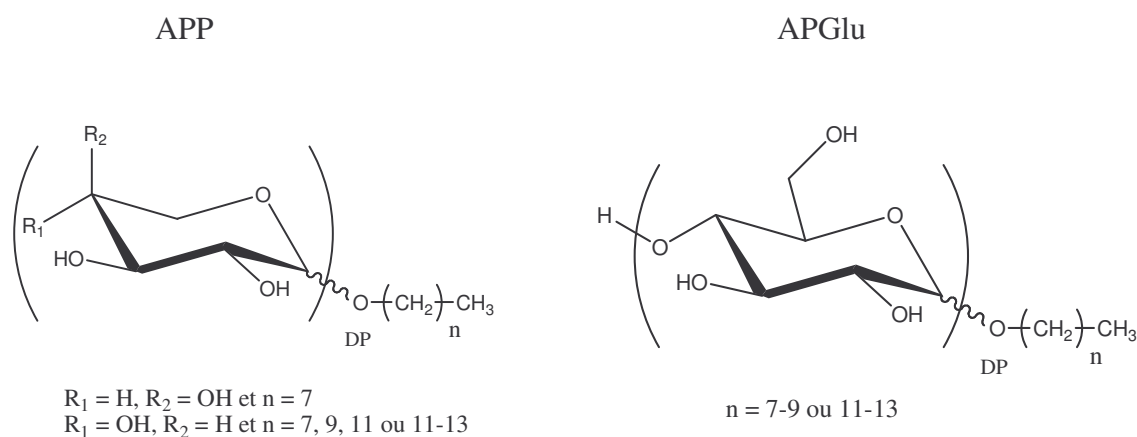


Schéma 21 : Structure moléculaire des APGly

### IV.1.2. L'acide succinique

La gamme des APP couvre un large domaine d'application. La partie hydrophobe peut être modulée avec la nature de l'alcool utilisé mais la partie hydrophile souffre des limites de variation du DP. En effet, son contrôle est en partie régi par l'excès d'alcool utilisé et il est difficile de l'augmenter au-delà de 2,2 sans dégrader les sucres. Le contrôle du greffage de molécule polaire tel l'acide succinique va nous permettre de moduler le poids de cette partie hydrophile et de changer la classe de ces nouveaux APP pour en faire des tensioactifs anioniques.

Le choix du greffon succinique a été gouverné par son accessibilité et par sa possibilité de fournir des fonctions anioniques. Sa production à l'échelle industrielle reste assez faible et est à ce jour essentiellement d'origine pétrochimique. L'acide est obtenu principalement par

réduction de l'acide maléique. En 2003, son marché s'élevait à 15 000 tonnes par an pour un coût de 1,1 \$/kg. Depuis 2006, ARD a signé un partenariat avec Diversified Natural Products (DNP) pour créer la société Bio-Amber afin de construire un pilote de démonstration de 2000-3000 m<sup>3</sup> pour produire de l'acide succinique à partir de glucose et sucrose par voie fermentaire.<sup>86)</sup> Cette orientation a été confortée par un rapport du département américain des énergies<sup>87)</sup> qui a identifié 12 molécules de base à fort potentiel obtenues principalement par fermentation des sucres dont l'acide succinique. Ces « molécules portails » ouvrent la voie à l'obtention de nombreux produits pour des domaines d'application très larges (Schéma 22) :

- Biopolymères/bioplastiques : poly-butanediol succinate, esters succinate
- Additifs dans l'essence : diesters succinate
- Solvants : esters succinate
- Textiles : polyamide 4,4 ou 6,4 (Nylon ®)

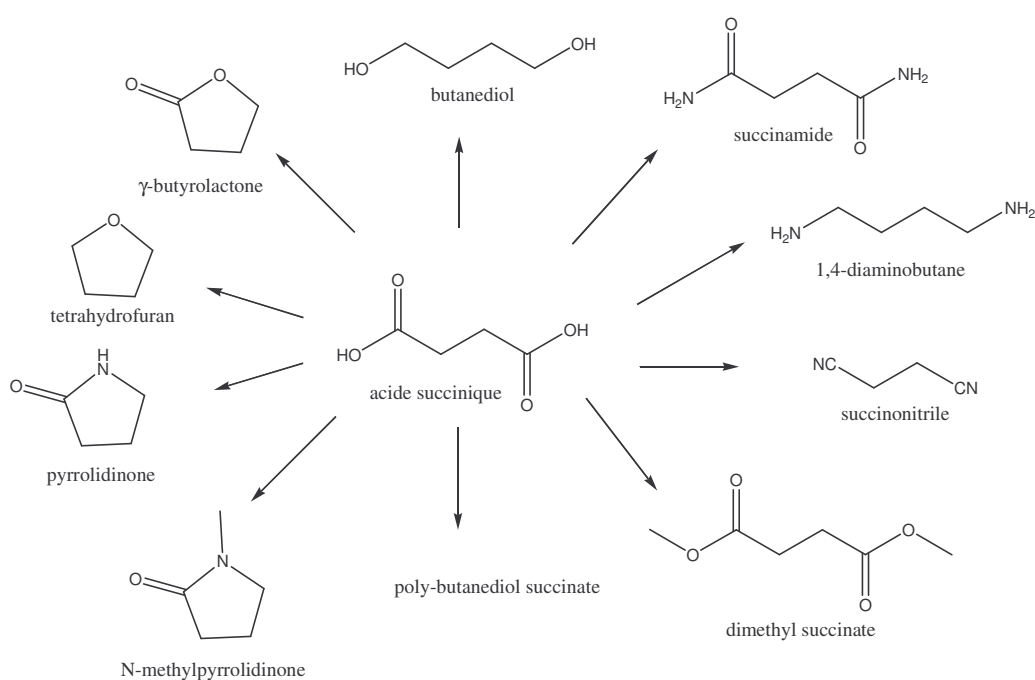


Schéma 22 : Dérivés possibles de l'acide succinique, molécule portail<sup>87)</sup>

Le greffage d'acide succinique obtenu par voie fermentaire permettrait à l'APP transformé de conserver une origine totalement végétale.

#### IV.1.3. L'anhydride succinique

L'utilisation de la forme activée de l'acide succinique pourrait nous permettre de réaliser une estérification plus efficace. Notre recherche bibliographique sur la production de l'anhydride succinique révèle que celui-ci constitue une niche économique. En effet,

l'anhydride succinique est produit à l'échelle industrielle par hydrogénation de l'anhydride maléique obtenu quant à lui par oxydation du benzène (Schéma 23). C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant d'explorer la littérature pour rechercher d'autres voies de synthèse.

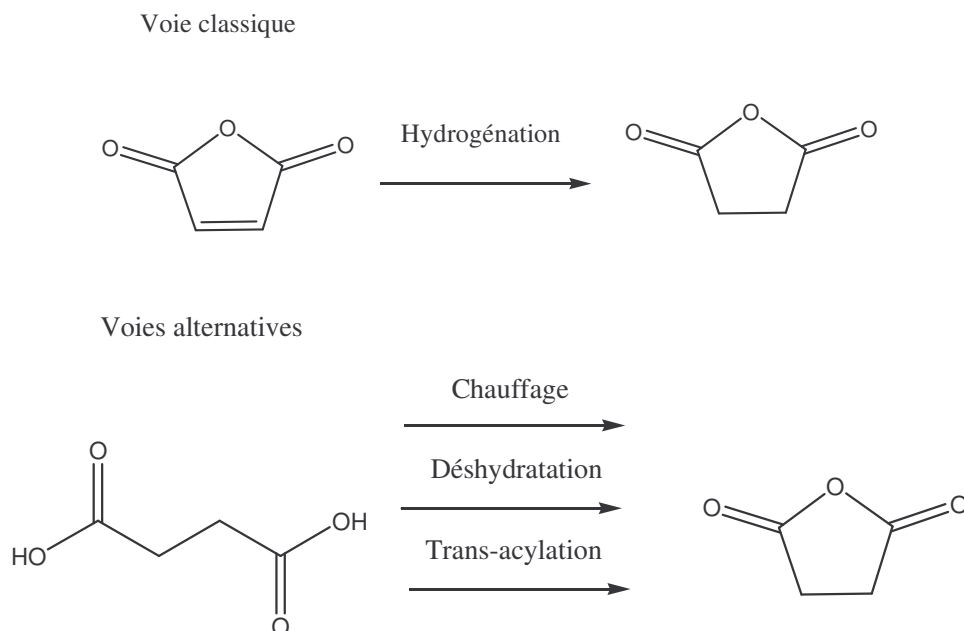


Schéma 23 : Voies d'obtention de l'anhydride succinique

Plusieurs publications et brevets décrivent la synthèse d'anhydride succinique à partir de l'acide par simple chauffage thermique. Nesterova *et al.*<sup>88)</sup> ont travaillé sur les cinétiques de déshydratation thermique des acides succinique et glutarique. La déshydratation est réalisée en ballon à des températures variant de 200 à 250 °C sous pression réduite. Des brevets de Du Pont de Nemours, Chemstrand Corporation ou encore de BASF décrivent des procédés de synthèse permettant de valoriser les liqueurs résiduelles obtenues lors de la synthèse de l'acide adipique par oxydation du cyclohexanol et/ou de la cyclohexanone. Ces liqueurs contiennent, en effet, des acides glutarique, adipique et succinique. L'obtention des anhydrides par déshydratation des diacides est réalisée par simple chauffage sous pression réduite. Ils sont alors récupérés par distillation fractionnée.<sup>89)</sup> L'équipe de Jacob<sup>90)</sup> a travaillé sur la préparation d'anhydride par activation thermique micro-ondes. Leur réaction est conduite à 175°C pendant 5 min à 1200 W dans un four micro-onde domestique multimode. Cette technique présente l'avantage d'être une alternative aux réactions classiques. Elle permet d'obtenir de bons rendements en un minimum de temps, mais elle reste difficilement transposable à l'échelle industrielle même si on voit apparaître de plus en plus d'unités micro-ondes à l'échelle du kilogramme.<sup>91)</sup>

L'anhydride succinique peut aussi être obtenu par déshydratation de l'acide succinique avec des déshydratants puissants comme le pentoxyde de phosphore<sup>92)</sup> ou le chlorure de thionyle<sup>93)</sup>. Cependant, ces réactions restent relativement dangereuses à mettre en œuvre.

Une autre voie de synthèse de l'anhydride succinique est l'utilisation de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle. Toutefois, elle nécessite l'utilisation d'une quantité stoechiométrique de ces substrats ce qui pose par la suite des problèmes de traitement et de purification.<sup>94)</sup> Tselinskii *et al.* réalisent cette réaction grâce à une activation micro-onde. La réaction est terminée en 80 minutes environ et avec un rendement de 86-87% sous une puissance de 600 W.<sup>95)</sup>

En conclusion, la synthèse de l'anhydride succinique à partir de l'acide succinique peut se faire par simple chauffage thermique ou par activation micro-onde. Toutefois, la production d'anhydride succinique reste d'origine pétrolière et elle ne pourra évoluer qu'avec une volonté de promouvoir une origine végétale.

## **IV.2. Les produits ciblés**

Les hydroxyles de la tête pentose des formes pyranoses des APP sont secondaires et la réaction d'estérification ne devrait pas être sélective. Ainsi, nous obtiendrons un mélange de produit d'estérification. Néanmoins, suivant les proportions relatives entre l'APP et le greffon succinique, nous devrions pouvoir contrôler les quantités de produits de mono-, di- et tri-estérification. Pour le  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle, nous sommes susceptible de former jusqu'à sept produits (Schéma 24).



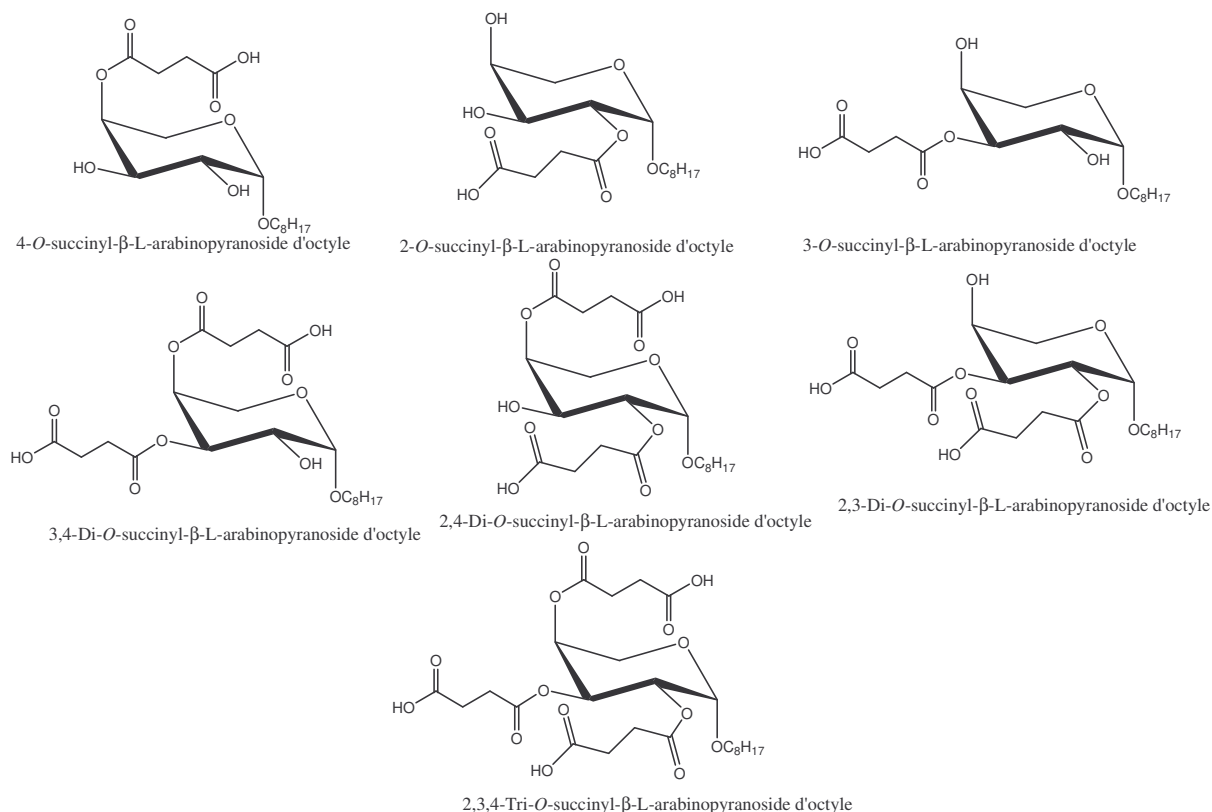


Schéma 24 : Inventaire des composés accessibles à partir du β-L-arabinopyranoside d'octyle

Par ailleurs, la présence des formes  $\alpha$ ,  $\beta$  et pyranose, furanose va multiplier par quatre le nombre de produits possibles. Enfin, les APP possèdent un DP supérieur à 1 ce qui va encore augmenter le nombre de produits accessibles. Ces *O*-Succinyl PolyPentosides d'Alkyle (SAPP) seront caractérisés, en plus du DP et de la longueur de chaîne alkyle, par un Degré de Substitution (DS). Afin d'alléger l'écriture des produits, nous avons mis en place une nomenclature d'abréviation. Ainsi, chaque produit est nommé par une écriture de la forme, une lettre, un chiffre, un DP et un DS :

- La lettre correspond à la nature de la tête polaire : G pour glucosides, X pour xylosides et A pour arabinosides. Un S est ajouté avant cette lettre pour préciser la présence ou non du greffon succinique.
- Le chiffre correspond à la longueur de la chaîne alkyle.
- Le DP correspond au degré de polymérisation de l'APP dont est issu le produit. Nous supposons qu'il ne sera pas modifié lors de la réaction d'estérification.
- Le DS correspond au degré de substitution du produit.

Ainsi, le 2,3,4-Tri-*O*-succinyl-arabinosides d'octyle DP=1,0 est abrégé en SA8 DP=1,0 DS=3,0.

### IV.3. La réaction d'estérification des polyglycosides d'alkyle par l'acide succinique

La réaction d'estérification est une des réactions fondamentales de condensation de la chimie organique. Les conditions classiques d'estérification couplent un alcool avec un acide pour former en présence d'un catalyseur acide un ester et de l'eau (Schéma 25). Cette réaction est en accord avec les principes de la chimie verte<sup>10)</sup> car le seul sous-produit formé est de l'eau. Malheureusement, cette réaction aboutit à un équilibre qui peut être déplacé en introduisant l'alcool en excès et/ou en distillant l'eau formée. Par ailleurs, les APP possèdent principalement des hydroxyles secondaires ; dès lors cette estérification sera plus difficile à mettre en œuvre que sur les APGlu.

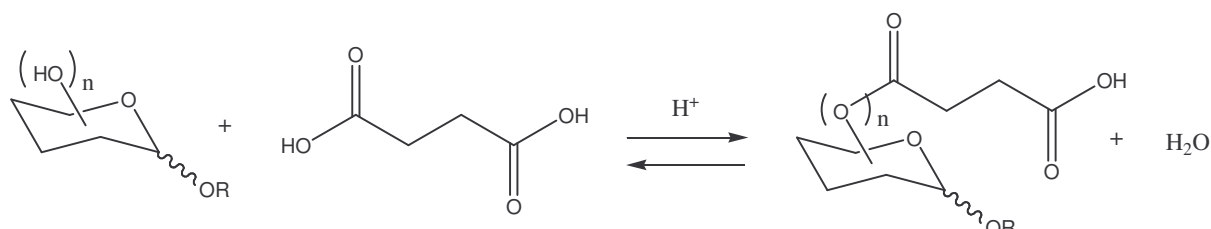


Schéma 25 : Réaction d'estérification des APGly par l'acide succinique

D'autres conditions de synthèse existent<sup>96-102)</sup> et la meilleure stratégie de synthèse compatible avec nos impératifs est l'utilisation de l'anhydride succinique. Cette forme activée permet de réaliser préférentiellement la mono-estérification de nos APP et limite les phénomènes de polymérisation. De plus, aucun co-produit n'est formé lors de la réaction ce qui supprime l'étape de retraitement et facilite l'analyse de ces nouveaux APP. L'utilisation directe de l'acide succinique sera aussi envisagée.

### IV.4. Les sous-produits

Les APP de pureté technique possèdent souvent une quantité résiduelle d'alcool gras. Ces alcools peuvent alors réagir avec l'anhydride succinique pour former des mono- et di-alkyl succinates.

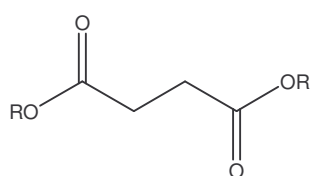
L'acidification du milieu par la présence des têtes carboxyliques nouvellement greffées va conduire à un certain nombre de sous-produits. Parmi ceux-ci, nous distinguons les produits issus de dégradation et de multi-estérification (Schéma 26):

- L'anhydride succinique peut s'hydrolyser pour former l'acide succinique.
- L'APP peut aussi s'hydrolyser pour former des pentoses et de l'alcool. Cet alcool pourra réagir avec l'anhydride succinique pour conduire aux mono-, di-alkyl

succinate. Les pentoses pourront eux aussi réagir avec l'anhydride succinique ou se dégrader en condition acide pour former du furfural.<sup>103)</sup>

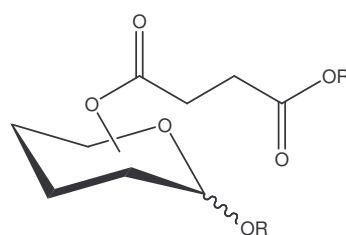
- Les *O*-succinyl APP ont la possibilité de réagir avec l'APP de départ ou entre eux pour former des poly-esters d'APP et d'acide succinique. De plus, la présence de mono-alkyl succinate dans le milieu peut conduire à des diesters APP/alcool et d'acide succinique.

Acide succinique  
Mono et di-alkyl succinate



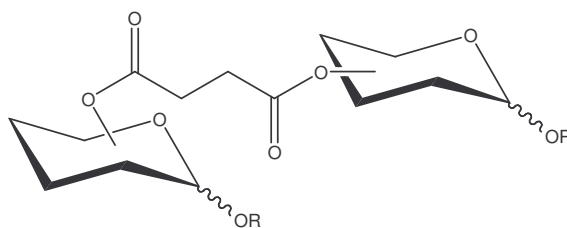
R = H ou une chaîne alkyle

Diesters APP/alcool et d'acide succinique

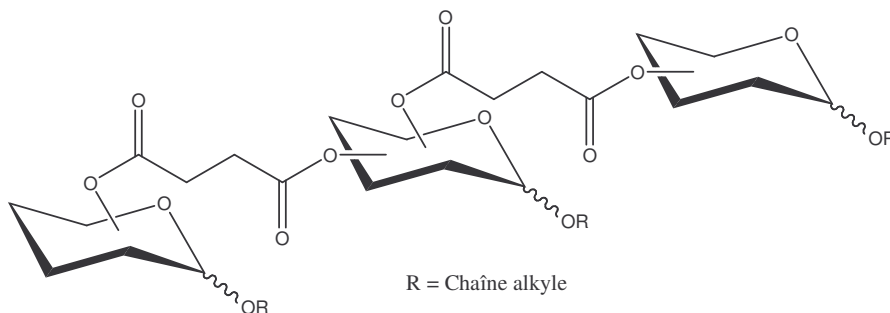


R = Chaîne alkyle

Poly-esters d'APP et d'acide succinique



R = Chaîne alkyle



R = Chaîne alkyle

Schéma 26 : Sous-produits possibles

La formation du furfural est à limiter car il est très toxique. La présence des produits de polyestérification pourra poser des problèmes de solubilité en désaccord avec une application détergente. C'est pourquoi, il faudra éviter leur formation. Par contre, les substrats non réagis ne poseront pas de difficulté car l'APP reste une molécule tensioactive, quant à l'anhydride succinique, il sera transformé en acide succinique dès sa mise en solution aqueuse à pH neutre. Cet acide possède des propriétés de complexant et sa présence pourra être compatible avec une application détergente.

## Conclusion

Cet état de l'art concernant les tensioactifs, les APGly et les dérivés d'APGly nous a permis de mettre en évidence l'intérêt de préparer des APGly de 3<sup>e</sup> génération. L'analyse de la bibliographie et le contexte économique et industriel d'ARD nous ont conduits à estérifier les APP avec un diacide simple, l'acide succinique. A présent, nous allons mettre au point cette réaction d'estérification en répondant aux prérogatives imposées par ARD et l'ICMR.

## Références bibliographiques

- 1 W. von Rybinski, K. Hill, G. Stoll, Alkyl Polyglucosides. Technology, Properties and Applications. *Verlag Chemie, Weinheim*, **1996**
- 2 D. Balzer et H. Lüders, Nonionic surfactants Alkyl Polyglucosides, vol. 91, *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2000**
- 3 C. Landréat, Glycosidation des pentoses sans solvant. Application à la synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de co-produits agricoles, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, **1996**
- 4 Publication ADEME-AGRICE, Tensioactifs et oléagineux, Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen, **2001**
- 5 G. Bognolo, *World Surfactants Congress CESIO*, 7<sup>th</sup>, Paris (France), **2008**, O-B07
- 6 *Focus on surfactants*, published by Speciality Chemicals Magazine, **2008**, 6, 5
- 7 U. Lehner, *World Surfactants Congress CESIO*, 6<sup>th</sup>, Berlin (Allemagne), **2004**
- 8 M. Rocher, Etude ADEME-AGRICE, Segmentation des utilisations des agro-tensioactifs et de leurs marchés potentiels, **2003**
- 9 Publication ADEME-AGRICE, Marché actuel des bioproduits industriels et des biocarburants & évolutions prévisibles à échéance 2015/2030 – Synthèse, **2007**
- 10 P. Anatas et J. Warner, Green Chemistry : Theory and Practice, *Oxford University Press*, **1998**  
<http://www.epa.gov/greenchemistry/pubs/principles.html> [janvier 2009]
- 11 E. Fischer, *Ber.*, **1893**, 26, 2400  
E. Fischer et L. Beensch, *Ber.*, **1894**, 27, 2478  
E. Fischer, *Ber.*, **1895**, 28, 1145
- 12 H. Th. Böhme AG, Br. Patent GB 384230, **1932** et GB 393769, **1933**
- 13 F. E. Boettner, U.S. Patent 3219656, Rohm & Haas Co., **1963**
- 14 C. Baron et T. E. Thompson, *Biochim. Biophys. Acta*, **1975**, 382, 276  
P. Rosevear, T. VanAken, J. Baxter, S. Ferguson-Miller, *Biochemistry*, **1980**, 19, 4108
- 15 B. W. Lew, U.S. Patent 3598865, Atlas Chemical Industries, **1971**  
M. H. K. Mao, Br. Patent GB 2131802, Procter & Gamble, **1984**  
R. S. McDaniel, Jr. et J. L. Johnson, Eur. Patent EP 0319616, A. E. Staley, **1989**  
P. M. McCurry, W. Kozak, C. Pichens, U.S. Patent 5003057, Henkel, **1991**
- 16 H. Lüders, Eur. Patent EP 252241, Hüls AG, **1987**
- 17 H. Oka, K. Aimonio, S. Tsuyutani, T. Fujita, K. Hashiba, Eur. Patent EP 492397, Kao Corp.,

**1992**

- 18 V. Vill, Th. Böcker, J. Thiem, F. Fischer, *Liquid Cryst.*, **1989**, 6, 349
- 19 T. Böcker et J. Thiem, *Tenside Surf. Det.* **1989**, 26, 5
- 20 J. Defaye, E. Wong, C. Pedersen, *Chem. Abstr.*, **1986**, 105, 227221h
- 21 M. Hayashi, S. Hashimoto, R. Noyori, *Chem. Lett.*, **1984**, 1747
- 22 W. A. Szarek, G. Gryniewicz, B. Doboszewski, G. W. Hay, *Chem. Lett.*, **1984**, 1751
- 23 J. Defaye et C. Pedersen, *Zuckerindustrie*, **1991**, 116, 271
- 24 A. Michael, *Am. Chem. J.*, **1879**, 1, 305
- 25 W. Koenigs et E. Knorr, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1901**, 34, 957
- 26 R.R. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, 25, 212
- 27 B. Forcher, G. Savelli, G. Torri, *Chem. Phys. Lipids*, **1990**, 53, 141
- 28 A. C. West et C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1333
- 29 W. Klotz et R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, **1993**, 683
- 30 K. Krohm, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1987**, 25, 930
- M. Clarke, *Nature*, **1988**, 335, 752
- K. G. I. Nilsson, *Trends Biotechnol.*, **1988**, 6, 256
- J. Deisenhofer et H. Michel, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 872
- E. N. Vulfson, R. Patel, B. A. Law, *Biotechnol. Lett.*, **1990**, 12, 397
- E. N. Vulfson, R. Patel, J. E. Beecher, A. T. Andrew, B. A. Law, *Enzyme Microb. Technol.*, **1990**, 12, 950
- D. G. Drueckhammer, W. J. Hennen, R. L. Pederson, C. F. Barbas, C. M. Gautheron, T. Krach, C.-H. Wong, *Synthesis*, **1991**, 499
- H. Shinoyama, K. Takei, A. And, T. Fujii, M. Sasaki, Y. Doi, T. Yasui, *Agric. Biol. Chem.*, **1991**, 55, 1679
- H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1992**, 40, 828
- Z. Chahid, D. Montet, M. Pina, J. Graille, *Biotechnol. Lett.*, **1992**, 14, 281
- F. Wagner et S. Lang, *World Surfactants Congress CESIO, 4<sup>th</sup>*, vol. 1, Barcelone (Espagne), **1996**, 124
- 31 M. H. K. Mao, L. E. Miller, J. M. Weeman, U.S. Patent 4393203, Procter & Gamble, **1983**
- 32 W. von Rybinski et K. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1328
- 33 K. Hill et O. Rhode, *Fett/lipid*, **1999**, 101, 25
- 34 A. Milius et B. Brancq, *Oléagineux, corps gras, lipides*, **1995**, 2, 177
- 35 J. Defaye, A. Gadelle, C. Pedersen, Eur Patent EP 411980, Beghin-Say, **1991**

- 36 J. F. W. Keana, A. P. Guzikowski, C. Morat, J. J. Volwerk, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 2661  
K. R. Helme et L. D. Hall, *Macromolecules*, **1991**, 24, 3828  
J. Muzart, F. Hénin, B. Estrine, S. Bouquillon, PCT Int. WO 03053987, CNRS/URCA, **2001**  
B. Estrine, Synthèse de molécules à propriétés tensioactives par transformation de pentoses issus du fractionnement des agro-ressources, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, **2002**  
B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 2914  
B. Estrine, S. Bouquillon, F. Hénin, J. Muzart, *Green Chem.*, **2005**, 7, 219  
C. Damez, Transformations d'agro-ressources régionales et étude de leurs propriétés amphiphiles, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, **2006**  
C. Damez, S. Bouquillon, D. Harakat, F. Hénin, J. Muzart, I. Pezron, L. Komunjer, *Carbohydr. Res.*, **2007**, 342, 154
- 37 J. Greiner, A. Milius, J. G. Riess, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 2193  
R. Yamaoka, K. Hayashiya, T. H. Y. Yoshimura, E. Seki, T. Masutani, K. Kitahara, Eur Patent EP 331089, Daikin Ind., **1989**  
A. Milius, J. Greiner, J. G. Riess, *New J. Chem.*, **1991**, 15, 337
- 38 J. Sejpka et F. Wimmer, Eur Patent EP 0612759, Wacker Chemie, **1994**
- 39 C. Chauvin, K. Baczko, D. Plusquellec, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 2291  
D. Christian, J. Fitremann, A. Bouchu, Y. Queneau, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 583
- 40 W. K. Langdon, U. S. Patent 3931148, BASF, **1976**  
J. J. Tsai et M. M., Tesler, U. S. Patent 4719272, National Starch and Chemical Corporation, **1988**  
K. B. Moser et J. C. Schmit, PCT Int. WO 90/15809, Henkel, **1990**
- 41 A. E. M. Boelrijk et J. Reedijk, *J. Mol. Catal.*, **1994**, 89, 63
- 42 N. Ripke, J. Thiem, T. Böcker, Eur. Patent EP 326673, Hüls AG, **1989**
- 43 S. Petit, S. Favre, R. De Baynast, Fr. Patent FR 2679563, A.R.D., **1991**  
S. Petit, R. Ralainirina, S. Favre, R. De Baynast, Eur Patent EP 0635516, A.R.D., **1992**  
V. Ferrières, J. N. Bertho, D. Plusquellec, R. De Baynast, Fr. Patent FR 2717177, A.R.D., **1994**
- 44 T. Böcker, T. K. Lindhorts, J. Thiem, V. Vill, *Carbohydr. Res.*, **1992**, 230, 245
- 45 N. Ripke, U.S. Patent 4977253, Hüls AG, **1990**
- 46 J. T. Forand et J. A. Hellyer, U.S. Patent 4597770, Procter & Gamble, **1986**
- 47 R. McDaniel, U.S. Patent 5001114, Henkel, **1991**
- 48 R. Jones, P. Camilleri, A. Kirby, G. Okafo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1311

- 49 B. W. Lew, Fr. Patent FR 2210618, ICI, **1974**
- 50 P. Kölher et J. Falkowski, Ger. Patent DE 4040656, Henkel, **1992**
- 51 N. Desai, K. Driemel, M. Baetsen, H. Cleven, Ger. Patent DE 4015733, Grillo, **1991**
- 52 G. N. Bollenback et F. W. Parrish, *Carbohydr. Res.*, **1971**, 17, 431
- 53 M. Smolin et S. B. Polovsky, U.S. Patent 4687843, Amerchol Corporation, **1987**
- 54 N. Desai et K. Wisotzki, U.S. Patent 5502175, Goldschmidt, **1996**
- 55 M. Weuthen, U. S. Patent 5545731, Cognis, **1994**
- 56 L. Turchini, D. Fornara, S. Garlisi, A. Albanini, Eur. Patent EP 0258814, Auschem SPA, **1987**  
P. Bernardi, D. Fornara, S. Garlisi, Eur. Patent EP 0510564, Auschem SPA, **1992**  
P. Bernardi, D. Fornara, S. Garlisi, Eur. Patent EP 0510565, Auschem SPA, **1992**
- 57 M. D. Cauwet et S. Restle, Fr. Patent FR 2785796, L'Oreal, **1998**  
D. Fornara, P. Bohus, A. Colombo, U.S. Patent 6617301, Lamberti SPA, **2003**  
D. Fornara, T. Verzotti, T. Pellizzon, P. Pericu, Y. Galante, G. Li Bassi, PCT Int. WO 2004/111170, Lamberti SPA, **2004**  
W. McGregor, D. Fornara, T. Verzotti, T. Pellizzon, G. Li Bassi, PCT Int. WO 2004/044378, Lamberti SPA, **2004**
- 58 D. L. Johnson, K. B. Moser, V. Valenty, U.S. Patent 4806275, Staley, **1987**
- 59 V. Lazarowitz, PCT Int. WO 00/72952, Cognis, **2000**
- 60 H. Mizushima, A. Yamamuro, Y. Yokota, Eur. Patent EP 0454321, Kao Corp., **1991**
- 61 J. P. Boiteux et F. Brancq, PCT Int. WO 93/08204, SEPPIC, **1993**
- 62 M. Weuthen, Ger. Patent DE 4234019, Henkel, **1994**
- 63 M. Weuthen, J. Kahre, H. Hensen, H. Tesmann, U.S. Patent 5773595, Henkel, **1998**
- 64 R. Baur, J. Houben, A. Oftring, D. Stoeckigt, U.S. Patent 5077039, BASF, **1991**
- 65 W. Poly, B. Gruber, M. Weuthen, S. Schau, PCT Int. WO 93/06115, Henkel, **1992**
- 66 P. A. Egan, U. S. Patent 4663444, Olin Corp., **1987**
- 67 D. B. McCall, U.S. Patent 2004/254084, **2004**
- 68 M. Weuthen, PCT Int. WO 95/11251, Henkel, **1993**
- 69 N. Milstein, B. Salka, A. Wadle, PCT Int. WO 99/24538, Henkel Corporation, **1999**
- 70 *Focus on surfactants*, **2005**, 6, 4
- 71 A. Behler et H. Hensen, *World Surfactants Congress CESIO*, 6<sup>th</sup>, Berlin (Allemagne), Juin 20-23, **2004**
- 72 A. Oftring, E. Kappes, R. Baur, A. Kud, U.S. Patent 5179201, BASF, **1993**
- 73 F. Bernd, U. Hees, H. Tesmann, M. Weuthen, Ger. Patent DE 4315810, Henkel, **1993**



- 74 A. J. O'Lenick, Jr. et K. A. O'Lenick, U.S. Patent 6627612, Colonial Chemical, **2003**
- 75 A. J. O'Lenick, Jr. et K. A. O'Lenick, U.S. Patent 7045506, Colonial Chemical, **2006**
- 76 A. J. O'Lenick, Jr., D. A. Smith, D. Anderson, U.S. Patent 7087571, Colonial Chemical, **2006**
- 77 A. J. O'Lenick, Jr. et K. A. O'Lenick, U.S. Patent 6762289, S. Ltech LLC, **2004**
- 78 A. J. O'Lenick, Jr., D. A. Smith, D. Anderson, U.S. Patent 6881710, Colonial Chemical, **2005**  
A. J. O'Lenick, Jr., D. A. Smith, D. Anderson, U.S. Patent 7084129, Colonial Chemical, **2006**
- 79 A. J. O'Lenick, Jr., D. A. Smith, D. Anderson, U.S. Patent 6958315, Colonial Chemical, **2005**
- 80 C. Roth, K. Moser, G. Howell, A. Urfer, U.S. Patent 4834903, Henkel, **1989**  
M. Hintz, H.-J. Köhle, T. Salomon, J. Weigand, U.S. Patent 5344642, REWO Chemische Werke, **1994**  
A. J. O'Lenick, Jr., U.S. Patent 6800741, Colonial Chemical, **2004**  
A. J. O'Lenick, Jr., D. A. Smith, D. Anderson, U.S. Patent 7008930, Colonial Chemical, **2006**  
A. J. O'Lenick, Jr., U.S. Patent 7189683, SurfaTech Corporation, **2007**
- 81 L. N. Mutua et C. C. Akoh, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1993**, 70, 43
- 82 K. Adelhorst, F. Björkling, S. E. Godtfredsen, O. Kirk, *Synthesis*, **1990**, 112
- 83 J. Fabre, D. Betbeder, F. Paul, P. Monsan, J. Perie, *Tetrahedron*, **1993**, 49, 10877
- 84 D.-W. Park, J.-S. Kim, S. Haam, H.-S. Kim, W.-S. Kim, *Biotechnol. Lett.*, **2001**, 23, 1947
- 85 *Focus on surfactants*, **2008**, 3, 2
- 86 *Focus on surfactants*, **2008**, 6, 2
- 87 T. Werpy et G. Petersen, Technical Report, National Renewable Energy Laboratory, Top value added chemicals from biomass: volume 1, Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, **2004**  
<http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf> [janvier 2009]
- 88 R. G. Nesterova, A. A. Adamov, G. N. Freidlin, *J. Appl. Chem. USSR (Eng. Trans.)*, **1980**, 53, 491
- 89 R. F. Gilby, C. E. Hoberg, M. K. Phibbs, Du Pont de Nemours, U. S. Patent 2971010, **1961**  
C. R. Campbell et J. J. Hicks, The Chemstrand Corporation, Fr. Patent FR 1316914, **1962**  
W. Mesch et A. Wittwer, BASF, U. S. Patent 3957830, **1976**
- 90 D. E. Jacob, R. J. Kunnath, L. Mathew, *Res. J. Chem. Environ.*, **2006**, 10, 45
- 91 M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem.*, **2004**, 6, 128
- 92 *Org. Syn. Coll.*, **1943**, 2, 560; **1932**, 12, 66
- 93 L. McMaster et F. F. Ahmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1928**, 50, 145
- 94 F. M. Menger et L. H. Lee, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 757

- 95 I. V. Tselinskii, A. S. Brylov, A. A. Astrat'ev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **1996**, 66, 1653
- 96 G. Sabitha, R. Srividya, J. S. Yadav, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 4015
- 97 A. Hassner et V. Alexanian, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 4475
- 98 T. Katsuki et M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1979**, 52, 1989
- 99 K. Saigo, M. Usui, K. Kikuchi, E. Shimada, T. Makaigama, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1977**, 50, 1863
- 100 O. Mitsunobu, *Synthesis*, **1981**, 1
- 101 J. Otera, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1449
- 102 A. R. M. Yahya, W. A. Anderson, M. Moo-Young, *Enzym. Microb. Technol.*, **1998**, 23, 438
- 103 A. Gandini et M. N. Belgacem, *Actual. Chim.*, **1992**, 11-12, 56

CHAPITRE II

ESTERIFICATION DES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE PAR  
L'ACIDE SUCCINIQUE



## Chapitre II :

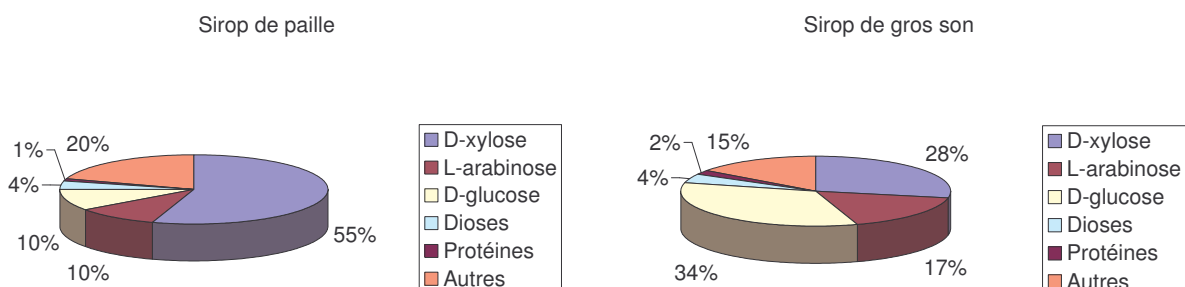
# Estérification des PolyGlycosides d'Alkyle par l'acide succinique

## Introduction

Ce chapitre décrira, tout d'abord, la synthèse, la caractérisation et la purification des substrats de départ. Ensuite, nous détaillerons notre recherche des meilleures conditions d'estérification avec la forme activée, anhydride, de l'acide succinique ainsi que la mise en place des outils analytiques. Nous transposerons progressivement cette synthèse à des mélanges de monoglycosides d'alkyle puis à des mélanges de PolyGlycosides d'Alkyle (APGly). Nous étudierons alors les paramètres influençant l'activité et la sélectivité de la réaction. Enfin, nous étendrons cette réaction d'estérification à l'utilisation directe de l'acide succinique.

## I. Glycosidation de Fischer des pentoses issus des agroressources

ARD développe depuis vingt ans des PolyPentosides d'Alkyle (APP) à partir de l'hémicellulose de la paille ou du son de blé. L'hémicellulose est fractionnée par un traitement acide afin d'obtenir un sirop de sucres contenant principalement des pentoses : le L-arabinose et le D-xylose, et un hexose : le D-glucose (Graphique 1). Ces produits subissent ensuite une glycosidation directe dans un excès d'alcool gras comme décrit par Fischer.<sup>1)</sup> Cet excès d'alcool gras est ensuite éliminé par distillation.



Graphique 1 : Pourcentages des sucres dans les sirops de paille et de gros son<sup>2)</sup>

Nous avons synthétisé des APP modèles bien définis selon le mode opératoire établi par ARD (Schéma 1). A cet effet, nous avons préparé des polyarabinosides et des polyxylosides d'alkyle. Nous avons conduit la réaction dans un large excès d'alcool gras afin de limiter la réaction secondaire de polymérisation du sucre. Cette synthèse consiste donc à mettre en réaction un équivalent de sucre avec 10 équivalents d'alcool gras en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique à une température de 90°C et sous pression réduite afin d'évaporer l'eau formée. Les polyglycosides d'alkyle obtenus se présentent sous la forme d'un mélange d'oligomères d'APP, d'isomères furanosiques et pyranosiques et d'anomères  $\alpha$  et  $\beta$ . La réaction est neutralisée par de la soude et l'alcool gras en excès est distillé sur un évaporateur sur couche mince à film tombant.<sup>3)</sup>

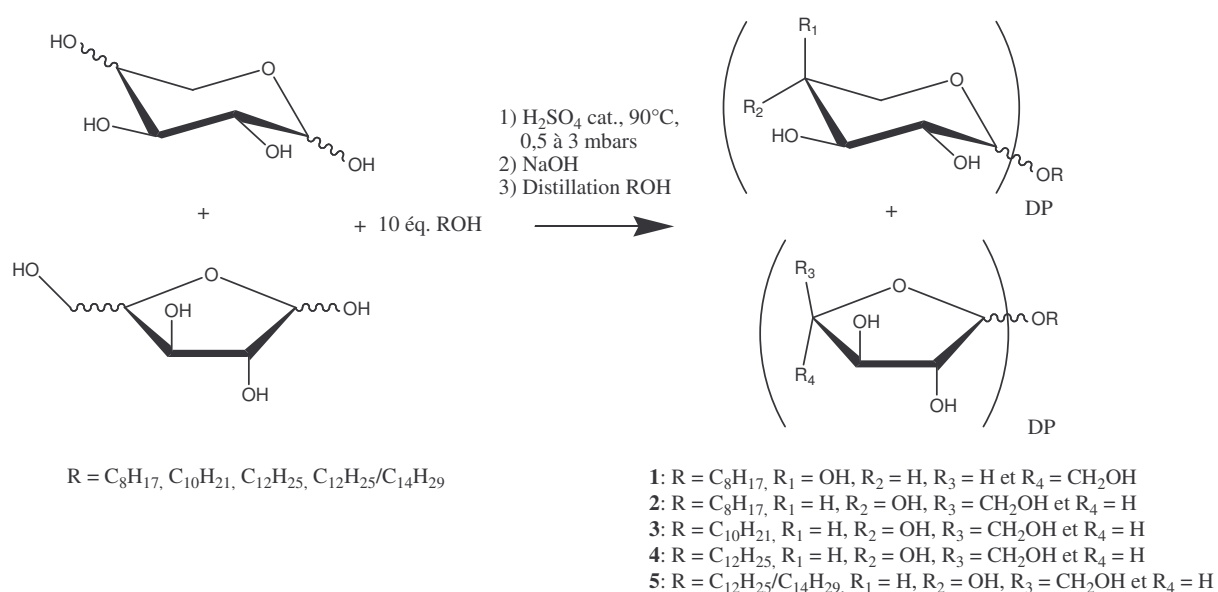


Schéma 1 : Réaction de glycosidation

Les APP sont caractérisés par CPG après une réaction préalable de silylation pour rendre les composés moins polaires et plus volatils (Tableau 1).<sup>3)</sup>

Nom du produit	Polyarabinosides d'octyle 1	Polyxylosides d'octyle 2	Polyxylosides de décyle 3	Polyxylosides de dodécyle 4	Polyxylosides de dodécyle/tétradécyle 5
% massique d'alcool gras résiduel	0,2	0,2	0,61	1,14	4,03*
% massique de sucre résiduel	0,44	0,49	ND	ND	ND
% massique de monoglycosides d'alkyle	NC	80,5	87,5	81,6	71,8
DP	1,12-1,20	1,2	1,1	1,2	1,3
M (g.mol <sup>-1</sup> )	278-290	290	306	343	367

\* coupe 12/14 : M = 194,4 g.mol<sup>-1</sup>

ND : Non Détecté.

NC : Non Calculé. Problème sur la nature de l'étalon utilisé pour construire la droite d'étalonnage.

Tableau 1 : Données analytiques des APP

Les pourcentages massiques d'alcool et de sucre résiduel sont très faibles et la quantité de monoglycosides d'alkyle est comprise entre 72% et 88% ce qui prouve que la réaction de glycosidation a bien fonctionné et que la réaction secondaire de polymérisation des sucres est limitée. Cependant, les polyxylosides de dodécyle/tétradécyle possèdent une quantité plus importante d'alcool gras résiduel à cause de l'évaporation plus difficile des alcools à plus longue chaîne alkyle. En effet, les températures d'ébullition des alcools augmentent de 194°C à 289°C lorsque l'on passe de l'octanol au tétradécanol.

Outre, la nature de la tête polaire et la longueur de la chaîne alkyle, les APP sont caractérisés par leur Degré de Polymérisation moyen (DP). Ce DP correspond au nombre moyen d'unités pentoses par résidu alkyle. Il est influencé par le rapport alcool/pentose et peut être calculé par plusieurs techniques : la CPG<sup>4)</sup>, la RMN<sup>5)</sup>, l'analyse élémentaire couplée à l'HPLC<sup>6)</sup>. Après essais des méthodes décrites dans la littérature<sup>7-10)</sup>, nous avons préféré utiliser le DP calculé selon la méthode mise au point chez ARD même si nous réalisons une approximation en raisonnant en pourcentage massique plutôt qu'en pourcentage molaire :<sup>9)</sup>

$$DP = \frac{\%APP}{\%DP1} = \frac{100\% - \%sucre\ résiduel - \%alcool\ résiduel - \%sels}{\%DP1} \quad [1]$$

les pourcentages sont exprimés ici en pourcentage massique

%sels : pourcentage massique de sels formés égal à 1,5 estimé sur la masse de résidu après carbonisation à 550°C.

%DP1 : pourcentage massique de monoglycosides d'alkyle

Ce DP massique a été comparé à un DP calculé à partir de pourcentage molaire et selon certaines hypothèses (formation exclusive de produits de DP=1 et DP=2 ; DP moyen compris entre un  $DP_{min}$  et un  $DP_{max}$ ).<sup>10)</sup> Les DP obtenus sont égaux à 0,1 près et valident notre approximation. Cependant, le DP sur les polyarabinosides d'octyle n'a pas pu être calculé à partir de cette méthode à cause d'un problème de calibration en CPG. C'est pourquoi, nous avons employé la formule empirique de McCurry<sup>7)</sup>.

Pour le calcul de la masse molaire, nous avons négligé la quantité d'alcool et de sucre résiduel (<4%) et calculé une formule molaire intégrant le DP. Cette masse molaire peut s'exprimer en nombre :

$$M_{APGly} = M_{alcool} + DP * (M_{ose} - M_{eau}) [2]$$

Les APP sont un mélange complexe d'isomères et les monopentosides d'alkyle ont été résolus par chromatographie sur colonne de gel de silice. Les formes pures des monoarabinosides d'octyle ont été isolées selon un protocole long et complexe de chromatographie sur colonne de gel de silice, de solubilisation sélective et de séparation sur HPLC semi-préparative. Ces produits ont été caractérisés par RMN ce qui a permis de vérifier que les données de déplacements chimiques et de constantes de couplage étaient bien en accord avec la littérature.<sup>11-16)</sup>

La synthèse des APP de départ au sein de la société ARD et leur purification et caractérisation à l'ICMR nous a permis de mieux appréhender la nature de ces produits. Nous avons alors cherché des conditions de greffage compatibles avec un développement industriel.

## **II. Synthèse des dérivés polyglycosides d'alkyle à partir d'anhydride succinique**

### ***II.1. Rappels bibliographiques : Les dérivés de polyglucosides d'alkyle***

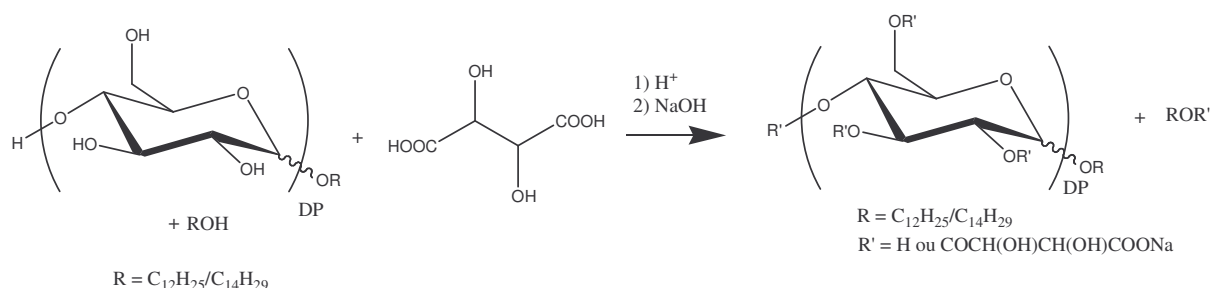
Une étude de la littérature a révélé que trois sociétés se distinguaient : Cesalpinia Chemicals, Cognis et Colonial Chemical par la mise sur le marché d'APGlu de 3<sup>e</sup> génération.



Seuls les produits de la gamme AGE de Cesalpinia Chemical sont des esters. Leur synthèse s'appuie sur l'estérification de mélange APGlu/alcool à chaîne alkyle, décyle et dodécyle par les acides citrique, maléique (suivie d'une sulfonation) ou tartrique sans solvant par activation thermique. La formation des sels correspondants est réalisée par l'ajout d'une base.<sup>17)</sup>

En 1995, Facino *et al.*<sup>18)</sup> ont analysé par spectrométrie de masse ces esters d'APGlu. Ces produits sont différents de ceux décrits dans les exemples des brevets précédents et concernent des esters d'APGlu à chaîne alkyle, dodécyle et tétradécyle. Néanmoins, cette étude montre que ces APGlu réagissent avec les acides pour former les esters mono-substitués voire poly-substitués. Les co-produits observés sont, outre les produits de départ, les esters d'alcool et de glucose (Schéma 2).

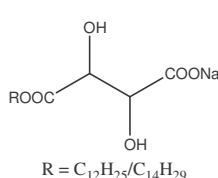
### Synthèse des APGlu tartrylés



### Principaux sous-produits

1) ROH, Glucose, APGlu

2) a)



b)

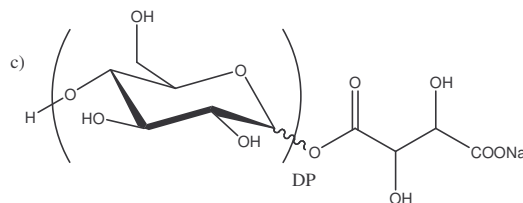
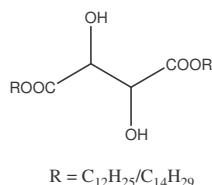


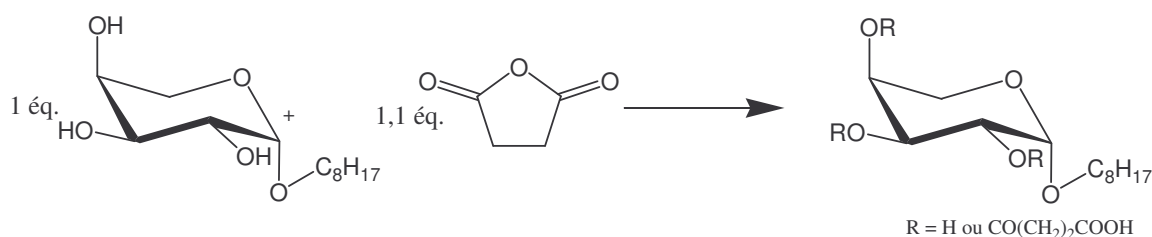
Schéma 2 : Exemple d'estérification des APGlu dodécyle/tétradécyle par l'acide tartrique<sup>18)</sup>

L'utilisation directe d'anhydride succinique pour former des *O*-succinyl APGlu a été décrite par les sociétés Staley<sup>19)</sup> et Cognis<sup>20)</sup>. La première décrit l'estérification d'un APGlu dodécyle par l'anhydride succinique dans le *n*-hexane à reflux pour former le dérivé acide carboxylique. Toutefois aucune donnée de rendement ou de caractérisation n'est fournie et les auteurs considèrent seulement le greffage d'une unité succinique sur l'APGlu. La deuxième société fait réagir un APGlu dodécyle/tétradécyle avec l'anhydride succinique dans le DMF à température ambiante. Le sel est ensuite obtenu par neutralisation avec de la soude. La quantité d'unités succiniques greffées dépend uniquement du rapport molaire entre l'anhydride succinique et l'APGlu.

## II.2. Etude de l'estérification du $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle par l'anhydride succinique

### II.2.1. Recherche de conditions réactionnelles

Notre recherche a débuté par l'utilisation d'une des formes pures des polyarabinosides d'octyle, le  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle dont la préparation est décrite dans la partie expérimentale. Ce choix se justifie par l'intérêt d'utiliser un modèle défini avant d'envisager des réactions sur des mélanges plus complexes. L'estérification est conduite sur l'anhydride succinique selon différentes conditions (Tableau 2). L'avancement des réactions a été suivi par chromatographie sur couche mince et les bruts réactionnels ont été analysés par spectrométrie RMN.



Entrée	Solvant	Catalyseur	Température	Temps	Résultats RMN
1	<i>n</i> -hexane	/	reflux (70°C)	48h	Greffage mais problème de reproductibilité
2	THF	/	reflux (66°C)	48h	Aucun greffage
3	acétone	/	reflux (56°C)	48h	Aucun greffage
4	<i>t</i> -BuOH	/	reflux (83°C)	48h	Aucun greffage
5	chloroforme	1,1 éq. DMAP	reflux (62°C)	37h	Greffage
6	acétonitrile	1,0 éq. <i>t</i> -BuOK 0,05 éq. DMAP	reflux (82°C)	26h	Greffage
7	pyridine	0,1 éq. DMAP	25°C	99h	Greffage
8	sans solvant	/	130°C	24h	Greffage

Tableau 2: Conditions réactionnelles

Tout d'abord, la réaction a été réalisée dans le *n*-hexane à reflux (entrée 1).<sup>19)</sup> L'analyse par RMN nous permet d'observer la disparition du pic de l'anhydride succinique et l'apparition de pics de méthylène révélant la présence d'un mélange de produits d'estérification. Pourtant, leur différenciation est difficile car nous observons des massifs de

pics même en RMN  $^{13}\text{C}$ . Les structures possibles de ces produits de mono-estérification sont représentées ci-dessous (Schéma 3).

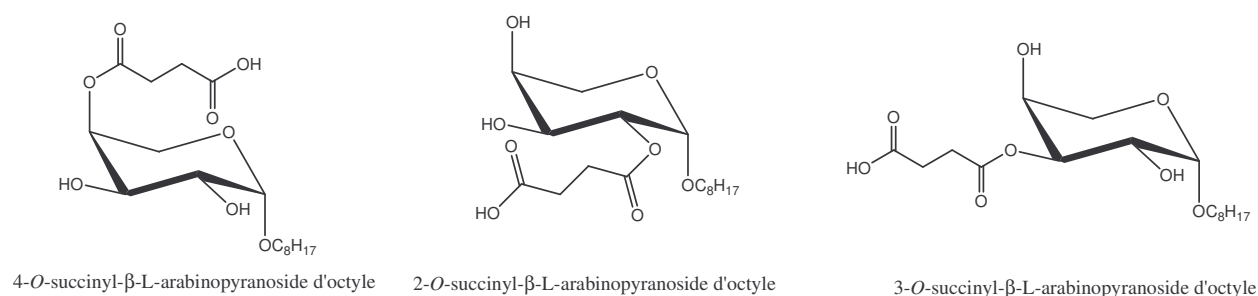


Schéma 3 : Structures possibles des produits de mono-estérification

Ainsi, si on exclut toutes réactions de polymérisation, on doit pouvoir former trois isomères de mono-estérification. L'analyse par spectrométrie de masse basse résolution confirme la présence des produits de mono-estérification mais aussi des produits de di- et tri-estérification. La réaction n'est donc pas sélective car on ne consomme pas la totalité de l'APP de départ et l'on forme des produits de di- et tri-substitution avec seulement un équivalent d'anhydride succinique. Par ailleurs, des problèmes de reproductibilité ont été observés et peuvent être liés à la non solubilisation des deux substrats par le *n*-hexane. Nous avons donc expérimenté d'autres conditions réactionnelles dans lesquelles le β-L-arabinopyranoside d'octyle et l'anhydride succinique sont solubilisés (entrées 2-4). Cependant, la RMN ne montre aucun greffage et l'anhydride succinique n'a pas réagi.

En revanche, les réactions conduites dans le chloroforme, l'acétonitrile ou la pyridine en présence de DMAP ou d'une base comme le *t*-BuOK nous ont permis de consommer l'anhydride succinique et de réaliser l'estérification (entrées 5-7).<sup>21)</sup> Cependant, l'utilisation de tels solvants pose des problèmes de toxicité et de traitement du mélange réactionnel.

Nous nous sommes alors orientés vers un couplage en milieu fondu sans solvant à 130°C. Cette température située au-dessus des points de fusion des deux réactifs ; 122°C pour le β-L-arabinopyranoside d'octyle, 119°C pour l'anhydride succinique permet la formation d'un mélange homogène. Leur consommation a été suivie par RMN et l'on distingue bien la disparition de l'anhydride succinique en RMN  $^1\text{H}$  au profit de produits de greffage et d'acide succinique (Schéma 4, 5 et 6). Enfin, la spectrométrie de masse basse résolution montre la présence de produits de mono-, di- et tri-estérification dont les masses ont ensuite été confirmées par une analyse haute résolution.

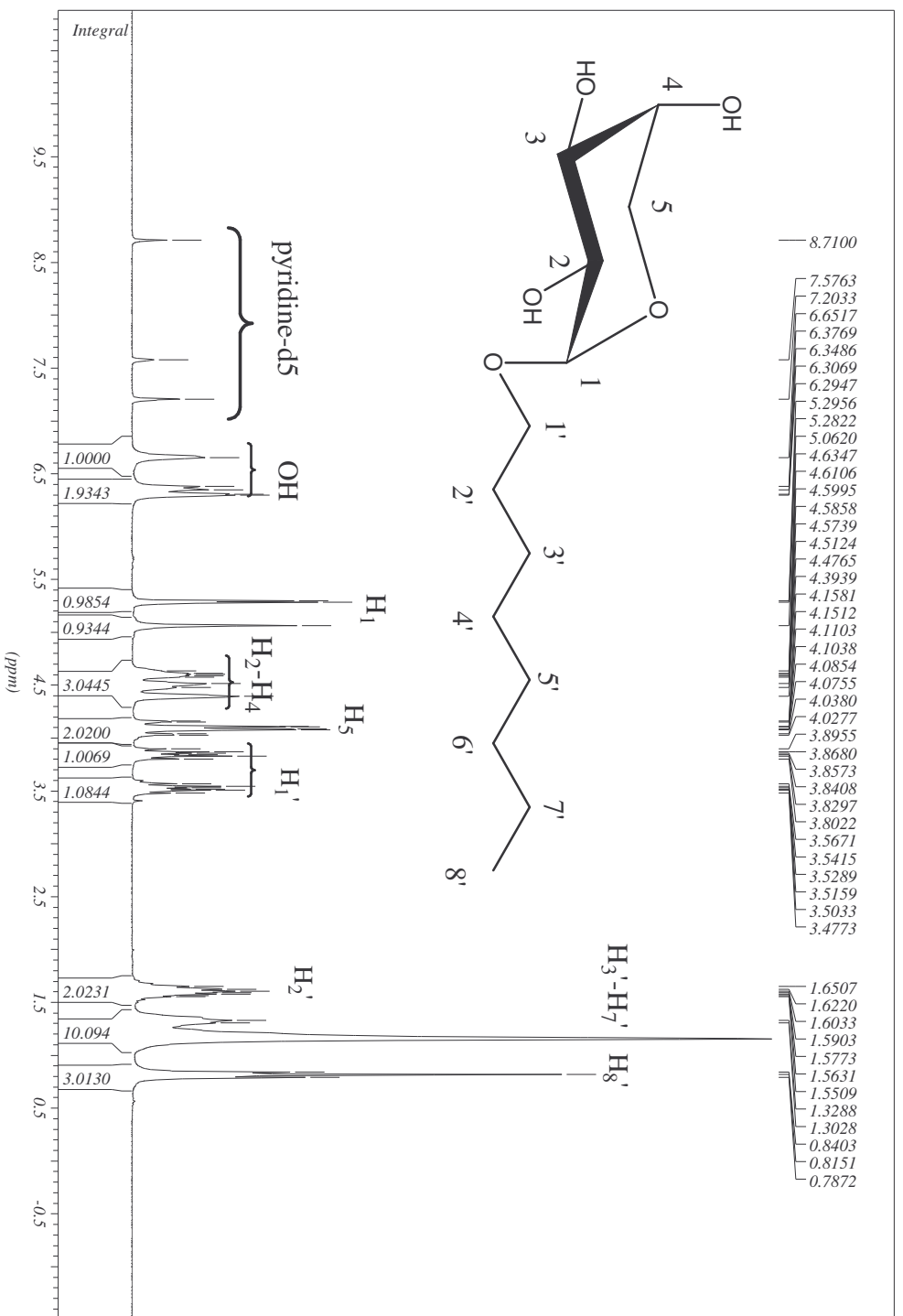


Schéma 4 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (pyridine-d<sub>5</sub>)

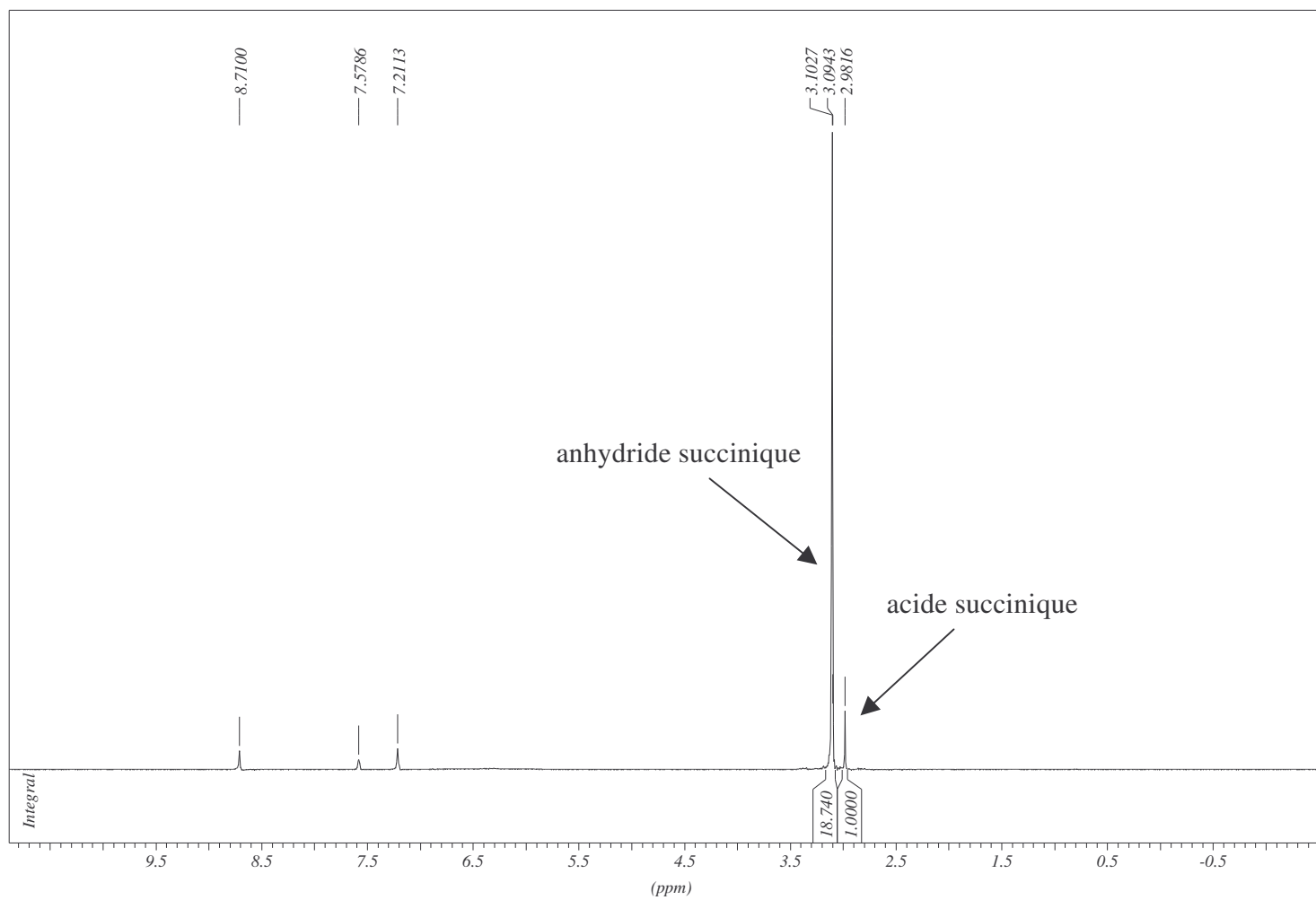
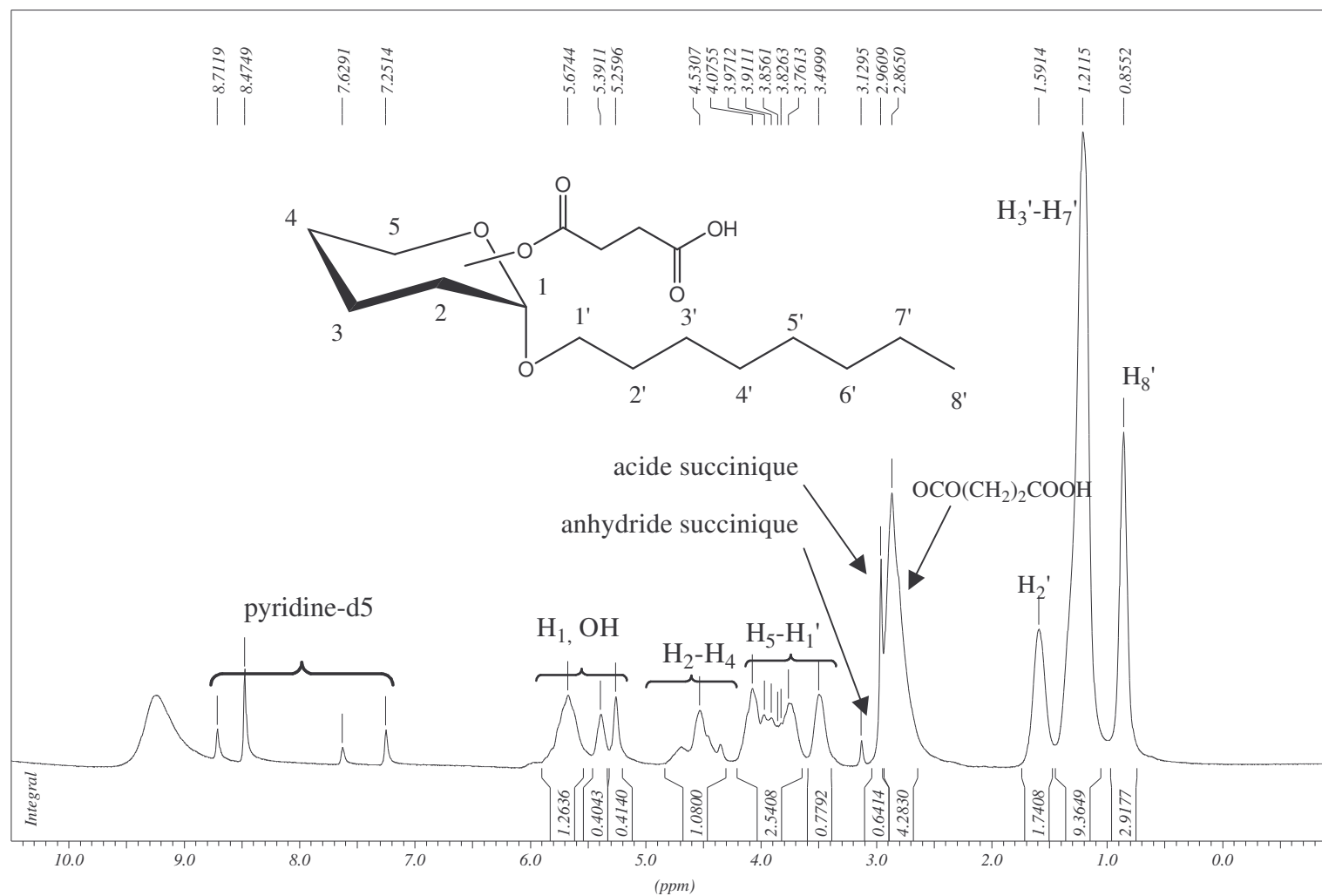


Schéma 5 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'anhydride succinique ( $\text{pyridine-d}_5$ )


 Schéma 6 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du brut réactionnel sans solvant (pyridine-d<sub>5</sub>)

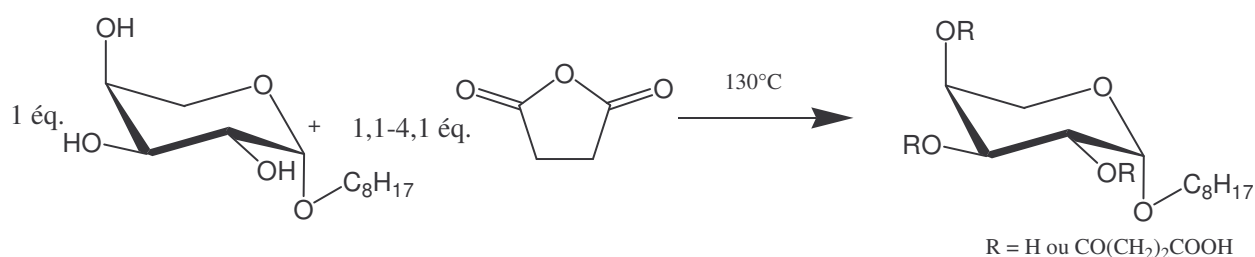
Cette première étude a démontré que l'utilisation de conditions appropriées permettait d'estérifier les APP par l'anhydride succinique. Les avantages de cette réaction par activation thermique sont résumés ci-dessous :

- pas d'utilisation de solvant
- pas de catalyseur et économie d'atomes (lié à la forme activée anhydride de l'acide succinique)
- pas d'étape de purification

Cette méthode est donc respectueuse des principes de la chimie verte.<sup>22)</sup> Il s'agit maintenant d'étudier cette réaction d'estérification, de caractériser les mélanges réactionnels et d'identifier les sous-produits possibles.

### II.2.2. Etude de la réaction par RMN

Dans un souci de quantification des espèces en présence, nous avons réalisé différentes synthèses introduisant des taux croissants d'anhydride succinique.



Les réactions ont été conduites à 130°C pendant 24h, temps nécessaire pour ne plus observer d'évolution de la réaction. Le rapport molaire anhydride succinique/ $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle a varié de 1,1 à 4,1. Les produits ont été analysés par RMN et spectrométrie de masse.

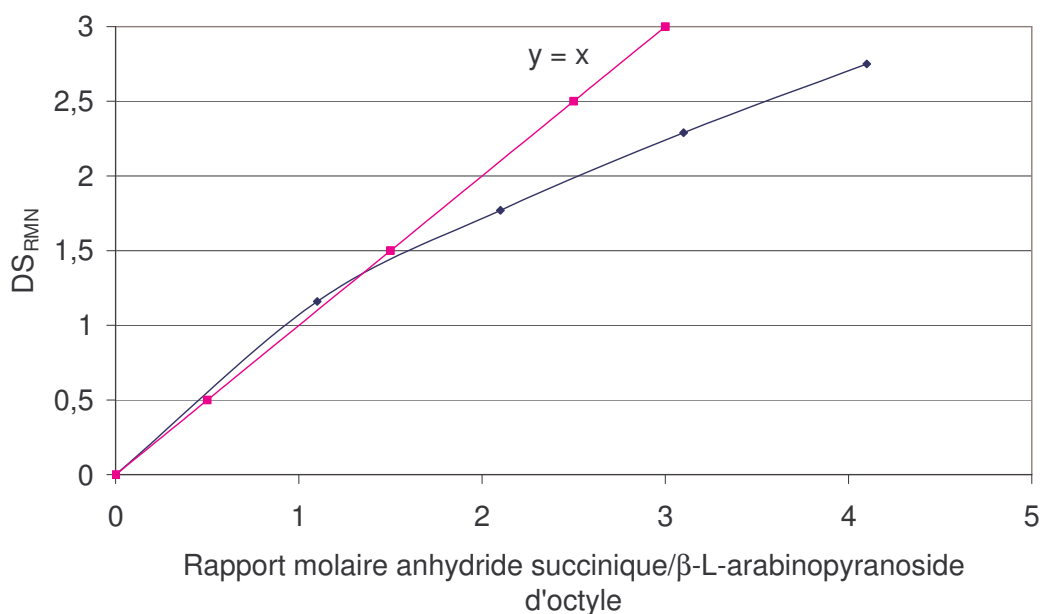
Comme précédemment, la RMN nous permet d'observer l'ouverture de l'anhydride succinique et la consommation de l'APP de départ. Le nombre de pics RMN diminue avec l'augmentation du nombre d'équivalents d'anhydride succinique pour converger vers le spectre du produit de persuccinylation. Nous avons tenté d'étudier le taux de greffage au cours de ces essais par RMN. Pour cela, un degré de substitution par RMN ( $\text{DS}_{\text{RMN}}$ ) est défini.<sup>23)</sup> Il peut être calculé grâce aux aires des différents massifs et selon l'équation suivante :

$$DS_{RMN} = \frac{\frac{Ha}{4}}{\frac{Hs}{8}} [3]$$

Ha : aire des protons du greffon acide succinique 2,6-3,1 ppm

Hs : somme des aires des protons de la tête sucre et des protons en  $\alpha$  de la liaison anomérique de la chaîne octyle situés dans la zone 3,4-6,0 ppm

A la lecture des spectres obtenus, cette méthode de calcul semble souffrir d'une certaine imprécision. En effet, les spectres  $^1\text{H}$  RMN des bruts réactionnels montrent la présence d'acide succinique à 2,96 ppm dans le massif des protons du greffon succinique (Schéma 6). Le  $DS_{RMN}$  calculé est donc surestimé par rapport à sa valeur réelle ; l'obtention d'un  $DS_{RMN}$  supérieur à 1,1 dans le cas d'une réaction effectuée à partir d'un équivalent d'anhydride succinique illustre parfaitement cette surestimation (Graphique 2). De plus, la présence des hydroxyles libres dans la zone 3,4-6,0 ppm (Schéma 6) peut aussi sous-estimer la valeur du  $DS_{RMN}$ . Néanmoins, cette méthode approximative approche le résultat attendu et dès lors nous donne une idée de l'efficacité du greffage. Ce  $DS_{RMN}$  augmente avec l'augmentation de la quantité d'anhydride succinique jusqu'à approcher une persuccinylation. Cette augmentation n'est pas linéaire et nous observons un certain ralentissement du greffage dû certainement à la gêne stérique des acides succiniques déjà greffés.



Graphique 2 : Evolution du  $DS_{RMN}$  en fonction du rapport molaire anhydride succinique/β-L-arabinopyranoside d'octyle



La présence d'acide succinique en fin de réaction peut provenir de l'hydrolyse de l'anhydride succinique dans ces conditions. Un test de stabilité de l'anhydride succinique a démontré un temps de demi-vie d'environ 24h à 130°C. D'autre part, la présence de produits de pontage entre deux APP et l'acide succinique détectés en spectrométrie de masse peut provenir de réactions de transestérification libérant de l'acide succinique.

En conclusion, la technique permet bien d'évaluer le taux de substitution de l'APP et nous sommes en mesure de contrôler le DS en fonction du rapport molaire anhydride succinique/APP introduit. Cependant, pour des raisons évoquées plus haut, le calcul exact du DS par RMN n'est pas aisé. Cette technique ne permet donc d'obtenir que des tendances. Nous allons maintenant détailler les structures possibles des sous-produits et comprendre leur formation à travers l'utilisation de la spectrométrie de masse.<sup>24, 25)</sup>

### **II.2.3. Détection des produits d'estérification et de polycondensation par spectrométrie de masse**

Nous avons préparé dans les mêmes conditions une nouvelle gamme de *O*-succinyl- $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle à partir de rapport molaire anhydride succinique/APP variant de 1 à 6. La mesure des spectres de masse en mode positif révèle la présence des produits ionisés par l'ion sodium (Schéma 7).

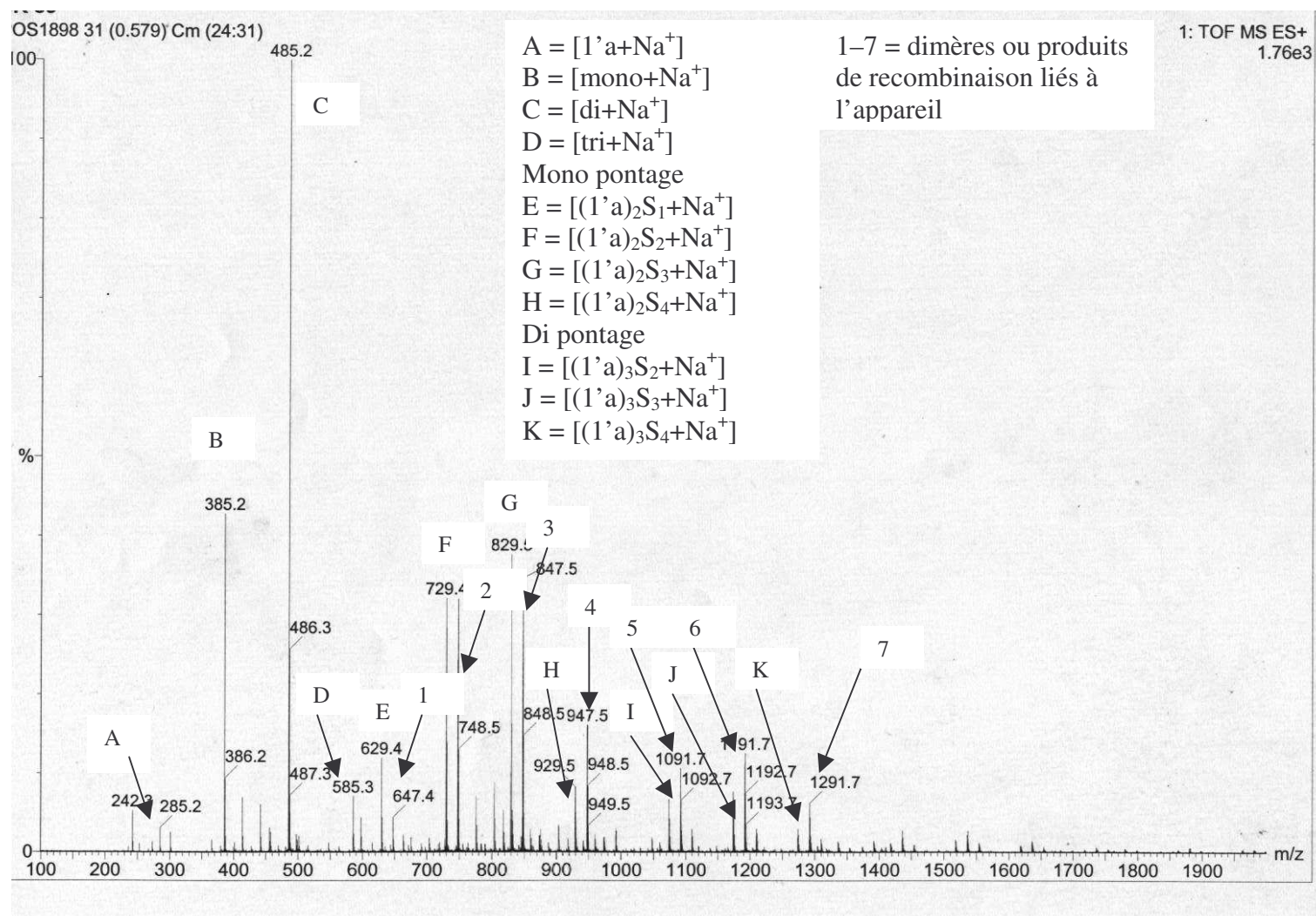


Schéma 7 : Spectre de masse du produit obtenu à partir de 1 équ. de  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (1'a) et 2 équ. d'anhydride succinique

Outre la détection du produit de départ, le  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (1'a), la présence des produits de mono-, di- et tri-estérification (mono, di et tri) avec deux équivalents d'anhydride succinique démontre que les produits d'estérification semblent plus réactifs que le produit de départ. L'hydrophilie plus importante des produits estérifiés pourrait expliquer cette constatation. Ces produits ont alors plus d'affinité que le  $\beta$ -L-arabinopyranosides d'octyle pour l'anhydride succinique et réagissent mieux avec lui. De plus, les groupements acides carboxyliques formés après greffage activent l'anhydride succinique et favorisent sa réactivité avec un APP greffé plutôt qu'avec l'APP de départ.

Par ailleurs, nous observons la formation de produits de masses molaires supérieures à celle du produit de tri-estérification et qui ne sont pas des dimères liés à l'appareil. Ces produits sont le résultat de polycondensation entre plusieurs motifs succiniques et  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (Schéma 8).<sup>18, 26)</sup>

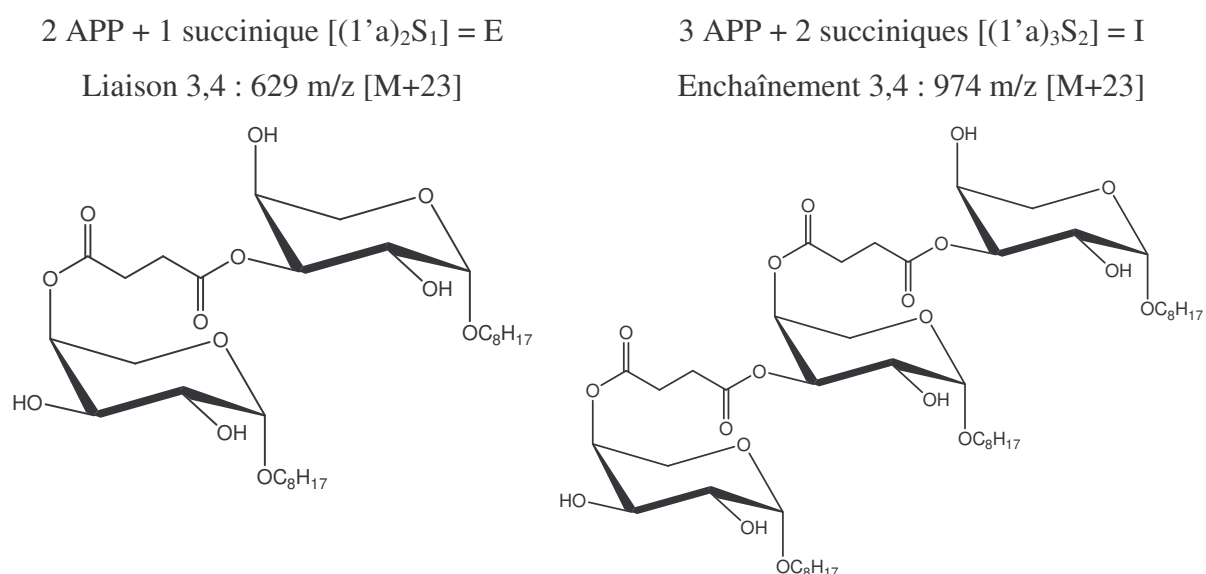


Schéma 8 : Exemples de produits de pontage

Ces produits de pontage peuvent aussi posséder en plus des greffons succiniques sur leurs hydroxyles libres [(1'a)<sub>2</sub>S<sub>2-4</sub>] ou [(1'a)<sub>3</sub>S<sub>3-4</sub>]]. La formation de ces produits de condensation est à notre avis catalysée par l'acidification du milieu par les greffons succiniques. L'estérification des greffons acides avec les hydroxyles libres des têtes arabinopyranosides est alors possible et la température élevée (130°C) permet de distiller l'eau formée lors de la réaction et de déplacer l'équilibre. Ces produits peuvent aussi provenir de réactions de transestérification et former comme sous-produit de l'acide succinique détecté en RMN.

L'augmentation du rapport molaire anhydride succinique/APP permet de consommer la totalité de l'APP de départ et favorise la formation de produits de mono-, di- et tri-estérification (Tableau 3).

	Produit de départ	Produits Mono-estérifiés	Produits Di-estérifiés	Produits Tri-estérifiés
AnS/APP	285	385	485	585
1 éq.	X	X	X	/
2 éq.	X	X	X	X
3 éq.	/	X	X	X
4 éq.	/	X	X	X
5 éq.	/	X	X	X
6 éq.	/	X	X	X

AnS : anhydride succinique

X présent, / absent

Tableau 3 : Masses des produits [M+23]

En outre, la présence des produits de pontage diminue avec l'augmentation de la quantité d'anhydride succinique car celui-ci ne se retrouve plus en défaut par rapport aux trois hydroxyles libres de la tête xylose de l'APP (Tableau 4).

	2 APP + (1+x) succinique					3 APP + (2+x) succinique				
x	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
AnS/APP	629	729	829	929	1029	974	1074	1174	1274	1374
1 éq.	X	X	X	/	/	X	X	X	/	/
2 éq.	X	X	X	X	/	/	X	X	/	/
3 éq.	/	X	X	X	X	/	/	X	X	X
4 éq.	/	/	X	X	X	/	/	/	/	/
5 éq.	/	/	/	X	X	/	/	/	/	/
6 éq.	/	/	/	X	X	/	/	/	/	/

AnS : anhydride succinique

X présent, / absent

Tableau 4 : Masses des produits [M+23]

La spectrométrie de masse n'étant pas quantitative, il nous est impossible d'avoir une idée des proportions que représentent les produits secondaires de pontage. Nous avons tenté sans succès de mettre en évidence ces composés à hauts poids moléculaires par GPC. Il est alors probable que leur concentration serait très faible.

Enfin, aucun produit résultant de réaction intramoléculaire n'est observé en spectrométrie de masse ce qui n'est pas surprenant, la formation d'un cycle à 8 étant très défavorable (Schéma 9).

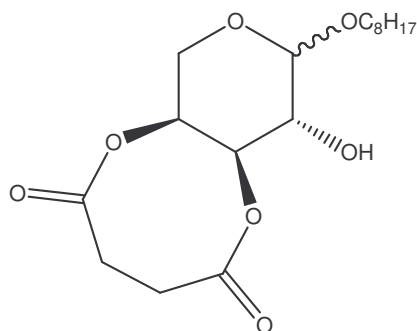


Schéma 9 : Structure possible d'un *O*-succinyl β-L-arabinopyranoside d'octyle cyclique

En conclusion, cette étude préliminaire a montré la faisabilité de la réaction d'estérification des alcools secondaires du β-L-arabinopyranoside d'octyle par l'anhydride succinique. Les conditions réactionnelles respectent le cahier des charges et sont en accord avec une démarche industrielle. L'analyse des produits par RMN et spectrométrie de masse a démontré la non-sélectivité de la réaction. En effet, on forme en plus des produits de mono-estérification, des produits de di- et tri-estérification même avec un défaut d'anhydride succinique. Cependant, l'analyse quantitative de nos mélanges se révèle assez compliquée. La RMN souffre ici d'un manque de résolution, posant des problèmes d'interprétation des spectres et la spectrométrie de masse n'est pas une technique analytique quantitative. C'est pourquoi, nous avons expérimenté plusieurs techniques d'analyses chromatographiques sur des substrats plus complexes.

### **II.3. Etude sur d'autres substrats**

#### **II.3.1. Etude de l'estérification par CPG, GC-MS et HPLC : Mise en place d'une méthode quantitative sur les *O*-succinyl monopentosides d'alkyle**

##### **II.3.1.1. Détection des produits d'estérification par CPG et GC-MS**

La CPG s'est révélée la technique chromatographique la plus appropriée pour l'analyse des APP ; nous l'avons donc transposée à nos nouveaux dérivés d'APP.<sup>3)</sup>

Une pertriméthylsilylation d'échantillon est nécessaire car une injection directe ne permettait pas de séparer les différents produits estérifiés. La stabilité de la liaison ester entre l'acide succinique et la tête sucre lors de cette préparation d'échantillon a été confirmée sur l'ester méthylique de l'acide laurique. De plus, la fonction carboxylate de triméthylsilyle est

stable<sup>27)</sup> et des *O*-succinyl monoxylosides d'octyle pertriméthylsilylés conservés au réfrigérateur sur une période de deux semaines ne s'hydrolysent pas.

L'analyse d'une série de *O*-succinyl monoarabinosides d'octyle obtenus à partir de différents équivalents molaires d'anhydride succinique révèle la présence de différents massifs de pics correspondants aux produits de mono-, di- et tri-estérification. Cette détermination a été confirmée en chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en mode ionisation chimique (GC-MS  $CI^+$ , Schéma 10, 11, 12 et 13).

RT: 5.27 - 26.26

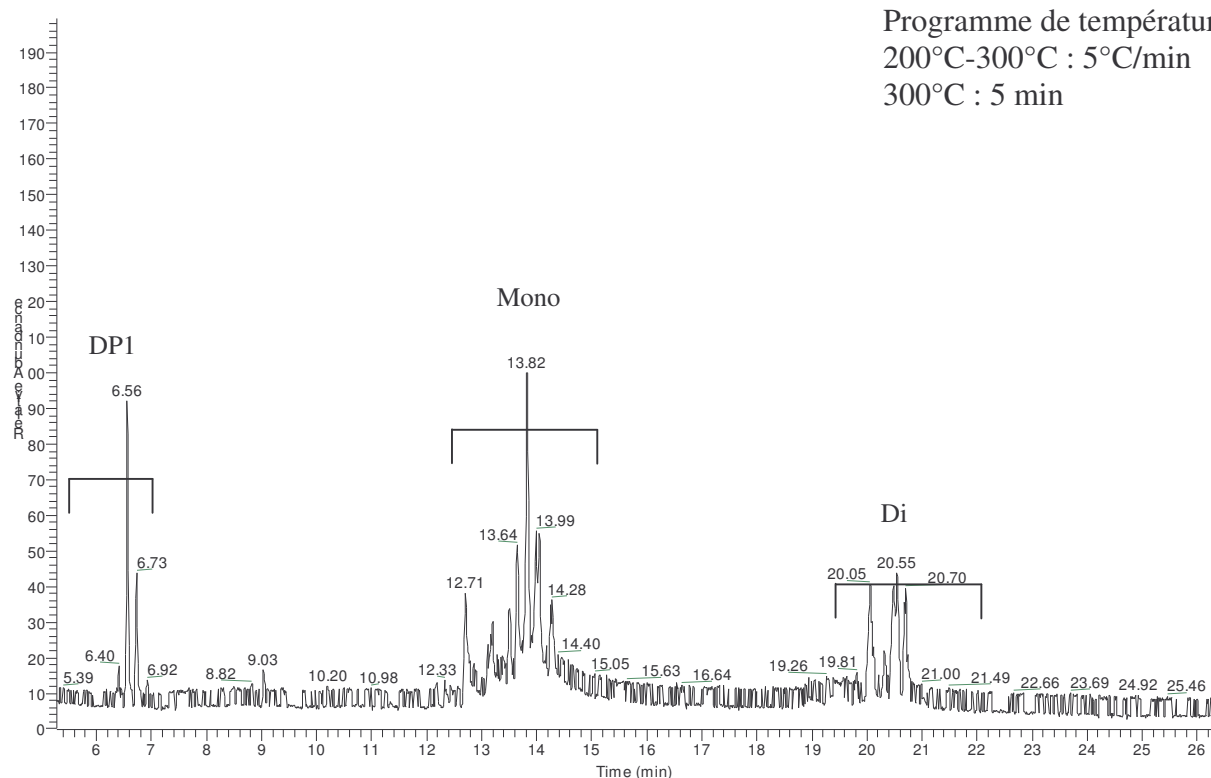


Schéma 10 : Chromatogramme GC d'un mélange *O*-succinyl monoarabinosides d'octyle pertriméthylsilylés obtenus pour un rapport molaire anhydride succinique/APP égal à 2

Nous distinguons bien ci-dessus trois massifs de produits pertriméthylsilylés :

- Un massif constitué de deux pics à 6,56 et 6,73 min correspondant aux deux monoarabinosides d'octyle majoritaires, le  $\alpha$ -L-arabinofuranoside d'octyle et le  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (Schéma 11)
- Un massif à 13,8 min correspondant aux produits mono-estérifiés (Schéma 12)
- Un massif à 20,6 min correspondant aux produits di-estérifiés (Schéma 13)
- Aucun produit de tri-estérification n'est détecté ici entre 25 et 35 minutes (29 minutes attendues. Partie expérimentale). Nous pensons que ces produits répondent moins bien et leur masse (778 m/z) est proche des limites de détection de la GC-MS (822 m/z)



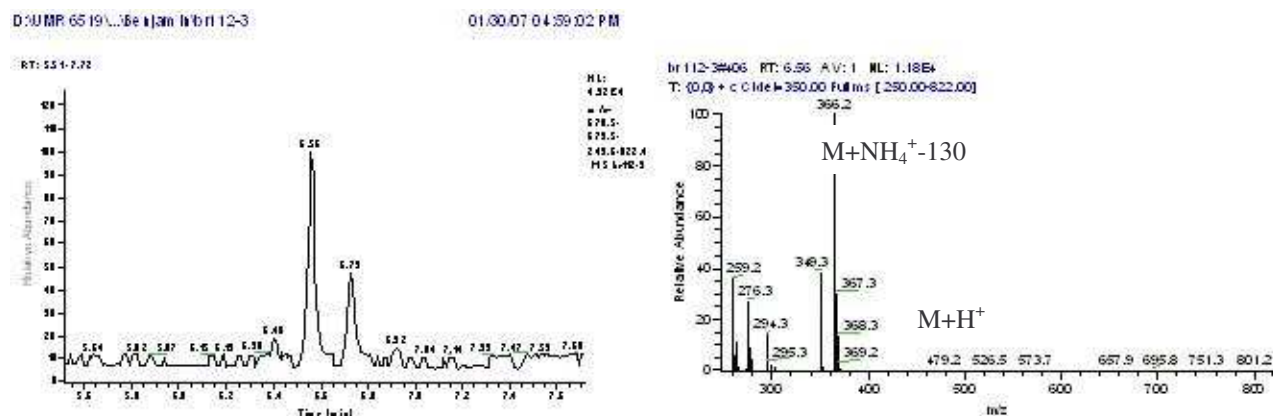


Schéma 11 : Chromatogramme GC-MS du pic à 6,56 min

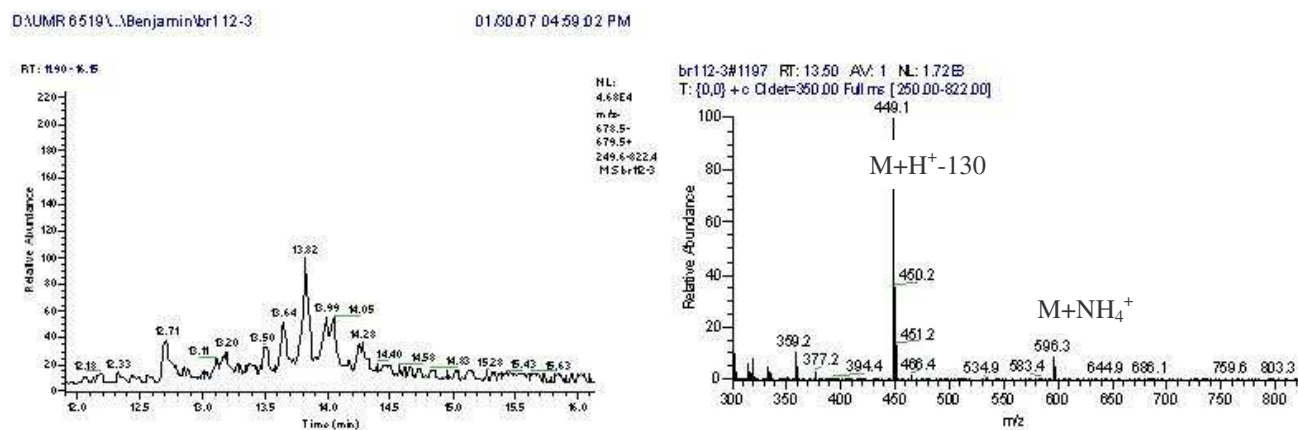


Schéma 12 : Chromatogramme GC-MS du pic à 13,50 min

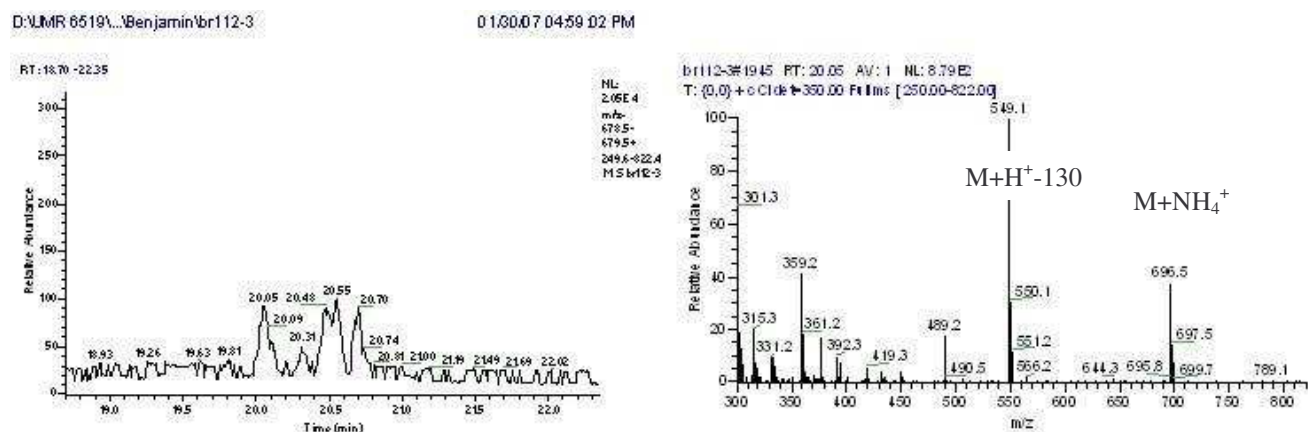


Schéma 13 : Chromatogramme GC-MS du pic à 20,05 min

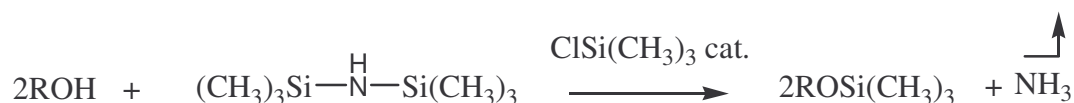
Le fragment 130 m/z correspond à l'octanol. Cette fragmentation surprenante a été étudiée en chromatographie en phase liquide haute performance couplée à la spectrométrie de

masse (LC/ESI-QTOF-MS) par Kuhn et Neubert<sup>24</sup>). L'analyse MS/MS du triglucoside de dodécyle montre la formation du fragment dodécanol et de la structure cétone du trisaccharide par rupture de la liaison glycosidique entre le sucre et le dodécanol. Même si la technique de spectrométrie de masse diffère ici, on peut penser que la fragmentation des APP et de leurs dérivés reste de même nature et explique cette formation d'octanol.

### II.3.1.2. Détection de l'anhydride et acide succinique par CPG et GC-MS

Le programme de température de la CPG a été modifié afin d'observer l'anhydride succinique n'ayant pas réagi et l'acide succinique. L'étude du chromatogramme de l'anhydride succinique démontre qu'il subit une transformation lors de la réaction de silylation. En effet, durant cette réaction, de l'ammoniac libéré réagit en partie avec l'anhydride succinique pour former l'acide succinamique (Schéma 14). La préparation de l'acide succinamique et son analyse GC-MS  $\text{CI}^+$  ont confirmé la nature de ce sous-produit (Partie expérimentale).

Réaction générale de silylation des fonctions hydroxyles



Piégeage de l'ammoniac par l'anhydride succinique

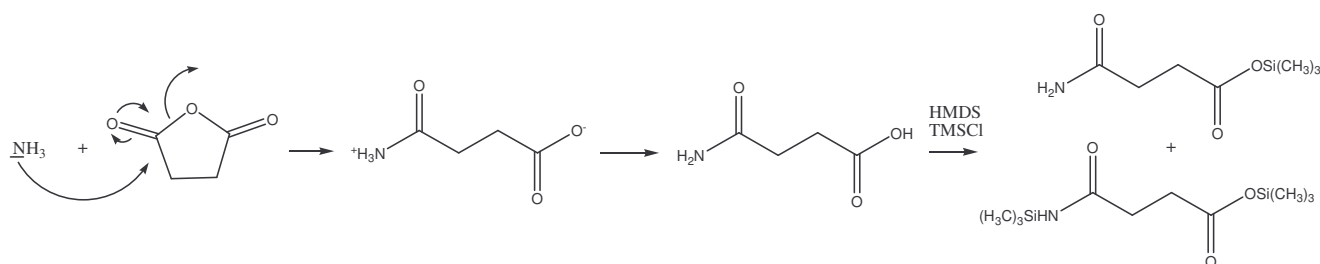


Schéma 14 : Réactions de silylation

Le chromatogramme de l'acide succinique silylé révèle la présence du seul succinate de triméthylsilyle. Il nous sera alors possible de différencier l'anhydride succinique non réagi et l'acide succinique provenant de l'hydrolyse de l'anhydride succinique.

### II.3.1.3. Dosage des produits d'estérification et des réactifs résiduels par CPG

Nous avons été incapables d'obtenir des échantillons purs de nos produits d'estérification pour pouvoir réaliser un dosage quantitatif (essais chromatographiques de



purification : gel de silice, alumine, phase apolaire greffée octadécyle ; HPLC colonne apolaire éluant acide ; HPLC colonne échangeuse d'ions configuration anion ; HPLC colonne échangeuse d'ions sous forme hydrogène (spécifiques aux monosaccharides, acides organiques et alcools gras) ; GPC). Ainsi, les résultats CPG seront basés sur des pourcentages d'aire et non sur une courbe étalon. Nous pouvons, cependant, améliorer ce dosage en incorporant un étalon interne afin de limiter les problèmes pouvant être liés à l'injection. Les rapports d'aire des produits peuvent être alors convertis en pourcentage massique en supposant un coefficient de réponse égal à celui de l'étalon. En effet, la construction des courbes d'étalonnage de l'acide succinique, de l'anhydride succinique et de quelques APGly par rapport à ces mêmes étalons nous a permis de déterminer leur coefficient de réponse. Ces coefficients sont tous proches de 1 et nous pouvons alors supposer que ceux des produits estérifiés le sont également. Ainsi, lors de la construction des cinétiques de réaction, nous avons utilisé un même coefficient de réponse par rapport à l'étalon interne de 1 pour tous nos produits et réactifs.

#### II.3.1.4. Calcul de Degrés de Substitution par CPG

A partir des chromatogrammes CPG, un premier degré de substitution peut être calculé grâce à la somme pondérée des différents massifs de pics selon l'équation :

$$DS_{CPG1} = \frac{0 * \%DS0 + 1 * \%DS1 + 2 * \%DS2 + 3 * \%DS3}{\%DS0 + \%DS1 + \%DS2 + \%DS3} [4]$$

%DS0 : % d'aire des APGly de départ

%DS1 : % d'aire des produits de mono-estérification

%DS2 : % d'aire des produits de di-estérification

%DS3 : % d'aire des produits de tri-estérification

Cette méthode souffre, néanmoins, du problème de détection des produits de hauts greffages et sous-estime le greffage.

Un deuxième coefficient de substitution peut être calculé en prenant en compte la consommation de l'anhydride succinique de départ. En effet, le dosage massique de l'acide et anhydride succinique résiduels est réalisé grâce aux courbes étalons :

$$DS_{CPG2} = \frac{(n_{anhydride\ succinique\ initial} - n_{acide\ succinique\ résiduel} - n_{anhydride\ succinique\ résiduel})}{n_{APP\ initial}} [5]$$

Ce  $DS_{CPG2}$  résout le problème lié à l'absence de détection des produits de hauts greffages du  $DS_{CPG1}$ .

### II.3.1.5. Calcul d'un Degré de Substitution par HPLC

La technique HPLC n'était pas concluante quant à la séparation des différents produits de nos mélanges réactionnels. Toutefois, il est possible de doser la quantité d'acide succinique résiduel en solution aqueuse. Ainsi, ce dosage en retour, construit de la même façon que celui mis en place par CPG, nous permet de connaître la quantité d'anhydride succinique greffé et donc de calculer un nouveau degré de substitution :

$$DS_{HPLC} = \frac{(n_{\text{anhydride succinique initial}} - n_{\text{acide succinique résiduel}})}{n_{APP \text{ initial}}} \quad [6]$$

Toutefois, ce dosage se réalise en condition acide et ne peut être réalisé que pour des faibles concentrations en acide succinique car sa solubilisation dans ces conditions reste assez difficile (0,05-0,08 g.l<sup>-1</sup>).<sup>28)</sup> D'autre part, ces conditions acides peuvent hydrolyser une partie des produits d'estérification. Ainsi, ces deux incertitudes peuvent entraîner à la fois une surestimation et une sous-estimation du greffage. Finalement, cette méthode de calcul du DS sera peu utilisée par la suite.

En conclusion, la CPG est la technique d'analyse la plus adaptée à nos produits car elle permet de doser les proportions relatives des produits d'estérification. De plus, nous aurons accès à deux  $DS_{CPG}$  qui pourront être comparés à ceux calculés par RMN et par HPLC. La suite de notre étude passe par l'utilisation de substrats plus complexes. Nous allons, ainsi, étendre ces conditions d'estérification aux mélanges d'isomères de monoglycosides d'octyle puis aux polyxylosides d'alkyle.

### II.3.2. Extension de la réaction à des mélanges de monoglycosides d'octyle

La faisabilité de la réaction d'estérification ayant été établie sur le  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle, nous allons maintenant vérifier s'il est possible de la conduire sur des mélanges de monoglycosides d'octyle et observer les différences de réactivité entre les APGlu et les APP. Pour cela, plusieurs synthèses ont été réalisées sur les monoarabinosides, monoxylosides et  $\alpha/\beta$ -glucopyranosides d'octyle avec l'anhydride succinique à 130°C. Le

temps de réaction a été modulé en fonction de la disparition de l'APGly de départ et de la coloration du produit traduisant une dégradation des APGly (Tableau 5).

N°	Monoglycosides d'octyle (1 équivalent)	Equivalents d'anhydride succinique	Temps de réaction	DS <sub>RMN</sub>	DS <sub>CPG1</sub>
1	monoarabinosides	1	24h	1,00	0,78
2	monoarabinosides	2	31h	1,81	1,60
3	$\beta$ -L-arabinopyranoside	6	24h	2,95	2,53
4	monoxylosides	0,5	18h15	0,27	0,25
5	monoxylosides	1	9h30	0,67	0,85
6	monoxylosides	2	9h30	1,18	1,60
7	monoxylosides	6	18h15	2,30	2,65
8	$\alpha/\beta$ -D-glucopyranosides	1	23h	1,11	0,59
9	$\alpha/\beta$ -D-glucopyranosides	2	9h30	3,00	1,56
10	$\alpha/\beta$ -D-glucopyranosides	3	16h46	2,48	1,87
11	$\alpha/\beta$ -D-glucopyranosides	7	16h46	2,99	2,90

Tableau 5 : Conditions réactionnelles sur les monoglycosides d'octyle

Chaque milieu réactionnel final est caractérisé par RMN et spectrométrie de masse ce qui nous a permis d'observer :

- La consommation totale de l'anhydride succinique,
- La présence en RMN  $^1\text{H}$  de massifs de pics de méthylène et en RMN  $^{13}\text{C}$  de massifs de pics caractéristiques de groupement carbonyle ester et acide (Partie expérimentale),
- La formation d'acide succinique,
- La présence des produits de mono-, di- et tri-estérification

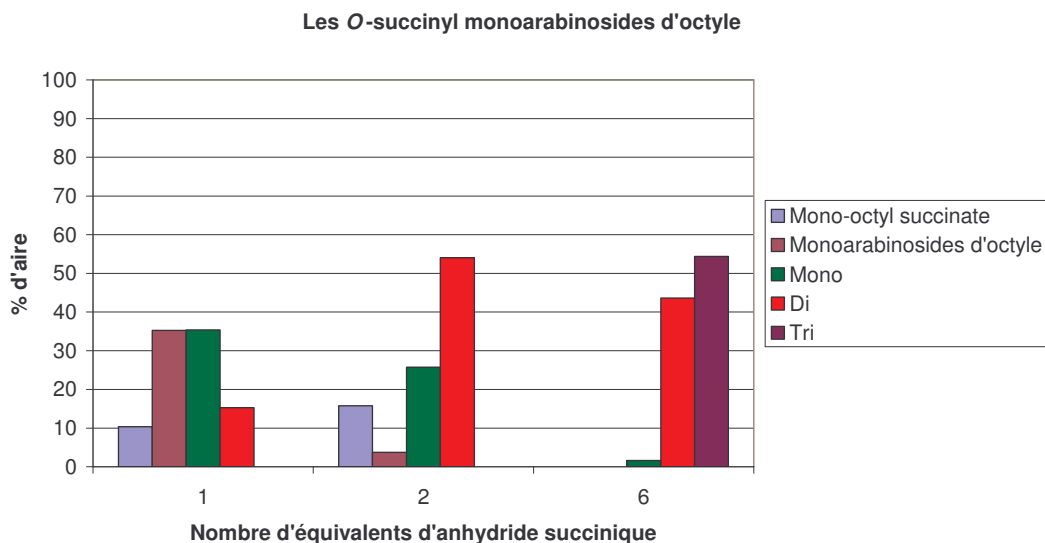
et de calculer un DS<sub>RMN</sub> [3]

De plus, les bruts réactionnels ont été analysés par CPG et les proportions des produits sont exprimées en pourcentage d'aire. Aucun étalon interne n'est utilisé et seul le DS<sub>CPG1</sub> calculé par l'équation [4] est reporté ici.

### Les mélanges de monoarabinosides d'octyle

Le fait de passer du  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle à un mélange des quatre isomères du monoarabinosides d'octyle ne pose pas de problème quant à la faisabilité de la réaction (Graphique 3). Le même manque de sélectivité s'observe en CPG et l'on obtient des mélanges contenant l'APP de départ et les produits d'estérification. L'augmentation du nombre d'équivalents d'anhydride succinique permet de consommer la totalité des monoarabinosides

d'octyle. La présence de mono-octyl succinate révèle une hydrolyse de la liaison anomérique de l'APP par transglycosylation avec l'acide succinique.



Graphique 3 : Répartition des différentes espèces suivant le nombre d'équivalents d'anhydride succinique

Outre les produits de pontage déjà observés précédemment en spectrométrie de masse, des produits résultant de pontage entre l'APP et le mono-octyl succinate sont détectés (Schéma 15). En effet, l'analyse CPG révèle la présence en quantité parfois importante du mono-octyl succinate qui dès lors peut se coupler avec l'APP pour former ce type de produit. Ce produit peut aussi être obtenu par pontage entre les produits monoestérifiés et l'alcool gras.

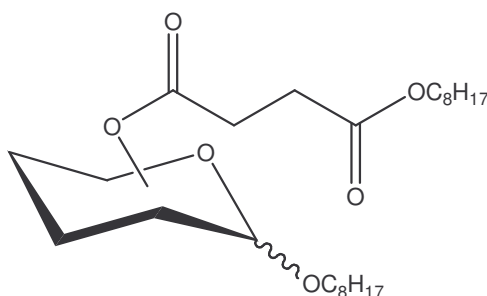
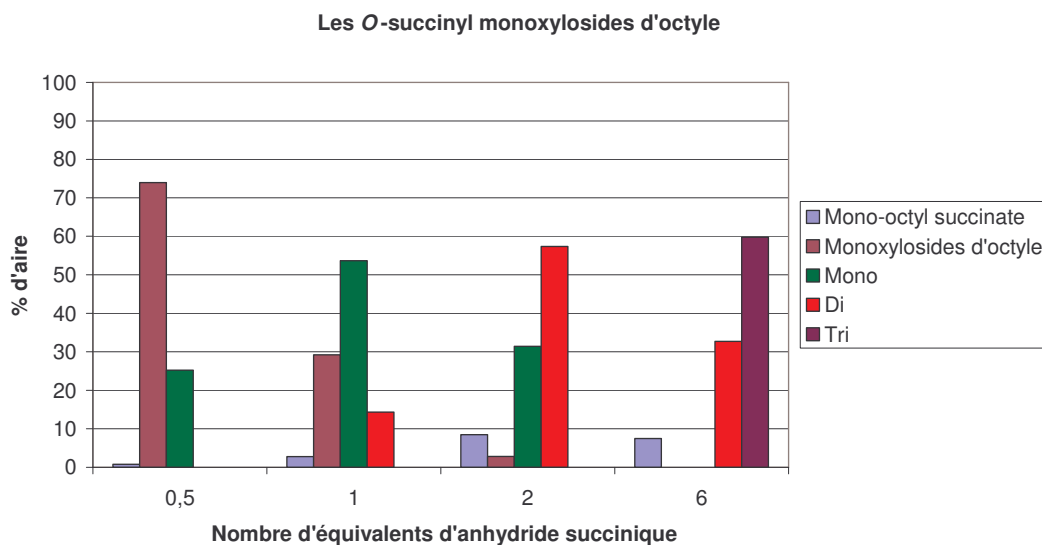


Schéma 15 : Pontage APP + mono-octyl succinate ou Mono + octanol : 497 m/z [M+23]

### Les mélanges de monoxylosides d'octyle

Les différences entre les monoarabinosides d'octyle et les monoxylosides d'octyle sont faibles (Graphique 4). La réaction ne semble pas discriminer les différences liés à

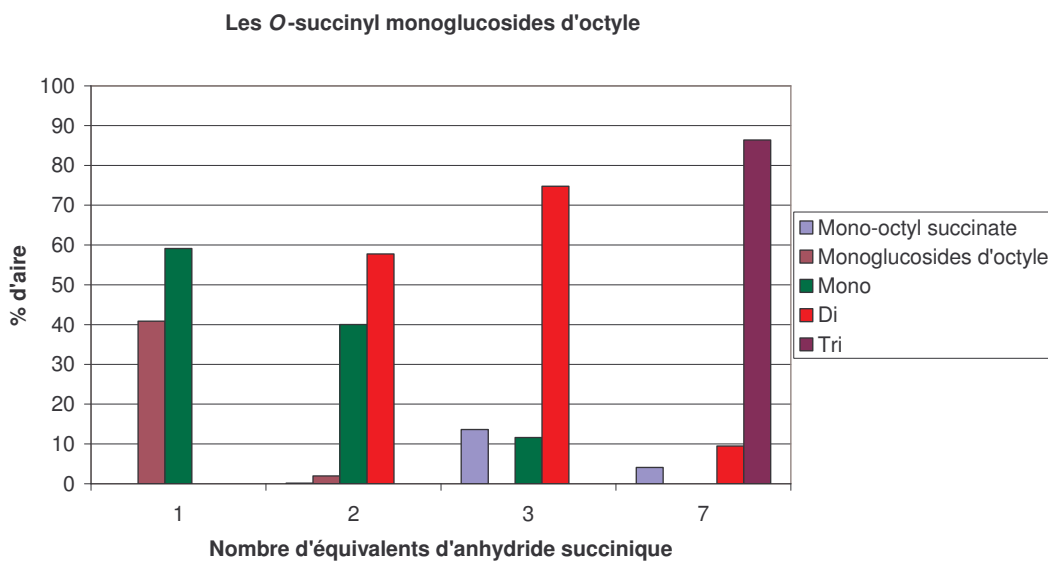
l'isomérisie de position et comme avec les monoarabinosides d'octyle, l'augmentation du nombre d'équivalents d'anhydride succinique permet de former des produits de plus hauts degrés de substitution.



Graphique 4 : Répartition des différentes espèces suivant le nombre d'équivalents d'anhydride succinique

### Comparatif entre monopentosides et monoglucosides d'octyle

L'évolution de la répartition des différentes espèces sur les monoglucosides d'octyle est représentée Graphique 5 et se différencie des monopentosides d'octyle sur plusieurs points.



Graphique 5 : Répartition des différentes espèces suivant le nombre d'équivalents d'anhydride succinique

Avec un équivalent d'anhydride succinique, on forme exclusivement des produits de mono-estérification. Cette sélectivité est due à la réactivité plus élevée des alcools primaires de la tête glucose qui sont plus nucléophiles que les autres alcools secondaires. L'augmentation du nombre d'équivalents d'anhydride succinique permet ensuite de former des produits de di-estérification mais c'est seulement avec un large excès d'anhydride succinique (7 équivalents) que l'on voit apparaître des produits de tri-estérification. Par contre, aucun produit de tétra-estérification n'est détecté en CPG même si la spectrométrie de masse nous confirme leur présence. Nous pensons que leur masse molaire après silylation (980 m/z) est trop importante pour être visualisée en CPG. Comme pour les APP, des produits de pontage sont détectés en spectrométrie de masse. La condensation de deux APGlu et un acide succinique devrait être plus facile à réaliser à cause de la plus grande réactivité des alcools primaires et former ainsi un produit principal (Schéma 16). Castro *et al.*<sup>29)</sup> ont synthétisé ce type de produits, des 1,4-Bis-[6-O-( $\alpha/\beta$ -D-glucopyranosides d'alkyle)] succinate, à partir des APGlu protégés correspondants et du chlorure de succinyle. Cette gamme de tensioactifs gemini a été évaluée et ces produits possèdent des propriétés tensioactives. Ainsi, leur présence même en quantité non négligeable ne devrait pas être en désaccord avec une application cosmétique.

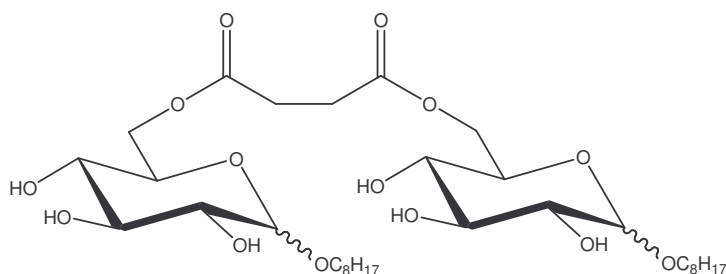
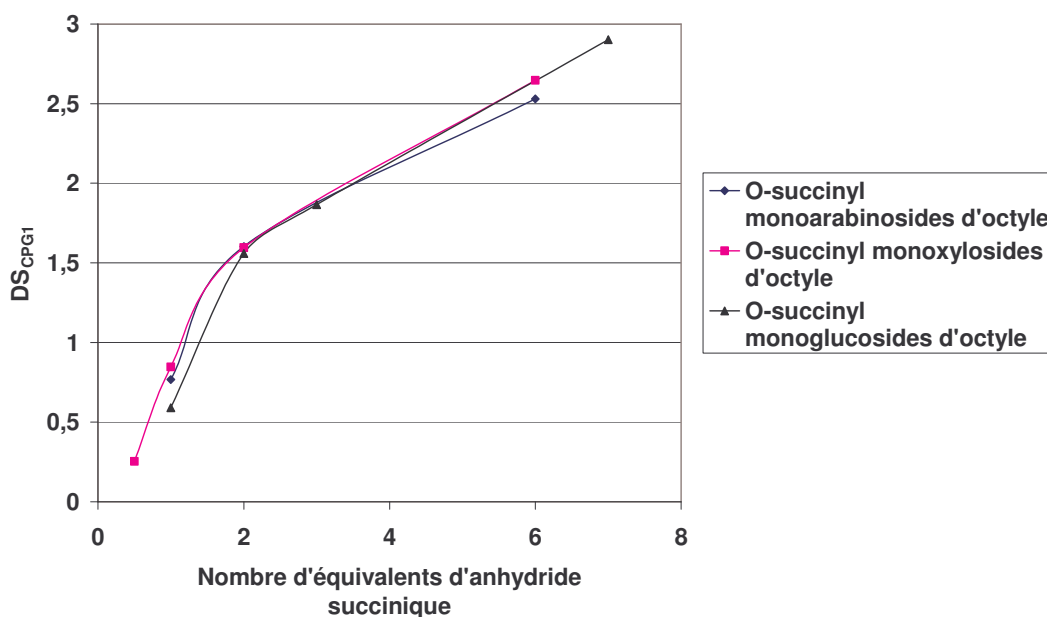


Schéma 16 : Structure du 1,4-Bis-[6-O-( $\alpha/\beta$ -D-glucopyranosides d'octyle)] succinate

Les  $DS_{CPG1}$  et  $DS_{RMN}$  sont signalés dans le Tableau 5 et ils sont différents. Cette observation s'explique par le problème de résolution du massif des méthylènes greffés et de l'acide succinique résiduel en RMN  $^1H$  ainsi que par la faible détection des produits de hauts greffages en CPG. Le  $DS_{RMN}$  nous avait permis de bien visualiser le greffage, mais nous préférons maintenant utiliser le  $DS_{CPG1}$  plus à même de montrer les proportions des produits greffés. Ces  $DS_{CPG1}$  sont reportés Graphique 6. Sur les APP, il augmente jusqu'à un greffage de 2,5 et il est difficile de réaliser un greffage total. Sur les APGlu, l'évolution du  $DS_{CPG1}$  suit celle des APP et se limite à 2,5. Il n'atteint pas une valeur de 4 synonyme de persuccinylation mais cette limite ne peut pas être vérifiée à cause du problème de détection en CPG.

Toutefois, il est possible que le greffage de quatre acides succiniques soit aussi défavorisé par gêne stérique.



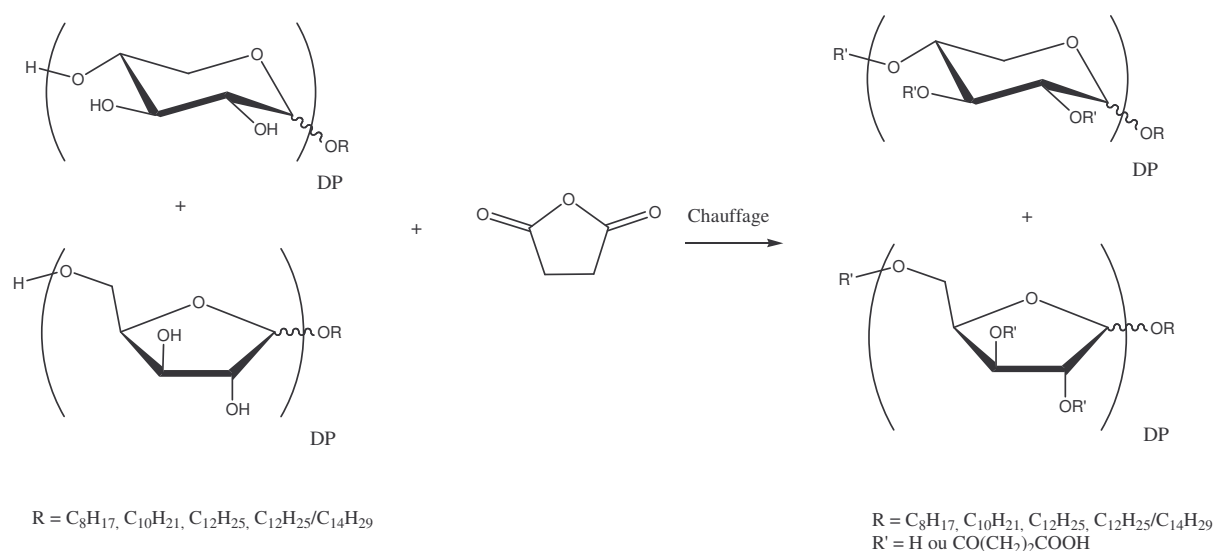
Graphique 6 : Comparaison des DS<sub>CPG1</sub> des expériences du Tableau 5

En conclusion, la transposition de cette réaction à des mélanges de monoglycosides d'octyle n'a pas posé de difficulté et nous sommes en mesure de contrôler le degré de substitution en fonction du nombre d'équivalents d'anhydride succinique introduits, même si la détermination de ce DS reste approximative. De plus, le temps de réaction et la température peuvent être réduits afin d'optimiser cette réaction et limiter la formation de produits de pontage. Nous allons maintenant étendre cette réaction aux APGLy.

### II.3.3. Extension de la réaction à des mélanges de polyglycosides d'alkyle

#### II.3.3.1. Synthèse et caractérisation de *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle

Huit principaux produits ont été préparés (Schéma 17). Les conditions réactionnelles sont décrites dans la partie expérimentale.

Schéma 17 : Synthèse des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle

Afin d'alléger l'écriture des produits, nous avons mis en place une nomenclature d'abréviation que nous avons réutilisée (Chapitre I, IV.2.). Les caractéristiques des différents produits sont résumées dans le Tableau 6 suivant.

Les huit produits obtenus à partir des polyxylosides d'alkyle et de l'anhydride succinique ont des caractéristiques analytiques différentes. Suivant le nombre d'équivalents d'anhydride succinique, nous formons des produits riches en mono- (1 éq.) ou en di-estérifiés (3 éq.). Le principal produit secondaire formé est l'acide succinique et que l'anhydride succinique résiduel peut être en quantité importante. De plus, nous supposons que le DP n'a pas été modifié par la réaction d'estérification.

Seuls les SX12/14 DP=1,3 DS<sub>CPG2</sub>=2,31 présentent une forte couleur. Les autres produits sont faiblement colorés et compatibles avec une application cosmétique.

Les valeurs des pKa et des pH finaux des produits montrent bien le caractère anionique de ces nouveaux APP. A pH neutre ils seront sous forme carboxylate. En outre, le pKa de ces produits augmente avec l'allongement de la chaîne alkyle. Shah *et al.*<sup>30)</sup> ont déjà observé ce type de tendance sur le pKa des acides gras. En effet, celui-ci augmente aussi avec l'allongement de la chaîne alkyle. D'après les auteurs, cette évolution peut s'expliquer par un renforcement des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles et des liaisons hydrogènes entre les têtes polaires. Ainsi, le proton acide est moins labile et le pKa augmente.



Nom du produit	<b>10 SX8</b> DP=1,2	<b>11 SX8</b> DP=1,2	<b>12 SX10</b> DP=1,1	<b>13 SX10</b> DP=1,1	<b>14 SX12</b> DP=1,2	<b>15 SX12</b> DP=1,2	<b>16 SX12/14</b> DP=1,3	<b>17 SX12/14</b> DP=1,3
Obtention	1,1 éq. d'AnS	3,3 éq. d'AnS	1,1 éq. d'AnS	3,1 éq. d'AnS	1,1 éq. d'AnS	3,0 éq. d'AnS	1,0 éq. d'AnS	3,0 éq. d'AnS
pH <sub>10%</sub>	2,97	2,55	2,93	2,54	4,32	3,95	4,74	4,16
pKa	4,72	4,94	5,03	4,99	5,81	5,47	6,02	5,71
DO <sub>1%</sub> 420 nm	0,042	0,029	0,031	0,022	0,060	0,050	0,059	0,907
600 nm	0,021	0,004	0,010	0,002	0,021	0,010	0,015	0,208
<b>RMN</b>								
<b>DS<sub>RMN</sub></b>	<b>1,02</b>	<b>2,79</b>	<b>0,64</b>	<b>2,42</b>	<b>0,81</b>	<b>3,10</b>	/	/
<b>CPG</b>								
% massique d'AnS	ND	2,50	ND	8,74	ND	4,74	ND	2,81
% massique d'AcS	2,19	4,86	1,44	4,37	1,22	5,17	4,95	9,25
% massique DP1	15,07	1,06	17,03	0,44	22,84	1,04	12,56	ND
Proportions relatives								
% DP1	27,15	3,18	29,11	1,47	40,20	3,99	32,16	ND
% Mono-estérifiés	53,64	9,79	58,56	27,28	50,70	37,80	61,89	46,78
% Di-estérifiés	19,21	72,50	12,33	71,25	9,10	58,21	5,95	53,22
% Tri-estérifiés	ND	14,53	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>DS<sub>CPG1</sub></b>	<b>0,92</b>	<b>1,98</b>	<b>0,83</b>	<b>1,70</b>	<b>0,69</b>	<b>1,54</b>	<b>0,74</b>	<b>1,53</b>
<b>DS<sub>CPG2</sub></b>	<b>1,03</b>	<b>2,91</b>	<b>1,01</b>	<b>2,29</b>	<b>1,03</b>	<b>2,41</b>	<b>0,81</b>	<b>2,31</b>
<b>HPLC</b>								
% massique d'AcS	1,66	8,93	3,79	14,71	0,53	2,17	2,23	6,78
<b>DS<sub>HPLC</sub></b>	<b>1,05</b>	<b>2,86</b>	<b>0,92</b>	<b>2,29</b>	<b>1,06</b>	<b>2,87</b>	<b>0,92</b>	<b>2,63</b>

AnS : Anhydride succinique

AcS : Acide succinique

ND : Non détecté

Tableau 6 : Caractéristiques des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle

Même si les  $DS_{RMN}$  et  $DS_{HPLC}$  ne sont pas exacts, leurs valeurs sont relativement proches de celles des  $DS_{CPG2}$  et finalement traduisent bien le greffage. Par contre, les  $DS_{CPG1}$  sont tous plus faibles que les  $DS_{CPG2}$  essentiellement pour les produits obtenus à partir de trois équivalents d'anhydride succinique. Le problème de détection des produits de hauts greffages se révèle très important et le calcul du  $DS_{CPG2}$  nous paraît la méthode la plus robuste pour caractériser le greffage et nos produits.

L'analyse par spectrométrie de masse des APP de départ révèle la présence des produits de  $DP=2$ . Leur estérification par l'anhydride succinique devrait conduire à des *O*-succinyl diglycosides d'alkyle. Or, nous ne détectons aucun produit de ce type. Pourtant, les produits  $DP2$  disparaissent après greffage et nous pensons que ces produits  $DP2$  greffés existent mais que leur quantité est trop faible devant celle des produits  $DP1$  substitués pour pouvoir être facilement détectés en spectrométrie de masse. De plus, nous ne retrouvons aucun produit de pontage dans ces huit produits. La diminution du temps et de la température de réaction a permis de limiter la formation de ces produits. Ainsi, nos nouveaux APP sont constitués exclusivement de l'APP de départ non réagi, de produits d'estérification, d'acide et anhydride succinique.

Nous avons ensuite étendu cette synthèse aux APGlu afin d'avoir des exemples comparatifs pour l'évaluation physico-chimique de ces nouveaux APGly.

### **II.3.3.2. Synthèse et caractérisation de *O*-succinyl polyglucosides d'alkyle obtenus à partir de polyglucosides d'alkyle commerciaux**

Nous avons synthétisé selon les mêmes conditions réactionnelles deux produits dérivés d'APGlu commerciaux. Ils ont été préparés à partir du Triton CG/110 (Dow) et du Plantacare 1200 (Cognis). Le Triton CG/110 est un polyglucoside d'octyle/décyle  $DP=2,2$ . Le Plantacare 1200 est un polyglucoside de dodécyle/tétradécyle  $DP=1,5$  (Tableau 7).

Nom du produit	Polyglucosides d'octyle/décyle <b>18</b>	Polyglucosides dodécyle/tétradécyle <b>19</b>
Matière sèche	61,4	53,5
% massique d'alcool gras résiduel	2,80 a)	1,02 b)
% massique de sucre résiduel	1,20	1,00
% massique de monoglucosides d'alkyle	43,00	64,10
DP c)	2,2	1,5
M (g.mol <sup>-1</sup> ) d)	500	438

a) coupe 8/10 : M = 144 g.mol<sup>-1</sup> ; b) coupe 12/14 : M = 194,4 g.mol<sup>-1</sup>

c) calculé grâce à l'équation [1] ; d) calculé grâce à l'équation [2]

Tableau 7 : Caractéristiques des polyglucosides d'alkyle

Ces APGlu se présentent en solution aqueuse à une matière sèche de l'ordre de 50 à 60%. C'est pourquoi, nous réalisons une première étape de séchage avant de conduire la réaction d'estérification avec l'anhydride succinique (Schéma 18).

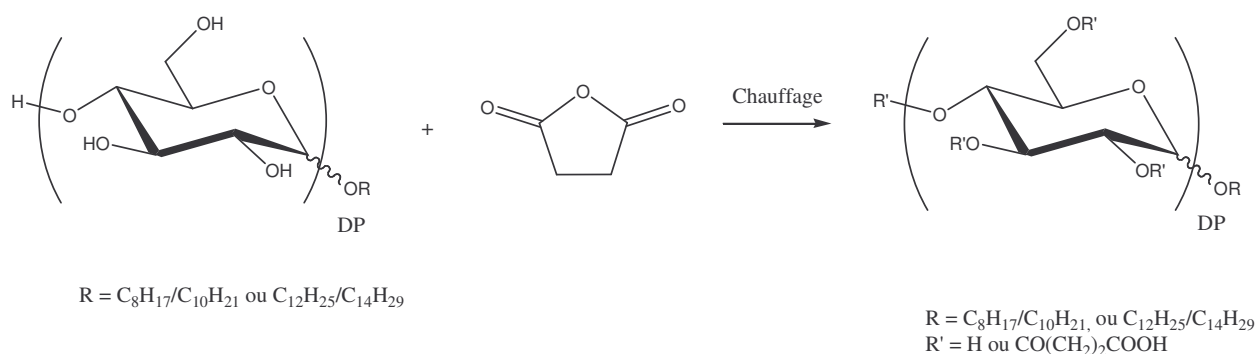


Schéma 18 : Synthèse des *O*-succinyl polyglucosides d'alkyle

La synthèse n'a pas été aussi facile à mettre en œuvre que pour les homologues xylozes. Nous avons été obligés de remonter la température de 110°C à 150°C afin de fondre les APGlu de départ (112°C pour les G8/10 DP=2,2 et 84°C pour les G12/14 DP=1,5) et obtenir un milieu agitable. Cette élévation de température a entraîné une forte coloration du produit. Elle peut s'expliquer par une dégradation des sucres résiduels contenus dans l'APGlu et par l'acidification du milieu par les greffons succiniques. Les caractéristiques de ces produits sont présentées dans le Tableau 8 suivant.

Nom du produit	<b>20</b> SG8/10 DP=2,2	<b>21</b> SG12/14 DP=1,5
Obtention	1,1 éq. d'AnS	1,1 éq. d'AnS
pH <sub>10%</sub>	4,41	4,94
DO <sub>1%</sub> 420 nm	0,943	0,182
600 nm	0,068	0,022
pKa	5,21	5,92
<b>CPG</b>		
% massique d'AnS	ND	ND
% massique d'AcS	4,89	7,69
% massique de DP1	12,86	12,66
Proportions relatives		
% DP1	60,32	54,34
% Mono-estérifiés	31,59	42,86
% Di-estérifiés	8,10	2,80
% Tri-estérifiés	ND	ND
% Tétra-estérifiés	ND	ND
<b>DS<sub>CPG1</sub></b>	<b>0,48</b>	<b>0,48</b>
<b>DS<sub>CPG2</sub></b>	<b>0,85</b>	<b>0,78</b>
<b>HPLC</b>		
% massique d'AcS	3,30	1,30
<b>DS<sub>HPLC</sub></b>	<b>0,93</b>	<b>1,08</b>

AnS : Anhydride succinique

AcS : Acide succinique

ND : Non détecté

Tableau 8 : Caractéristiques des *O*-succinyl polyglucosides d'alkyle

Contrairement aux résultats sur les APP, les produits majoritaires en fin de réaction sont ici les DP1 et le greffage a moins bien fonctionné (DS<sub>CPG1</sub> et DS<sub>CPG2</sub> plus faibles). Néanmoins, l'anhydride succinique a été entièrement consommé mais la quantité d'acide succinique est plus importante.

Les spectres de masses des deux APGlu de départ montrent aussi la présence de produits DP=2. Ces produits disparaissent ensuite après réaction, mais leurs produits d'estérification ne sont pas détectés en spectrométrie de masse à cause, à notre avis, de leur faible concentration devant celles des monoglucosides d'alkyle estérifiés et de leur possible dégradation. D'autre part aucun produit de pontage n'est décelé en spectrométrie de masse.

La synthèse de dérivés d'APGlu est plus difficile à mettre en œuvre qu'avec les APP mais nous avons réussi à préparer deux dérivés d'APGlu qui nous permettront de mesurer l'influence de la tête polaire sur les propriétés physico-chimiques. Par ailleurs, nous avons étudié les paramètres influençant cette réaction d'estérification.

## II.4. Etude des paramètres influençant la réaction

Nous avons observé l'évolution des produits des bruts réactionnels au cours du temps de différentes réactions d'estérification d'APGly par l'anhydride succinique afin d'évaluer l'influence de la température, du taux d'anhydride succinique, de la nature de la tête polaire, de la longueur de la chaîne alkyle et du degré de polymérisation (Tableau 9).

Entrée	APGly	AnS ( éq./APGly)	Température (°C)
1	X8 DP=1,0	3	130
2	X8 DP=1,0	3	110
3	X8 DP=1,0	1	110
4	G8 DP=1,0	3	110
5	X10 DP=1,0	1	110
6	X12 DP=1,0	1	110
7	X8 DP=1,2	1	110

AnS : Anhydride succinique

Tableau 9 : Conditions de synthèse des cinétiques

Nous avons considéré le temps initial de nos cinétiques comme étant le moment où l'agitation est mise en route. En effet, la fusion des réactifs de départ a varié de 15 à 35 min et, avant sa fonte, le milieu n'est pas agitable. Nous avons, alors, préféré négliger la réaction pendant la fonte des réactifs afin de définir un temps initial identique pour toutes nos cinétiques. En outre, les pourcentages massiques initiaux des réactifs correspondent aux pourcentages réels.

L'analyse par CPG nous permet de détecter dans nos milieux réactionnels seulement l'anhydride succinique, l'acide succinique, les monoglycosides d'alkyle (les polyglycosides d'alkyle de DP>1 ne sont pas discernés), les produits d'estérification des monoglycosides d'alkyle (mono-, di-, tri-estérification) et les produits secondaires désignés sous le terme « autres » (alcools, mono-alkyl et di-alkyl succinate).

Les vitesses de réaction précisées dans ce paragraphe ont été déterminées graphiquement. Elles sont données par le coefficient directeur de la tangente à la courbe de disparition du réactif et sont exprimées en pourcentage massique par minute. Les vitesses d'apparition des produits d'estérification n'ont pas été calculées car les produits d'estérification sont à la fois synthétisés et consommés pour former des produits d'estérification de plus hauts greffages.

### II.4.1. Influence de la température

Entrées 1 et 2

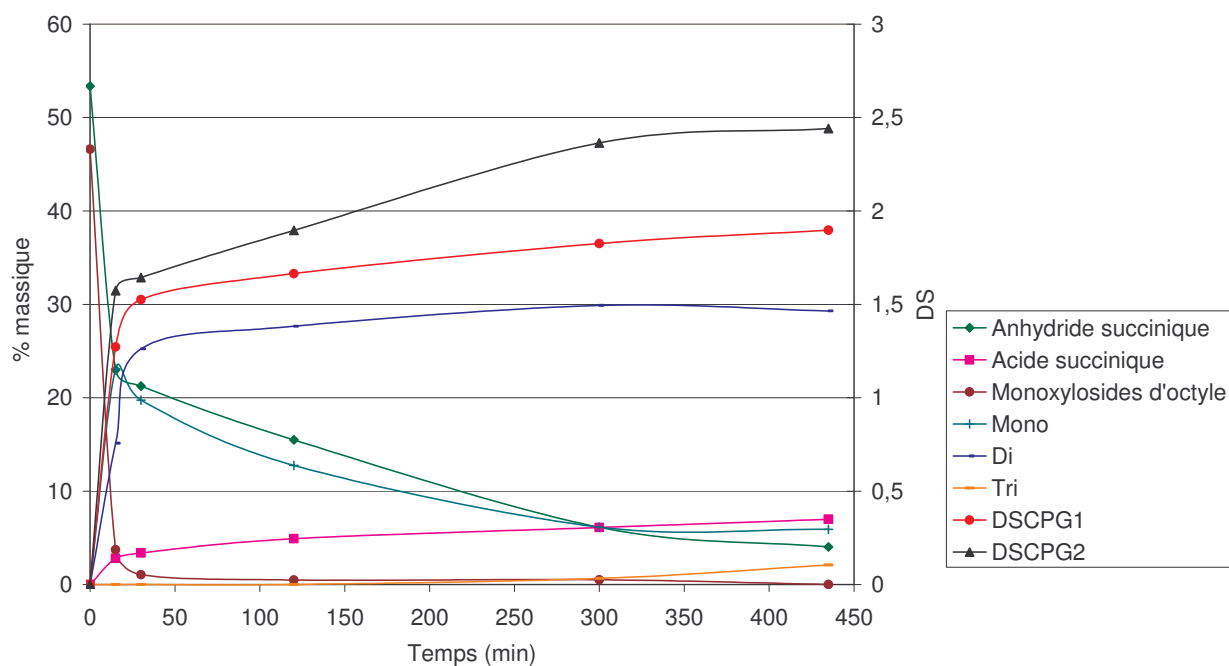
110°C et 130°C



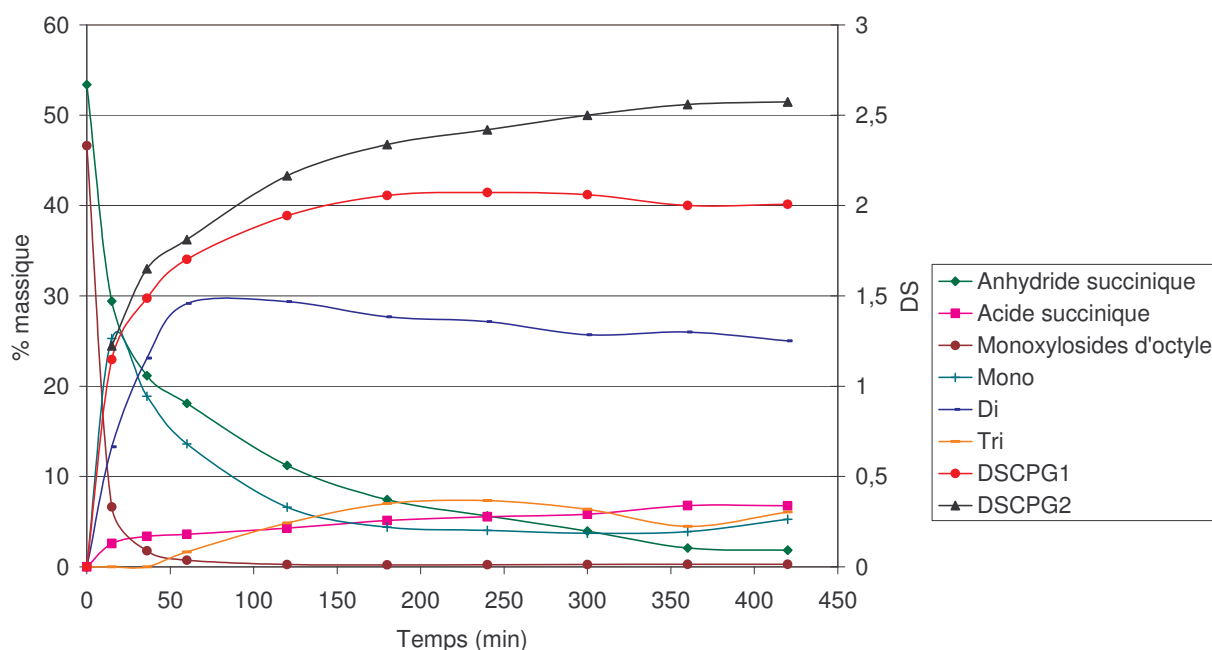
X8 DP=1,0 : monoxylosides d'octyle

SX8 DP=1,0 DS~3 : *O*-succinyl monoxylosides d'octyle DS théorique égal à 3

Les courbes d'évolution des pourcentages massiques CPG des espèces sont représentées Graphiques 7 et Graphiques 8.



Graphique 7 : Cinétique de réaction monoxylosides d'octyle (1 éq.), anhydride succinique (3 éq.), 110°C, pourcentage massique



Graphique 8 : Cinétique de réaction monoxylosides d'octyle (1 éq.), anhydride succinique (3 éq.), 130°C, pourcentage massique

L'évolution des deux cinétiques est la même quelle que soit la température. L'anhydride succinique est entièrement consommé (<1%) au bout de 9h à 130°C et de 24h à 110°C (non représenté sur les graphiques). Par contre, sa vitesse de consommation est plus rapide à 110°C qu'à 130°C (Tableau 10). Ce résultat surprenant est à considérer avec précaution car l'allure de la courbe de disparition de l'anhydride succinique à 110°C présente une inflexion importante. Au-delà, la consommation générale d'anhydride succinique est plus faible à 110°C qu'à 130°C. Les vitesses de consommation des monoxylosides d'octyle sont équivalentes quelle que soit la température et ils ont entièrement disparu au bout de 45 min à 110°C et 1h00 à 130°C.

	Anhydride succinique	DP1
110°C $t_0$	-2,026	-2,860
130°C $t_0$	-1,598	-2,666

Tableau 10 : Vitesses de consommation des réactifs (pourcentage massique par minute)

La formation des produits de mono-estérification est très rapide et passe par un maximum d'environ 25% au bout de 15 minutes à 110°C et à 130°C. Ces produits sont ensuite consommés pour former des produits de di-estérification. Leur apparition intervient quasiment en même temps que les produits de mono-estérification. Puis ces produits sont consommés pour former des produits de tri-estérification et des produits de pontage (non détectés en CPG). La quantité de produits de tri-estérification est anecdotique à 110°C (~2%) alors qu'ils représentent jusqu'à 6% à 130°C. Leur formation n'intervient qu'au bout de 1h00 mais leur évolution dans le temps n'est pas constante et nous pensons que cette variation est liée à un problème d'analyse en CPG.

L'octanol, le mono-octyl succinate et le di-octyl succinate sont aussi détectés en CPG, mais leur quantité reste inférieure à 2%. Seul l'acide succinique est présent en quantité importante (7%) et il représente notre principal produit secondaire.

Les deux  $DS_{CPG}$  sont représentés aussi sur ces deux cinétiques. Le  $DS_{CPG1}$  s'écarte du  $DS_{CPG2}$  avec le temps de réaction et montre bien sa limite par rapport à la mesure des produits de tri-estérification.

L'analyse des produits finaux (Tableau 11) montre que les produits de di-estérification sont majoritaires et que l'acide succinique est présent en quantité importante. Les  $DS_{CPG1}$  et  $DS_{CPG2}$  sont plus élevés à 130°C qu'à 110°C. En effet, nous formons plus de produits de tri-estérification à 130°C.

	Anhydride succinique	DP1	Mono	Di	Tri	Acide succinique	Autres	$DS_{CPG1}$	$DS_{CPG2}$
110°C	4,01	ND	5,91	29,29	2,09	6,98	0,74	1,90	2,44
130°C	1,85	0,28	5,26	25,03	6,06	6,77	1,80	2,00	2,57

ND : Non détecté

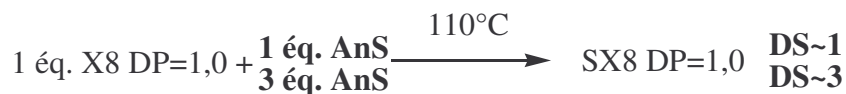
Tableau 11 : Pourcentages massiques CPG des espèces des mélanges finaux à 7h-7h15

En conclusion, la température permet de favoriser la formation de produits de hauts greffages. Par la suite, nous préférons travailler à 110°C afin de limiter la formation de produits de pontage plus favorable, à notre avis, à plus haute température. Nous allons maintenant évaluer l'influence du nombre d'équivalents d'anhydride succinique sur la cinétique de la réaction d'estérification.



### II.4.2. Influence du taux d'anhydride succinique

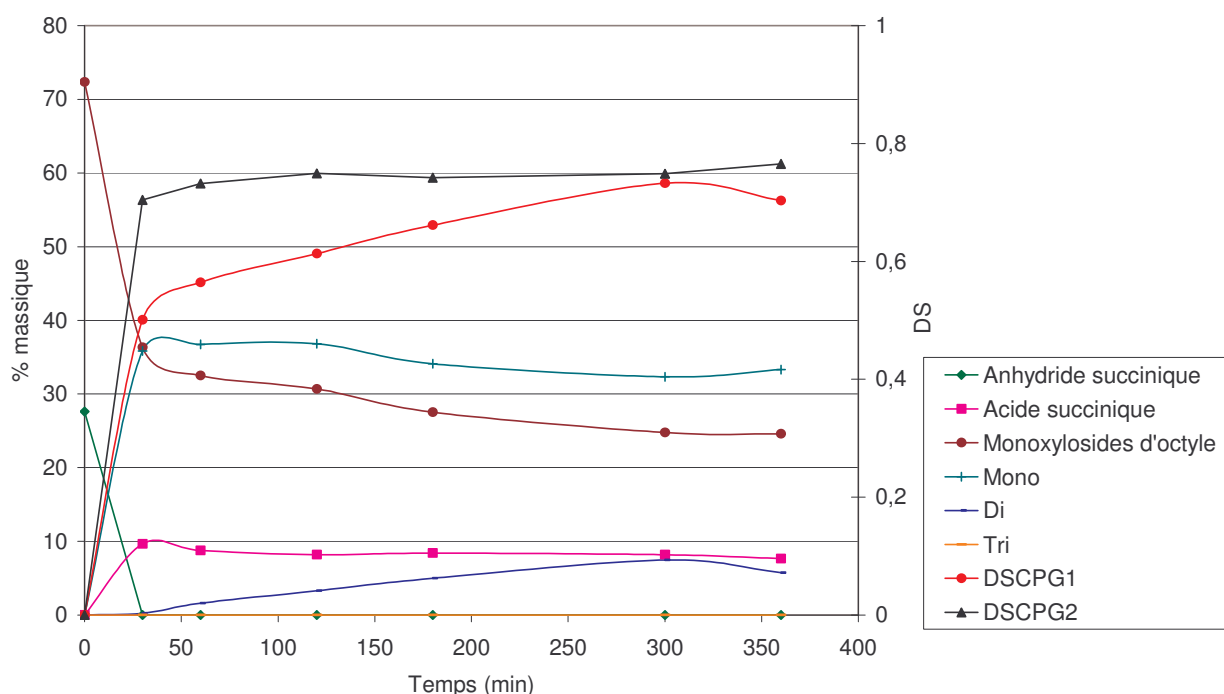
Entrées 1 et 3



X8 DP=1,0 : monoxylosides d'octyle

SX8 DP=1,0 DS~1 ou 3 : *O*-succinyl monoxylosides d'octyle DS théoriques égaux à 1 ou 3

Nous avons déjà observé précédemment que le nombre d'équivalents d'anhydride succinique introduits gouvernaient les proportions de produits greffés (II.3.2.). Cependant, nous avons voulu comparer leurs cinétiques à 110°C avec un et trois équivalents d'anhydride succinique (Graphique 7 et 9, Tableau 12).



Graphique 9 : Cinétique de réaction monoxylosides d'octyle (1 éq.), anhydride succinique (1 éq.), 110°C, pourcentage massique

	Anhydride succinique	DP1
1 éq. $t_0$	-0,921	-1,202
3 éq. $t_0$	-2,026	-2,860
Rappel		

Tableau 12 : Vitesses de consommation des réactifs (pourcentage massique par minute)

L'anhydride succinique est entièrement consommé dès le premier prélèvement (30 min) avec un équivalent alors qu'il avait fallu 24h pour trois équivalents. Sa vitesse de consommation associée n'a pas de réelle signification car sa disparition aurait pu survenir avant 30 minutes. Par contre, la vitesse de disparition des monoxylosides d'octyle avec un équivalent est deux fois moins rapide qu'avec trois équivalents et ces produits ne sont pas entièrement consommés. Ils se retrouvent à hauteur de 25% dans le mélange final (6h).

Les produits de mono-estérification sont formés préférentiellement. La quantité maximale de produits de mono-estérification est plus importante (37%) qu'avec trois équivalents d'anhydride succinique (23%) car ces produits sont moins consommés pour former des produits de di-estérification. La quantité de produits de di-estérification est au maximum de 7%. Aucun produit de tri-estérification n'est formé. Les  $DS_{CPG}$  ont sensiblement la même évolution et atteignent un maximum d'environ 0,77 avec un équivalent d'anhydride succinique. Le  $DS_{CPG1}$  est moins sujet au problème de mesure des produits de hauts greffages car il y en a peu.

La présence d'octanol et la formation de mono-octyl et di-octyl succinate restent anecdotiques (<1%) et l'acide succinique représente toujours notre produit secondaire principal (~8%).

L'analyse des mélanges finaux (Tableau 13) montre que suivant le nombre d'équivalents d'anhydride succinique introduit, on forme majoritairement des produits de mono-estérification (1 équ.) ou de di-estérification (3équ.).

	Anhydride succinique	DP1	Mono	Di	Tri	Acide succinique	Autres	$DS_{CPG1}$	$DS_{CPG2}$
1 équ.	ND	24,57	33,29	5,72	ND	7,65	1,27	0,70	0,77
3 équ.	4,01	ND	5,91	29,29	2,09	6,98	0,74	1,90	2,44

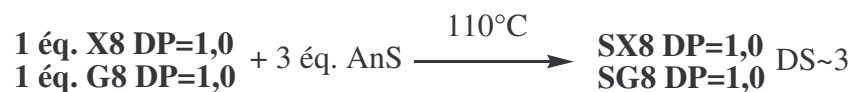
ND : Non détecté

Tableau 13 : Pourcentages massiques CPG des espèces des mélanges finaux à 7h-7h15

En conclusion, les vitesses de consommation de l'anhydride succinique et des monoxylosides d'octyle sont deux fois moins rapides avec un équivalent qu'avec trois équivalents d'anhydride succinique. Néanmoins, la réaction d'estérification est terminée au bout de 30 minutes avec un équivalent d'anhydride succinique alors que celle avec trois équivalents n'est achevée qu'au bout de 24 heures. Nous allons maintenant comparer les vitesses de réaction entre un APP et un APGLu.

### II.4.3. Cinétiques comparatives de l'estérification des monoxylosides d'octyle et des monoglucosides d'octyle

Entrées 2 et 4



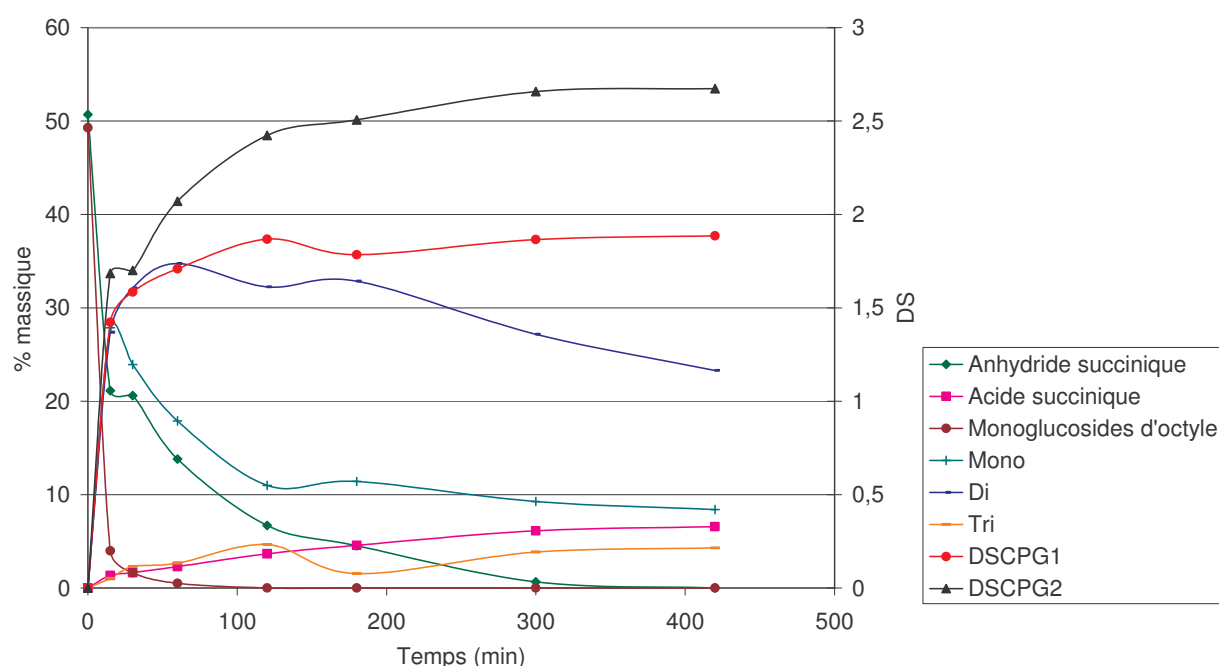
X8 DP=1,0 : monoxylosides d'octyle

G8 DP=1,0 : monoglucosides d'octyle

SX8 DP=1,0 DS~3 : *O*-succinyl monoxylosides d'octyle DS théorique égal à 3

SG8 DP=1,0 DS~3 : *O*-succinyl monoglucosides d'octyle DS théorique égal à 3

Afin d'envisager à plus long terme, le greffage sur un mélange d'APGly plus complexe provenant d'un sirop de son, nous avons voulu comparer les différences de réactivité suivant la nature de la tête polaire. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques de la réaction d'estérification des monoglucosides d'octyle avec trois équivalents d'anhydride succinique à 110°C (Graphique 10). La cinétique avec les monoxylosides d'octyle était représentée Graphique 7.



Graphique 10 : Cinétique de réaction monoglucosides d'octyle (1 éq.), anhydride succinique (3 éq.), 110°C, pourcentage massique

Les observations que nous pouvons faire sont semblables à celles que nous avons déjà faites sur les monoxylosides d'octyle.

Les monoglucosides d'octyle sont entièrement consommés (<1%) au bout d'environ 45 min à 110°C. Les vitesses de consommation sont quasiment égales à celles calculées sur les monoxylosides d'octyle (Tableau 14) et sembleraient démontrer qu'en présence d'un excès d'anhydride succinique, la plus grande réactivité de l'alcool primaire n'est pas visible.

L'anhydride succinique a disparu (<1%) après 5h alors que pour les APP, il était consommé au bout de 24h.

	Anhydride succinique	DP1
APP $t_0$ Rappel	-2,026	-2,860
APGlu $t_0$	-1,972	-3,021

Tableau 14 : Vitesses de consommation des réactifs (pourcentage massique par minute)

L'évolution des proportions des produits de greffages montre que les produits de mono-estérification passent par un maximum au bout de 15 minutes de 28% comme pour les APP. Puis, ces produits de mono-estérification sont consommés pour se stabiliser autour de 8% en fin de réaction. Les produits de di-estérification passent aussi par un maximum de 35% au bout de 60 minutes. La quantité de produits de tri-estérification reste faible (~ 4%).

L'écart entre les  $DS_{CPG1}$  et les  $DS_{CPG2}$  est plus important qu'avec les APP et montre que nous devons former aussi des produits de tétra-estérification non détectés ici.

La comparaison des mélanges finaux est réalisée Tableau 15.

	Anhydride succinique	DP1	Mono	Di	Tri	Acide succinique	Autres	$DS_{CPG1}$	$DS_{CPG2}$
X8	4,01	ND	5,91	29,29	2,09	6,98	0,74	1,90	2,44
G8	ND	ND	8,41	23,29	4,30	6,57	0,44	1,89	2,67

Tableau 15 : Pourcentages massiques CPG des espèces des mélanges finaux à 7h-7h15

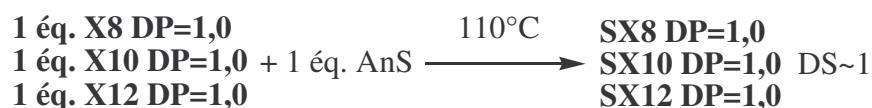
Dans les deux cas, la consommation des APGly est totale. L'anhydride succinique non réagi est présent seulement avec les APX. La quantité d'acide succinique formé est élevée quelque soit l'APGly et est quasiment équivalente par ailleurs. Les  $DS_{CPG1}$  moyens sont égaux. Pourtant, les proportions des produits d'estérification sont différentes suivant l'APGly. Les  $DS_{CPG2}$  montrent un greffage plus performant avec les APGlu qu'avec les APX. Ces

répartitions différentes suivant l'APGly peuvent s'expliquer par le nombre d'hydroxyles libres plus élevés pour les APGlu que pour les APX. Ainsi, on accède plus facilement à des produits de plus hauts greffages.

En conclusion, les vitesses de consommation des réactifs sont quasiment égales avec un excès d'anhydride succinique. Toutefois, les proportions des produits d'estérification sont différentes suivant l'APGly. Nous formons des produits de plus hauts greffages avec les APGlu qu'avec les APX. Nous allons maintenant mesurer l'influence de la longueur de la chaîne alkyle de l'APP sur cette réaction d'estérification.

#### II.4.4. Cinétiques comparatives de l'estérification des monoxylosides d'octyle, décyle et dodécyle

Entrées 3, 5 et 6



X8 DP=1,0 : monoxylosides d'octyle

X10 DP=1,0 : monoxylosides de décyle

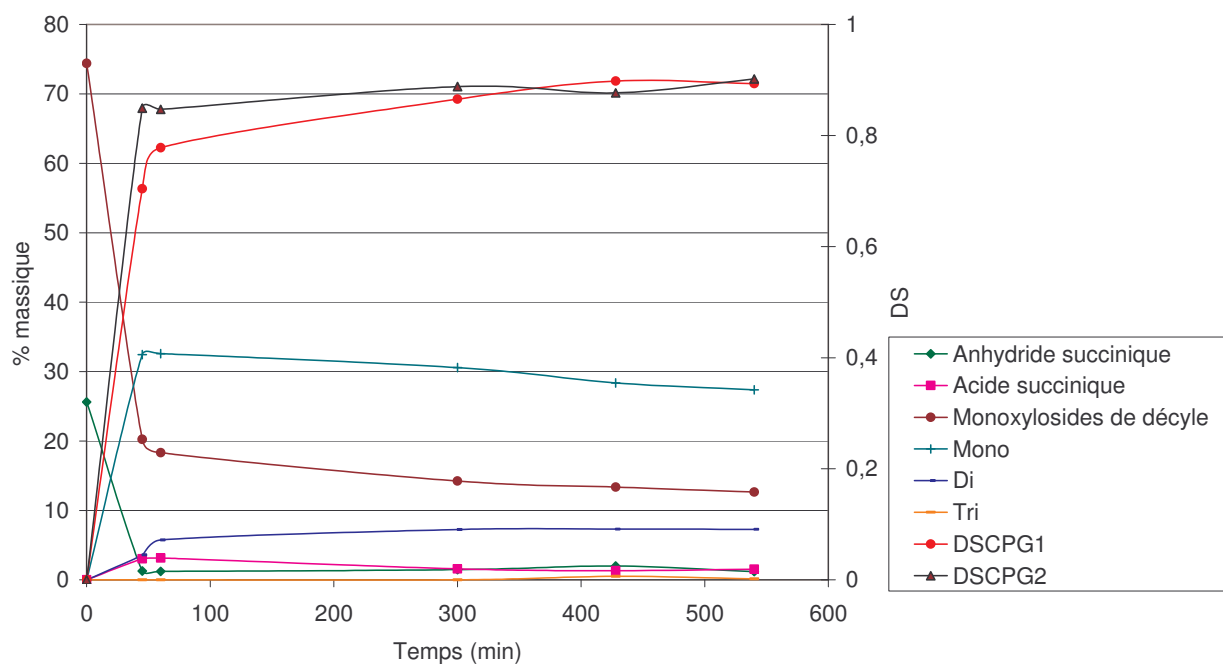
X12 DP=1,0 : monoxylosides de dodécyle

SX8 DP=1,0 DS~1 : *O*-succinyl monoxylosides d'octyle DS théorique égal à 1

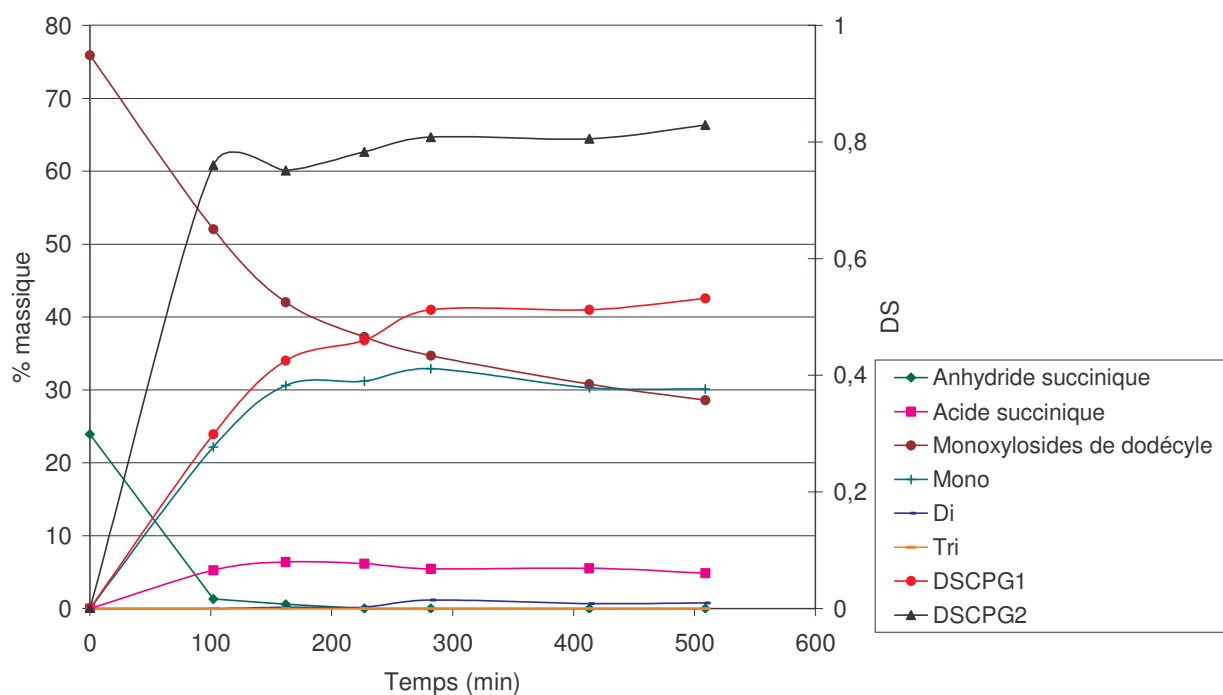
SX10 DP=1,0 DS~1 : *O*-succinyl monoxylosides de décyle DS théorique égal à 1

SX12 DP=1,0 DS~1 : *O*-succinyl monoxylosides de dodécyle DS théorique égal à 1

La réaction d'estérification a été conduite sur les monoxylosides de décyle (Graphique 11) et sur les monoxylosides de dodécyle (Graphique 12) à partir d'un équivalent d'anhydride succinique. La température n'a pas été modifiée et a été fixée à 110°C car les points de fusion des mélanges monoxylosides de décyle et dodécyle respectivement égaux à 64-67°C et 78-82°C restent inférieurs à cette température. L'évolution des espèces sur les monoxylosides d'octyle était représentée Graphique 9.



Graphique 11 : Cinétique de réaction monoxylosides de décyle (1 éq.), anhydride succinique (1 éq.), 110°C, pourcentage massique



Graphique 12 : Cinétique de réaction monoxylosides de dodécyle (1 éq.), anhydride succinique (1 éq.), 110°C, pourcentage massique

En plus des similitudes avec les monoxylosides d'octyle, plusieurs observations peuvent être faites sur ces cinétiques :

- Les monoxylosides d'alkyle sont consommés au profit des produits de mono-estérification puis de di-estérification. Seuls les monoxylosides de dodécyle ne forment pas de produits de di-estérification.
- L'anhydride succinique est consommé rapidement dès le premier prélèvement et l'acide succinique se retrouve à hauteur de 2 à 5% en fin de réaction
- Des traces d'alcool, de mono-alkyl ou de di-alkyl succinate sont détectées (<1%)
- Les  $DS_{CPG2}$  sont les plus élevés pour les dérivés décyle. L'écart entre le  $DS_{CPG1}$  et le  $DS_{CPG2}$  sur les dérivés dodécyle montre que la mesure des produits de di-estérification semble difficile en CPG.

Les vitesses de consommation de l'anhydride succinique semblent diminuées avec l'allongement de la longueur de la chaîne alkyle, mais nous pensons que cette tendance est liée simplement au décalage dans le temps du premier prélèvement (Tableau 16). Par contre les vitesses de disparition des monoxylosides d'alkyle sont équivalentes pour les octyle et les décyle mais elle diminue fortement pour les dodécyle. Ce comportement peut s'expliquer en partie par un problème de température de fusion de ces produits et d'agitation du milieu qui ralentit la cinétique.

	Anhydride succinique	DP1
X8	-0,921	-1,202
X10	-0,541	-1,203
X12	-0,221	-0,234

Tableau 16 : Vitesses de consommation des réactifs (pourcentage massique par minute)

Par ailleurs, l'analyse des mélanges finaux (Tableau 17) montre que la réaction semble avoir le mieux fonctionné avec les monoxylosides de décyle. Ces produits possèdent, en effet, les  $DS_{CPG}$  les plus élevés et les quantités de DP1 et d'anhydride ou acide succinique résiduels les plus faibles.

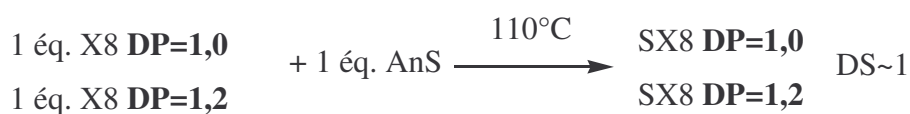
	Anhydride succinique	DP1	Mono	Di	Tri	Acide succinique	Autres	$DS_{CPG1}$	$DS_{CPG2}$
X8	ND	24,57	33,29	5,72	ND	7,65	1,27	0,70	0,77
X10	1,99	13,35	28,35	7,30	0,50	1,32	0,85	0,90	0,88
X12	ND	30,80	30,29	0,67	ND	5,52	0,09	0,51	0,81

Tableau 17 : Pourcentages massiques CPG des espèces des mélanges finaux à 6-7h

En conclusion, l'augmentation de la chaîne alkyle à décyle ne modifie pas la cinétique. Par contre, les monoxylosides de dodécyle réagissent moins vite à cause d'une température de réaction trop faible pour réaliser un milieu bien agité. Nous allons maintenant observer cette réaction sur des polyglycosides d'alkyle afin d'évaluer l'influence du degré de polymérisation sur la cinétique.

#### II.4.5. Cinétiques comparatives de l'estérification des monoxylosides d'octyle et des polyxylosides d'octyle

Entrées 3 et 7



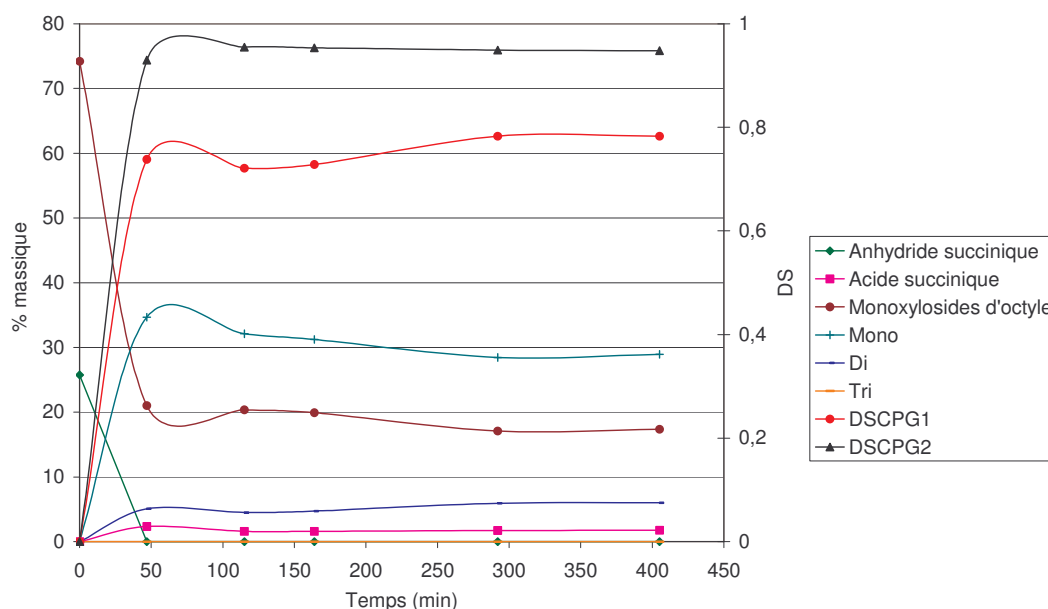
X8 DP=1,0 : monoxylosides d'octyle

X8 DP=1,2 : polyxylosides d'octyle

SX8 DP=1,0 DS~1 : *O*-succinyl monoxylosides d'octyle DS théorique égal à 1

SX8 DP=1,2 DS~1 : *O*-succinyl polyxylosides d'octyle DS théorique égal à 1

Parmi les APP, nous avons sélectionné les polyxylosides d'octyle DP=1,2 pour réaliser leur estérification avec l'anhydride succinique. Nous allons pouvoir les comparer aux monoxylosides d'octyle (Graphiques 9 et 13).



Graphique 13 : Cinétique de réaction polyxylosides d'octyle (1 éq.), anhydride succinique (1 éq.), 110°C, pourcentage massique



Le comportement général de la réaction d'estérification est identique à celui observé jusque là. La présence des produits de  $DP > 1$  non observés en CPG ne modifie pas la réactivité des monoxylosides d'octyle. Les monoxylosides d'octyle sont consommés partiellement et se retrouvent autour de 17% en fin de réaction. L'anhydride succinique est consommé dès le premier prélèvement.

Les vitesses de consommation de l'anhydride succinique semblent diminuées avec l'augmentation du DP mais nous pensons que cette tendance est liée simplement au décalage dans le temps du premier prélèvement (Tableau 18). Par contre les vitesses de disparition des monoxylosides d'alkyle sont équivalentes et l'augmentation du DP semble avoir peu d'influence sur la cinétique.

	Anhydride succinique	DP1
DP=1,0	-0,921	-1,202
DP=1,2	-0,548	-1,132

Tableau 18 : Vitesses de consommation des réactifs (pourcentage massique par minute)

Les produits mono-estérifiés passent par un maximum de 37% au bout d'une heure. Les produits de di-estérification sont présents mais en faible quantité (6%) et aucun produit de tri-estérification n'est formé. L'acide succinique reste le principal produit secondaire.

L'analyse des mélanges finaux (Tableau 19) montre que la réaction semble mieux fonctionnée avec l'augmentation du DP. Les  $DS_{CPG1}$  et  $DS_{CPG2}$  sont, en effet, plus élevés et la quantité d'acide succinique résiduel est plus faible.

	Anhydride succinique	DP1	Mono	Di	Tri	Acide succinique	Autres	$DS_{CPG1}$	$DS_{CPG2}$
X8 DP=1,0	ND	24,57	33,29	5,72	ND	7,65	1,27	0,70	0,77
X8 DP=1,2	ND	17,35	28,92	6,01	ND	1,77	1,70	0,78	0,95

ND : Non Détecté

Tableau 19 : Pourcentages massiques CPG des espèces des mélanges finaux à 6-7h

La construction des cinétiques de réaction nous a permis d'observer l'influence sur ce greffage de la température, du taux d'anhydride succinique, de la nature de la tête polaire, de la longueur de la chaîne alkyle et du degré de polymérisation. Il est apparu que la température

avait une influence sur la cinétique de la réaction. Le taux d'anhydride succinique, la nature de la tête polaire et la longueur la chaîne alkyle n'ont pas montré de différences vis-à-vis de la vitesse de la réaction mais plutôt vis-à-vis des proportions des produits d'estérification. Toutefois, cette cinétique de réaction est fortement ralenti pour les monoxylosides de dodécyle liée à notre avis à la viscosité du milieu à 110°C. Enfin, l'utilisation de polyglycosides d'alkyle de DP>1 permet d'augmenter le taux de greffage à cause du plus grand nombre d'hydroxyles libres.

## **II.5. Conclusion**

Nous sommes parvenus à mettre en place une réaction d'estérification entre des APGly et l'anhydride succinique. L'étude de cette réaction sur un substrat modèle, le  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle, par RMN et par spectrométrie de masse a montré la présence de différents produits d'estérification : mono-, di- et tri-greffés et de produits de polycondensation. La CPG s'est révélée être la technique analytique la plus adaptée pour la caractérisation de ce type de produit. Elle nous permet, en effet, d'observer la répartition des différents produits d'estérification (confirmer par un couplage GC-MS en ionisation chimique) et de calculer des degrés de substitution moyens. Cette réaction a pu être étendue aux mélanges de monoglycosides d'octyle puis aux APGly afin de préparer une nouvelle gamme de *O*-succinyl APGly qui se différencie par la nature de la tête polaire, le degré de polymérisation, le degré de substitution et la longueur de la chaîne alkyle. L'évaluation de ces produits va nous permettre de déterminer leur relation structure-activité sur certaines propriétés physico-chimiques. Par ailleurs, l'étude des paramètres influençant la réaction révèle qu'il est possible de contrôler la cinétique de la réaction et les proportions des produits estérifiés avec principalement la température et le taux d'anhydride succinique.

Nous allons maintenant transposer cette réaction mise en place avec l'anhydride succinique à l'acide succinique car sa disponibilité et son coût sont plus intéressants.

### III. Synthèse des dérivés polyxylosides d'alkyle à partir d'acide succinique

#### III.1. *Rappels bibliographiques : Estérification des alcools par l'acide succinique*

Nous avons également étudié l'estérification des APGly par l'acide succinique. Trois grandes stratégies se distinguent pour former les monoesters : la réaction directe avec les diacides, l'hydrolyse partielle des diesters correspondants et la transestérification à partir d'autres monoesters.<sup>31)</sup> Dans notre étude, seul le couplage direct avec l'acide succinique présente un réel intérêt car les deux autres stratégies font intervenir des sous-produits et des étapes supplémentaires. Concernant ce couplage, trois voies principales de synthèse existent.

La réaction d'estérification classique qui consiste à coupler l'alcool avec le diacide en présence d'un catalyseur. Parmi ces catalyseurs, nous distinguons les acides de Brønsted<sup>32)</sup> (acides chlorhydrique, sulfurique, *para*-toluène sulfonique...) et les acides de Lewis<sup>33)</sup> parfois préférés aux acides de Brønsted pour plusieurs raisons notamment afin d'éviter la déshydratation ou la racémisation des alcools. L'élimination de l'eau au cours de la réaction permet de déplacer l'équilibre. Néanmoins, le contrôle de la sélectivité est très faible et des mélanges de monoesters et de diesters sont formés. L'utilisation des zéolites comme catalyseur permet de déplacer l'équilibre de cette réaction d'estérification afin de former sélectivement les diesters.<sup>34, 35)</sup> Enfin, la sélectivité peut également être améliorée en réalisant une réaction par transfert de phase.<sup>36)</sup>

La deuxième voie de synthèse est le passage par l'intermédiaire chlorure d'acyle. La réaction est alors totale, mais dégage de l'acide chlorhydrique.<sup>29)</sup>

La troisième voie concerne le passage par la forme anhydride, déjà présentée précédemment.

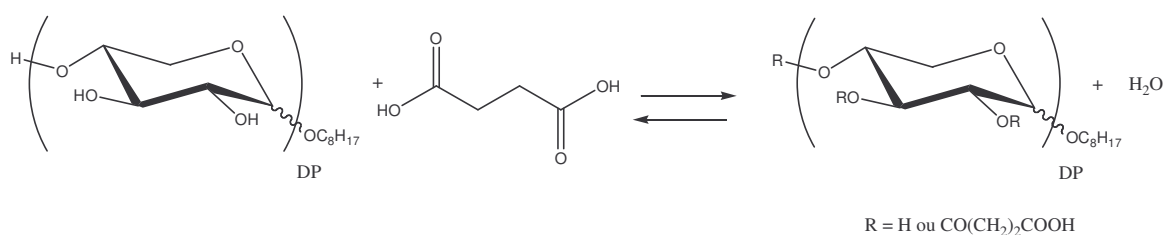
Enfin, nous pouvons parler de la préparation des monoesters de méthyle à l'aide du diazométhane<sup>37)</sup> et d'estérification catalysée par des lipases<sup>38)</sup>.

Finalement, seule la voie classique de couplage en catalyse acide reste facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. Néanmoins, elle devra être optimisée afin de contrôler au mieux le ratio monoester/diester et éviter la formation de produits de polycondensation. Il faudra aussi vérifier que les conditions acides ne favorisent pas la réaction de transglycosylation sur nos APGly

## III.2. Etude de l'estérification des polyxylosides d'octyle par l'acide succinique

### III.2.1. Recherche de conditions réactionnelles

Nous avons réalisé cette estérification directement sur les polyxylosides d'octyle afin de valider la faisabilité de cette réaction plus rapidement et parce que l'étude précédente a révélé que le degré de substitution était meilleur avec ces produits qu'avec les monoxylosides d'octyle. Le rapport molaire acide succinique/polyxylosides d'octyle égal à 1 est resté le même (Tableau 20).



Entrée	Catalyseur/APP	Température	Pression	Temps	DS <sub>CPG1</sub>	DS <sub>CPG2</sub>	pH <sub>10%</sub>
1	/	110°C	Patm	7h	0,046	/	/
2	/	130°C	Patm	7h	0,49	0,51	/
3	/	110°C	10-50 mbars	4h	0,33	0,31	2,93
		130°C		4h			
4	10 <sup>-2</sup> éq. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110°C	Patm	7h	0,053	0,43	3,15
5	1 éq. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	130°C	Patm	/	Impossible de réaliser un milieu agitable		/
6	10 <sup>-1</sup> éq. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	130°C	Patm	6h	0,80	0,87	4,95
7	10 <sup>-1</sup> éq. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	150°C	~ 600 mbars	7h	0,57	0,70	5,06

Patm : Pression atmosphérique

Tableau 20 : Conditions réactionnelles de greffage

L'acide succinique est très peu consommé lors de la réaction réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'anhydride succinique (Entrée 1). Une augmentation de la température ou une diminution de la pression permet un meilleur greffage (Entrée 2-3). Cependant, nous observons une hydrolyse des polyxylosides d'octyle avec la distillation, en plus de l'eau, de l'octanol. Cet octanol peut réagir avec l'acide succinique pour former du succinate de mono-octyle et du succinate de dioctyle. Ainsi, les quantités d'APP et d'acide succinique diminuent et les DS<sub>CPG</sub> associés augmentent. Le pH final s'est révélé très bas et

nous pensons que ses conditions acides sont responsables de l'hydrolyse de la fonction anomérique de l'APP.

Nous nous sommes alors inspirés de la synthèse en catalyse basique de tensioactifs obtenus par poly-estérification entre un polyol et l'acide succinique (Schéma 19).<sup>39)</sup>

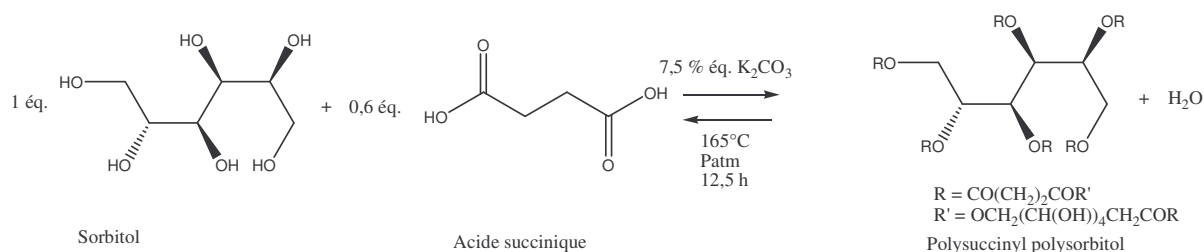
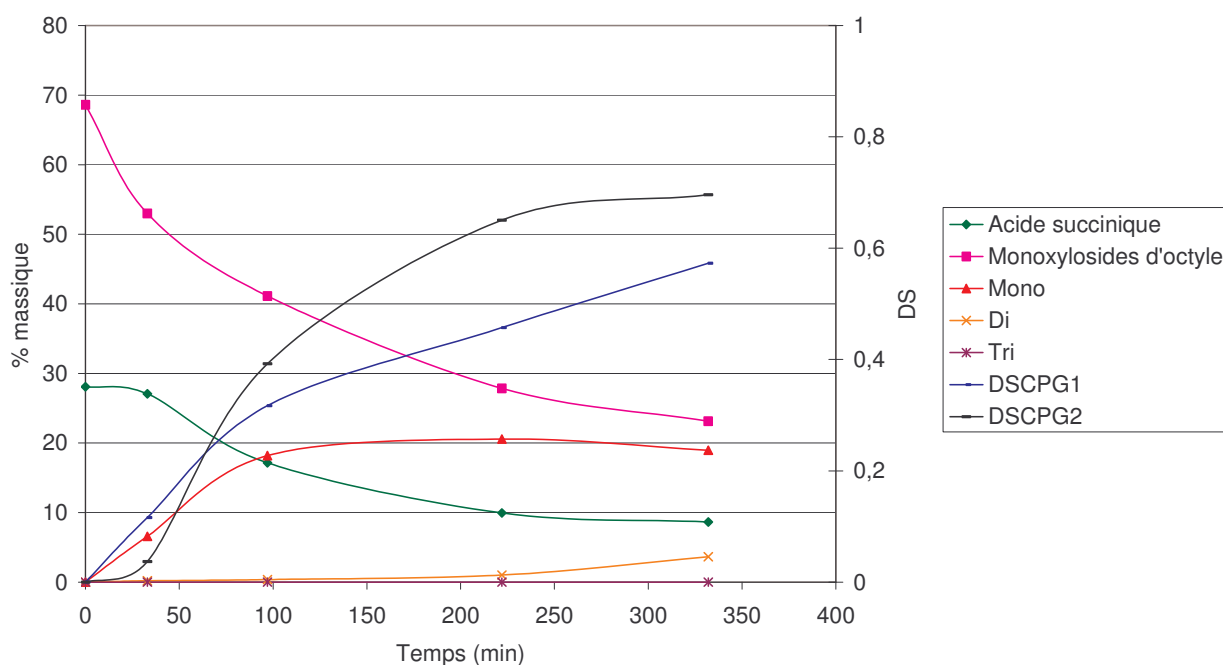
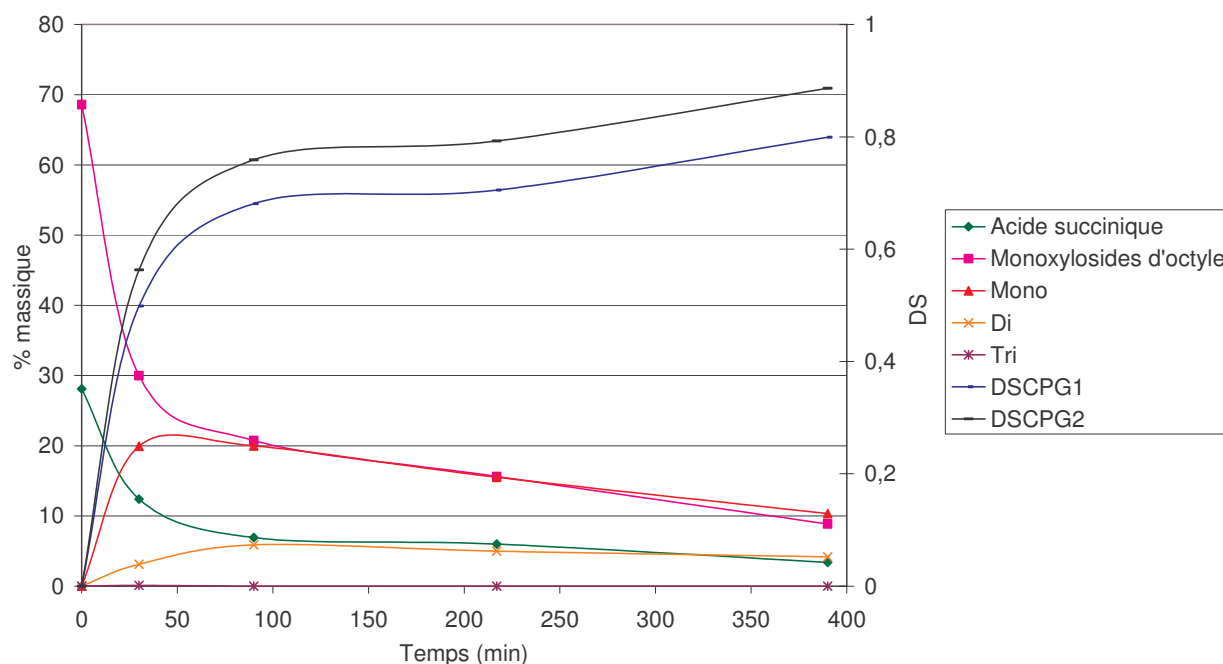


Schéma 19 : Synthèse de dérivés polysuccinyl polysorbitol

Quatre essais ont ainsi été menés (Entrée 4-7). L'utilisation de 0,01 équivalents de carbonate de potassium ne permet pas d'améliorer le greffage même si nous observons moins de dégradations des APP (Entrée 4). Par ailleurs, l'emploi d'un équivalent de base empêche la réalisation d'un milieu réactionnel agitable (Entrée 5). C'est seulement en présence de 0,1 équivalents de base que le greffage se réalise (Entrée 6 et 7). Les cinétiques sont représentées Graphiques 14 et 15.



Graphique 14 : Cinétique de réaction X8 DP=1,2 (1 éq.), acide succinique (1 éq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,1 éq.), 130°C, pression atmosphérique, pourcentage massique (Entrée 6)



Graphique 15 : Cinétique de réaction X8 DP=1,2 (1 éq.), acide succinique (1 éq.),  $K_2CO_3$  (0,1 éq.), 150°C, 600 mbars, pourcentage massique (Entrée 7)

Nous constatons que les meilleurs  $DS_{CPG1}$  et  $DS_{CPG2}$  sont obtenus pour une réaction d'estérification conduite à 150°C sous pression réduite (600 mbars). Les cinétiques de consommation des réactifs sont, en effet, plus rapides dans ces conditions qu'à 130°C sous pression atmosphérique (Tableau 21).

	Acide succinique	DP1
150°C, 600 mbars $t_0$	-0,524	-1,287
130°C, Patm $t_0$	-0,031*	-0,474

\* Problème d'inflexion

Tableau 21 : Vitesses de consommation des réactifs (pourcentage massique par minute)

L'analyse des produits finaux (Tableau 22) montre que suivant les conditions, les produits de départ ou de mono-estérification sont majoritaires. Les  $DS_{CPG1}$  et  $DS_{CPG2}$  sont plus élevés à 150°C 600 mbars qu'à 130°C à pression atmosphérique. Pourtant, nous formons moins de produits d'estérification et ces conditions plus drastiques doivent former des produits de polycondensation ou de dégradation. C'est pourquoi, nous préférons travailler à 130°C à pression atmosphérique. Enfin, par rapport aux réactions conduites sur l'anhydride succinique (II.4.1.), l'estérification avec l'acide succinique est moins efficace.

	DP1	Mono	Di	Tri	Acide succinique	Autres	DS <sub>CPG1</sub>	DS <sub>CPG2</sub>
130°C Patm	23,15	18,95	3,63	ND	8,66	4,84	0,57	0,70
150°C 600 mbars	8,86	10,34	4,17	ND	3,37	4,47	0,80	0,89

ND : Non détecté

Tableau 22 : Pourcentages massiques CPG des espèces des mélanges finaux à 6h-6h30

En conclusion, les premiers essais réalisés sur l'acide succinique sont assez concluants. Nous pouvons réaliser la réaction d'estérification directement avec l'acide succinique en utilisant une base comme catalyseur. Cependant, la quantité de produits greffés est moins importante et nous observons une prise de couleur très forte (produits noirs en fin de réaction) qui va être rédhibitoire pour une application dans le domaine des cosmétiques. C'est pourquoi, il faudra rajouter une étape de décoloration et optimiser les conditions réactionnelles de greffage pour limiter cette prise de couleur. De plus, cette réaction d'estérification en présence d'une base est surprenante et nous pensons qu'il est possible que cette estérification passe par la formation de l'anhydride succinique comme intermédiaire réactionnel. Nous allons donc essayer d'explicitier le mécanisme de cette réaction.

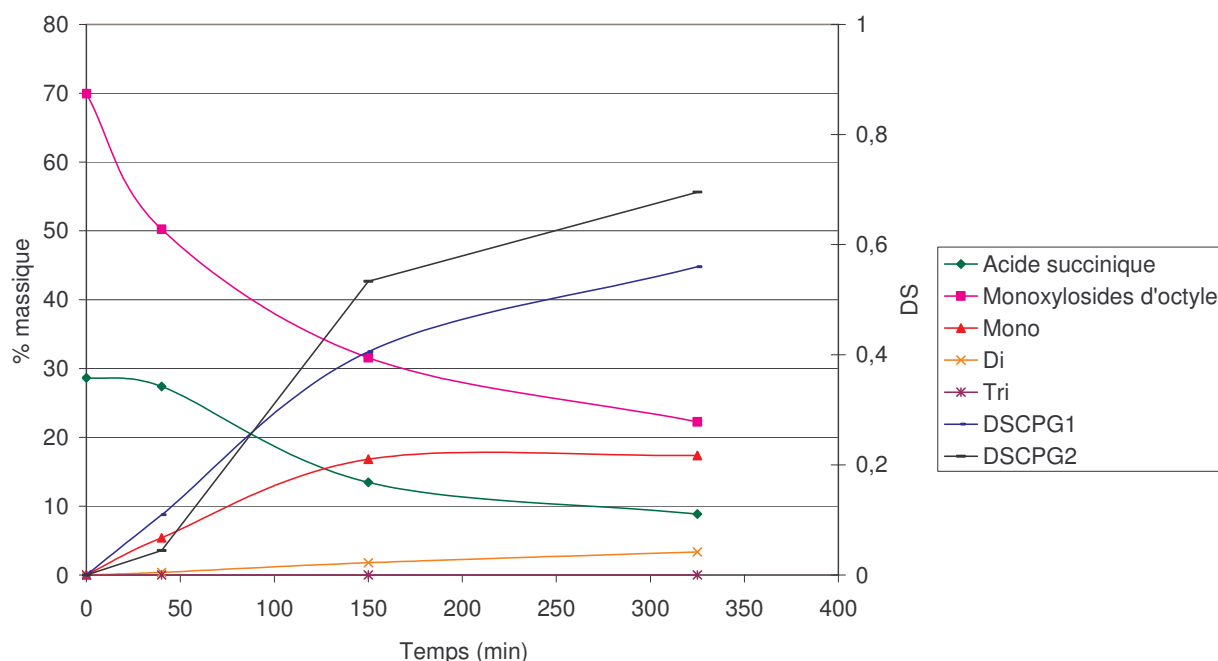
### III.2.2. Etude de la réaction sans solvant en présence d'une base

Afin de comprendre le mécanisme surprenant d'une estérification en présence d'une base, nous avons réalisé quelques expériences complémentaires.

Tout d'abord, nous avons voulu évaluer l'efficacité de la base en remplaçant celle-ci par l'hydroxyde de potassium (Tableau 23 et Graphique 16).

Catalyseur/Alcool	Alcool	Acide	Temps	DS <sub>CPG1</sub>	DS <sub>CPG2</sub>
10 <sup>-1</sup> éq. KOH	X8 DP=1,2	succinique	6h	0,56	0,70

Tableau 23 : Conditions réactionnelles (130°C, pression atmosphérique)



Graphique 16 : Cinétique de réaction X8 DP=1,2 (1 éq.), acide succinique (1 éq.), KOH (0,1 éq.), 130°C, pression atmosphérique, pourcentage massique

Nous observons que le degré de substitution est identique à celui observé avec le carbonate de potassium mais avec toujours une forte prise de couleur du produit (Graphique 14). Les courbes peuvent être superposées et la nature de la base ne semble pas avoir d'influence sur le greffage.

Le passage par l'intermédiaire anhydride succinique pourrait expliquer cette réaction d'estérification. C'est pourquoi, nous avons réalisé le greffage sur l'acide azélaïque (Schéma 20) et octanoïque dans les mêmes conditions à partir du dodécanol afin de vérifier cette hypothèse. En effet, la formation de l'anhydride à partir de ces acides est très défavorisée et nous avons voulu vérifier si cette estérification restait possible. Une réaction témoin entre le dodécanol et l'acide succinique a aussi été réalisée (Tableau 24).

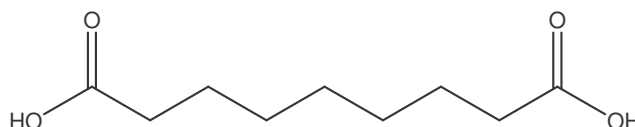


Schéma 20 : Acide azélaïque



Entrée	Catalyseur/Alcool	Alcool	Acide	Temps	DS <sub>CPG1</sub>	DS <sub>CPG2</sub>
1	10 <sup>-1</sup> éq. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	dodécanol	succinique	6h	/	/
2	10 <sup>-1</sup> éq. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	dodécanol	azélaïque	6h	/	/
3	10 <sup>-1</sup> éq. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	dodécanol	octanoïque	6h	/	/

Tableau 24 : Conditions réactionnelles (130°C, pression atmosphérique)

Les proportions des espèces des produits finaux sont rassemblées dans le Tableau 25.

Entrée	Acide succinique	Dodécanol	Monoester	Diester
1	37,0	40,0	12,6	15,9
2	10,7	16,0	28,1	20,0
3	15,0	20,6	43,9	/

Les coefficients de réponse CPG du dodécanol, des acides succinique, azélaïque et octanoïque ont été déterminés

Tableau 25 : Pourcentages massiques CPG des espèces des mélanges finaux à 6h

L'estérification des acides azélaïque et octanoïque avec le dodécanol est possible et contredit notre hypothèse de départ. Cette catalyse basique ne semble pas passer par l'intermédiaire anhydride car leur formation à partir des acides azélaïque et octanoïque est très défavorable. En outre, ces réactions d'estérification ont été relancées sans catalyseur et le greffage obtenu fut de même grandeur. Nous sommes donc en présence de réactions d'estérification auto-catalysées. Toutefois, il est bon de rappeler l'intérêt de ce catalyseur sur nos APP car sans lui, le greffage reste faible et les produits se dégradent. Nous pensons que la base permet simplement la neutralisation partielle du diacide et n'est pas à considérer comme un catalyseur. Ainsi, les réactions de transglycosylation et de transestérification observables en milieu acide sont limitées et seule la réaction d'estérification intervient. Nous allons à présent essayer de contrôler le degré de substitution en modulant le taux d'acide succinique.

### III.2.3. Influence du taux d'acide succinique

Des synthèses ont été réalisées sur les polyxylosides d'octyle DP=1,2 avec l'acide succinique à 130°C en présence de carbonate de potassium et pendant 7h (Tableau 26). L'évolution du nombre d'équivalents de carbonate de potassium est liée à la recherche d'un pH constant dans le brut réactionnel afin de s'assurer d'une stabilité maximale des polyxylosides d'octyle au cours de l'estérification.

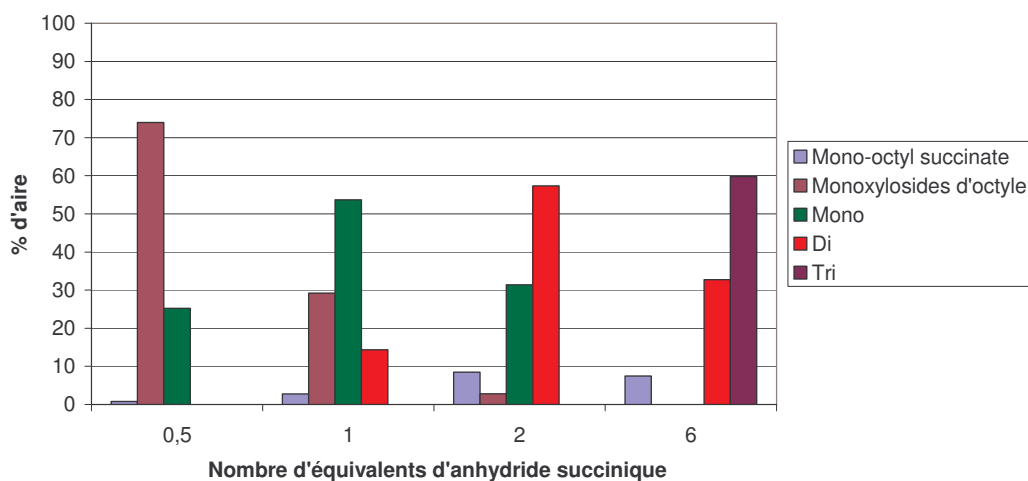
N°	Equivalent de X8 DP=1,2	Equivalents d'AcS	Equivalents de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	pH <sub>10%</sub>
1	1	0,5	0,05	4,70
2	1	1	0,1	4,67
3	1	2	0,2	4,57
4	1	3	0,3	4,33
5	1	6	0,6	4,30

AcS : Acide succinique

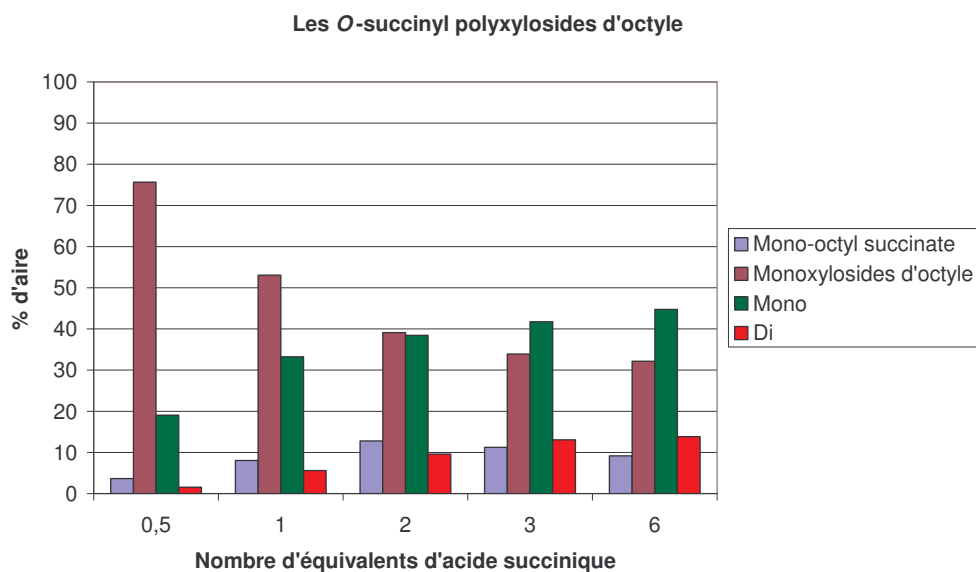
Tableau 26 : Influence du nombre d'équivalents d'acide succinique à 130°C pendant 7h

Contrairement aux réactions réalisées avec l'anhydride succinique (Rappel Graphique 4), nous constatons qu'il est plus difficile de consommer la totalité des monoxylosides d'octyle (Graphique 17). D'autre part, la formation de produits de di-estérification avec l'augmentation du taux d'acide succinique reste très faible et aucun produit de tri-estérification n'est formé. Enfin, la quantité d'acide succinique résiduel, non renseignée ici, peut être très importante.

Les O-succinyl monoxylosides d'octyle

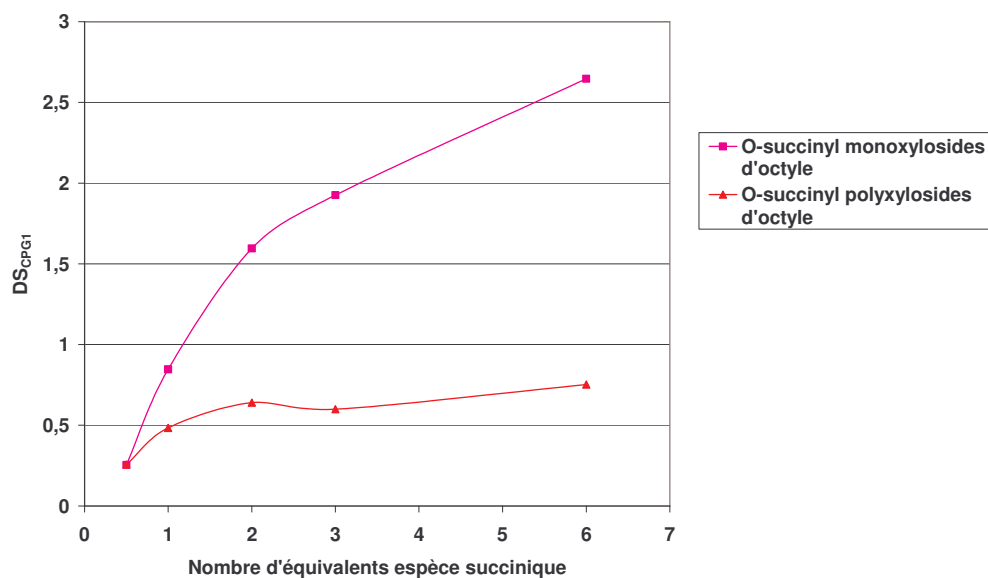


Rappel du Graphique 4 : Répartition des différentes espèces suivant le nombre d'équivalents d'anhydride succinique



Graphique 17 : Répartition des différentes espèces suivant le nombre d'équivalents d'acide succinique

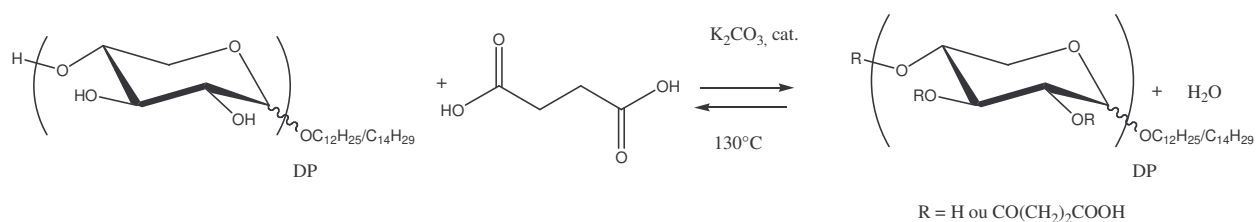
L'évolution comparée des  $DS_{CPG1}$  en fonction du nombre d'équivalents d'espèce succinique (Graphique 18) montre que la réaction avec l'acide succinique est plus difficile à déplacer vers la formation de produits d'estérification même avec un large excès d'acide succinique et le  $DS_{CPG1}$  semble tendre vers 0,75.



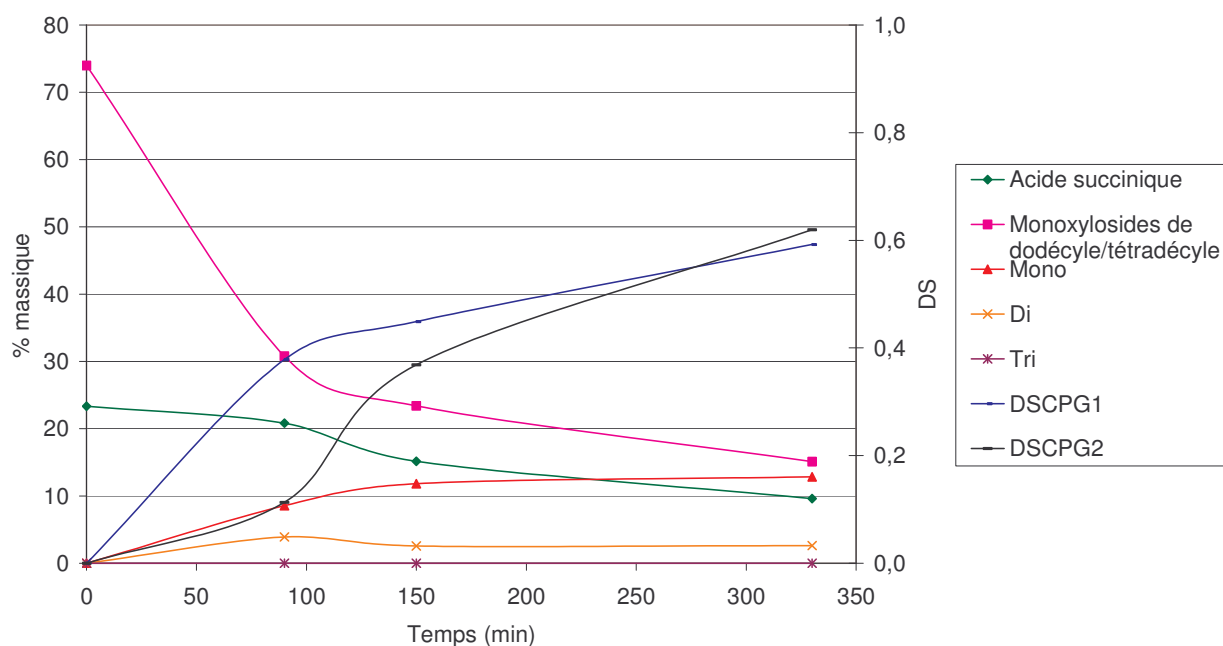
Graphique 18 : Comparaison des  $DS_{CPG1}$  avec l'anhydride et l'acide succinique sur respectivement les monoxylosides d'octyle et les polyxylosides d'octyle

En conclusion, les APP peuvent être estérifiés par l'acide succinique mais le contrôle du degré de substitution par le ratio d'équivalent acide succinique/APP est moins performant qu'avec l'anhydride succinique et la prise de couleur lors de la réaction reste un réel problème. Nous allons toutefois synthétiser un nouvel APP à partir de l'acide succinique afin de le comparer à un *O*-succinyl APP obtenu à partir d'anhydride succinique.

### III.3. Préparation de *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle/tétradécyle à partir d'acide succinique



Nous avons choisi de préparer un *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle/tétradécyle. Auparavant, nous avons réalisé sa cinétique (Graphique 19).



Graphique 19 : Cinétique de réaction polyxylosides de dodécyle/tétradécyle (1 éq.), acide succinique (1 éq.), carbonate de potassium (0,1 éq.), 130°C, pourcentage massique

La quantité de produits de mono-estérification n'évolue plus après 2h-3h de réaction. Néanmoins, la prise de couleur reste importante. Les quantités d'acide succinique et d'APP de départ diminuent avec le temps pour atteindre au bout de 5h30 respectivement 10% et 15%.

Cette réaction a été transposée mais arrêtée au bout de 2h35 car nous avons estimé que ce temps était suffisant pour obtenir des proportions en produits greffés intéressantes et éviter une coloration trop importante traduisant une dégradation des produits. Les données analytiques du produit et de celui obtenu à partir de l'anhydride succinique sont fournies dans le Tableau 27 suivant.

Nom du produit	<b>16</b> SX12/14 DP=1,3	<b>21</b> : SX12/14 DP=1,3
Obtention	1 éq. d'AnS	1 éq. d'AcS
pH <sub>10%</sub>	4,74	5,04
DO <sub>1%</sub> 420 nm	0,059	0,206
<b>CPG</b>		
% massique d'AnS	ND	/
% massique d'AcS	4,95	22,18
% massique DP1	12,56	30,01
Proportions relatives		
% DP1	32,16	73,47
% Mono-estérifiés	61,89	24,52
% Di-estérifiés	5,95	2,01
% Tri-estérifiés	ND	ND
<b>DS<sub>CPG1</sub></b>	<b>0,74</b>	<b>0,29</b>
<b>DS<sub>CPG2</sub></b>	<b>0,81</b>	<b>0,039</b>

AcS : Acide succinique ; AnS : Anhydride succinique ; ND : Non détecté

Tableau 27 : Caractéristiques des *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle/tétradécyle

Le produit obtenu à partir d'acide succinique est nettement plus coloré et les valeurs des DS<sub>CPG</sub> montrent un greffage beaucoup plus faible par rapport au produit obtenu à partir de l'anhydride succinique. De plus la quantité d'acide succinique résiduel est très importante. Toutefois, l'analyse de la spectrométrie de masse montre la présence des produits d'estérification. Des produits DP2 mono-estérifiés sont aussi détectés. Par contre, aucun produit de polycondensation APP/acide succinique n'est observé. Ainsi, l'utilisation de l'acide succinique ne favorise pas la formation de ces produits de pontage et il pourra être utilisé comme alternative à l'anhydride succinique.

### III.4. Conclusion

La réaction d'estérification des APP par l'acide succinique est possible en utilisant une base, mais la quantité de produits greffés est moins importante et une prise de couleur noire du produit est observée. Néanmoins, nous retenons comme conditions réactionnelles : une réaction sans solvant à chaud à 130°C et en présence de 0,1 équivalents de carbonate de

potassium par rapport à l'acide succinique. L'étude de la réaction révèle que la base utilisée permet simplement la neutralisation partielle du diacide et n'est pas à considérer comme un catalyseur. De plus, contrairement aux réactions conduites à partir de l'anhydride succinique, le contrôle des proportions des produits d'estérification avec le taux d'acide succinique est plus difficile, et les produits obtenus possèdent un faible degré de substitution.

## Conclusion

Nous sommes parvenus à mettre en place des conditions de synthèse permettant d'obtenir une nouvelle gamme de dérivés de polyglycosides d'alkyle. Cette modification chimique s'est appuyée sur une réaction sans solvant à chaud et un greffage d'unités succiniques à partir de l'anhydride succinique. Cette réaction nous permet d'obtenir des mélanges de produits polydisperses de polyglycosides d'alkyle plus ou moins greffés. Le contrôle du degré de substitution s'effectue principalement par la stoechiométrie entre l'anhydride succinique et l'APGly. Il permet de moduler la partie hydrophile du tensioactif. Cette modification chimique peut aussi être apportée avec l'utilisation directe de l'acide succinique en ajoutant une base. Cependant, la réaction est moins efficace et la prise de couleur des produits lors de la synthèse réduit les domaines potentiels d'application. Nous allons maintenant évaluer les propriétés physico-chimiques de nos mélanges de nouveaux APGly afin de valider cette stratégie de dérivation.

## Partie expérimentale

### Produits et réactifs commerciaux

Avant utilisation, les solvants ont été séchés et distillés principalement sur hydrure de calcium ou sont de pureté HPLC. Seuls le THF et le *t*-BuOH ont été distillés sur sodium en présence de benzophénone. L'éthanol, l'acétate d'éthyle et l'éther de pétrole sont de pureté technique.

Tous les réactifs sont des produits commerciaux utilisés sans purification préalable :

- Le L-arabinose 99+%, Acros
- Le D-xylose 99%, Quimdis
- L'octanol 98% et le décanol 99%, Cognis
- Le dodécanol 99%, Sasol
- La coupe d'alcool gras décanol/dodécanol/tétradécanol/hexadécanol dont les proportions massiques sont 0,9/68,6/23,4/6,0 est fournie par Oléon
- Le mélange  $\alpha/\beta$ -D-glucopyranoside d'octyle (3/7) 80%, Fluka
- L'anhydride succinique 99% et 99%+ et l'acide succinique 99%, Acros
- La DMAP 99%, Acros
- Les réactifs silylant : TMSCl 98% et HMDS 98%, Acros
- Docosanol 98%, Adrich
- Eicosanol 95%, Fluka et 96%, Merck
- Ester méthylique de l'acide laurique 96%, Acros
- D-mannitol pureté analytique, Acros
- L'acide sulfurique 96% et la soude à 30% sont de pureté technique

## Techniques de caractérisation

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC 250 ( $^1\text{H}$  250 MHz,  $^{13}\text{C}$  62,9 MHz) ou de type DRX 500 ( $^1\text{H}$  500 MHz,  $^{13}\text{C}$  125,8 MHz). Les solvants utilisés sont l'acétone- $\text{d}_6$  et la pyridine- $\text{d}_5$ . Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en partie par million (ppm). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Herz (Hz). La multiplicité des signaux est exprimée en utilisant les abréviations suivantes : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadriplet, m : multiplet ou massif, dd : doublet de doublet, dt : doublet de triplet.

Les analyses élémentaires ont été réalisées sur un appareil Perkin-Elmer CHN 2400 et sur un appareil Flash EA 1112 series Thermo Electron Corporation.

Les spectres de masses basses et hautes résolutions ont été effectués sur un appareil Q-TOF micro (Waters) :

- Source : électrospray, mode positif et négatif
- Injection par infusion :  $5\mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$
- Solvant utilisé : méthanol
- Température de la source :  $80^\circ\text{C}$
- Gaz de séchage : azote à  $100^\circ\text{C}$

Le traitement des spectres est effectué grâce au logiciel Masslynx.

Les masses des produits sont exprimés en m/z

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un appareil Nicolet Avata 320 FT-IR. Les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$  et les intensités des signaux ont été qualifiées de forte (F), moyenne (m) ou faible (f).

Les points de fusion sont mesurés sur un banc Köfler.

Les Densités Optiques (DO) ou absorbances sont mesurées à 420 et 600 nm dans une solution eau/isopropanol 50/50 v/v de 1% massique sur un spectrophotomètre, U-2000 (Hitachi)

Le dosage de la teneur en eau des solutions aqueuses de tensioactifs est réalisé sur un appareil de type Karl Fischer 785 (Metrohm). Le réactif est l'Hydranal (Fluka, composite 5) et le solvant est le méthanol (pureté analytique)

La mesure du pH est effectuée dans une solution eau/isopropanol 50/50 v/v à une concentration de 10% massique à l'aide d'un pHmètre WTW526 (correction automatique de la valeur du pH par rapport à la température de la solution) ou pHmètre WTW330 portatif. L'étalonnage est effectué régulièrement avec des solutions tampons pH=4,0 et 7,0 (Hanna Instruments).

Le pKa des *O*-succinyl polyglycosides d'alkyle a été déterminé par titrage du produit en solution aqueuse par de la soude. Le point de neutralisation correspond au point d'inflexion de la courbe. Le pKa est alors calculé comme étant égal au pH de la solution à demi-équivalence.



## Méthodes chromatographiques

Les purifications par chromatographie sur gel de silice sont effectuées soit sur silice Merck silice 60 (0,040-0,063 mm) pour les chromatographies dites « flash » soit sur silice (0,063-0,200 mm) pour les chromatographies « normales » à pression atmosphérique.

Les suivis sont réalisés par chromatographie sur couche mince (Merck DC Alufolien Kieselgel 60, F<sub>254</sub>) révélée par trempage, soit dans une solution alcoolique d'acide sulfurique à 5%, soit dans un mélange aqueux d'orcinol et d'acide sulfurique 5%, suivi d'un chauffage au décapeur thermique.

Au sein du laboratoire de l'ICMR, l'analyse chromatographie en phase gazeuse des produits est réalisée sur un chromatographe Focus GC (Thermo Electron Corporation) muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

- Colonne capillaire DB1 (J&N Scientific) ( $\varnothing = 0,25$  mm, L = 30 m, e = 0,25  $\mu$ m) ; nature de la phase : 100% polydiméthylsiloxane ; polarité : apolaire
- Gaz vecteur : azote
- Débit : 1 ml.min<sup>-1</sup>
- Température injecteur : 250°C
- Température détecteur : 300°C

Au sein du laboratoire d'ARD, l'analyse chromatographie en phase gazeuse des produits est réalisée sur un chromatographe GC-14B (Shimadzu) muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

- Voie 1 : colonne capillaire BP1 (S.G.E.) ( $\varnothing = 0,53$  mm, L = 12 m, e = 1  $\mu$ m) ; nature de la phase : 100% polydiméthylsiloxane ; polarité : apolaire
- Voie 2 : colonne capillaire CP-sil 13 CB (Varian) ( $\varnothing = 0,32$  mm, L = 25 m, e = 1,2  $\mu$ m) ; nature de la phase : 14% phényl 86% diméthylpolysiloxane ; polarité : médium
- Gaz vecteur : hélium
- Le débit et les températures de l'injecteur et du détecteur varient suivant le dosage

L'analyse chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a été effectuée en utilisant la technique d'ionisation chimique par l'ammoniac. L'appareil utilisé est un Trace GC 2000 series (Thermoquest) :

- Colonne capillaire TR 1 MS (Thermo Electron Corporation) ( $\varnothing = 0,32$  mm, L = 25 m, e = 1,2  $\mu$ m) ; nature de la phase : 100% diméthylpolysiloxane ; polarité apolaire
- Gaz vecteur : hélium (0,5 bar)
- Température injecteur : 250°C

Les purifications par chromatographie liquide haute performance ont été réalisées sur un chromatographe Series 1100 (Hewlett Packard) :

- Pompe : LC-10AS (Shimadzu)
- Détecteur : diffusion de lumière (Polymer Laboratory)
  - Température du nébullisateur : 60°C
  - Température de l'évaporateur : 80°C
- Intégrateur : C-R6A Chromatopac (Shimadzu)

Les conditions analytiques sont :

- Colonne analytique apolaire greffée octadécyle (Macherey Nagel)
- Eluant méthanol/eau : 57/43 v/v
- Débit :  $1 \text{ ml.min}^{-1}$
- Boucle d'injection de  $20 \mu\text{l}$
- Pression : 200-400 bars

Les conditions semi-préparative sont :

- Colonne semi-préparative apolaire greffée octadécyle (Macherey Nagel)
- Eluant méthanol/eau : 60/40 v/v
- Débit :  $3 \text{ ml.min}^{-1}$
- Boucle d'injection de  $200 \mu\text{l}$
- Pression : 200-400 bars
- La concentration de l'échantillon injecté est de l'ordre de  $100 \text{ g.l}^{-1}$
- Le retard entre la détection et la collecte de l'échantillon est d'environ 10 s.

Le dosage de l'acide succinique est réalisé par chromatographie liquide haute performance sur un chromatographe (Dionex) :

- Colonne : Aminex HPX 87H 300 x 7,8 mm colonne greffée sulfonate (Biorad)
- Température colonne :  $45^\circ\text{C}$
- Eluant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 N
- Débit :  $0,6 \text{ ml.min}^{-1}$
- Pression :  $< 120 \text{ bars}$
- Détecteur : réfractomètre

Chaque échantillon est solubilisé dans 20 ml d'eau osmosée à une concentration variant de 0,1 à  $30 \text{ g.l}^{-1}$  suivant la quantité d'acide succinique supposée attendue. La solution est ensuite filtrée sur filtre cartouche (membrane polypropylène, taille des pores 200 nm) et l'échantillon est injecté. La concentration en acide succinique est alors déterminée grâce à la courbe d'étalonnage (0,1 et  $1,0 \text{ g.l}^{-1}$ ).

**Abréviations utilisées pour la description des spectres de masse**

Produits	abréviations
Les APGly de départ	1'a : $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle DP1 : Monoglycosides d'alkyle DP2 : Diglycosides d'alkyle
Les <i>O</i> -succinyl d'APGly	Mono : Mono- <i>O</i> -succinyl monoglycosides d'alkyle Di : Di- <i>O</i> -succinyl monoglycosides d'alkyle Tri : Tri- <i>O</i> -succinyl monoglycosides d'alkyle Tétra : Tétra- <i>O</i> -succinyl monoglucosides d'alkyle
Les <i>O</i> -succinyl d'alcool	OS : Mono-octyl succinate DOS : Di-octyl succinate DeS : Mono-décyl succinate DDS : Di-décyl succinate DoDS : Mono-dodécyl succinate DDoDS : Di-dodécyl succinate TS : Mono-tétradécyl succinate DTS : Di-tétradécyl succinate HS : Mono-hexadécyl succinate DHS : Di-hexadécyl succinate
Les produits de pontage	Ces abréviations sont construites à partir du nombre d'APGly et d'acide succinique impliqué dans le pontage (II.2.3.).  Exemple sur le $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (1'a) : OS(1'a) <sub>1</sub> : Mono-octyl octyl- $\beta$ -L-arabinopyranoside succinate OS(1'a) <sub>2</sub> : Mono-octyl mono- <i>O</i> -succinyl octyl- $\beta$ -L-arabinopyranoside succinate (1'a) <sub>2</sub> S <sub>1</sub> : Bis( $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle) succinate (1'a) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> : Mono- <i>O</i> -succinyl bis( $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle) succinate (1'a) <sub>2</sub> S <sub>3</sub> : Di- <i>O</i> -succinyl bis( $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle) succinate (1'a) <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : Tri- <i>O</i> -succinyl bis( $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle) succinate (1'a) <sub>3</sub> S <sub>2</sub> : Tri- <i>O</i> -( $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle) bis(succinate) (1'a) <sub>3</sub> S <sub>3</sub> : Mono- <i>O</i> -succinyl tri( $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle) bis(succinate) (1'a) <sub>3</sub> S <sub>4</sub> : Di- <i>O</i> -succinyl tri( $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle) bis(succinate)
Autre	P : Pyridine-d5

## GLYCOSIDATION DES PENTOSE

### Synthèse des PolyPentosides d'Alkyle 1-5

90% de l'alcool est introduit dans un réacteur de 5 l à 90°C et le sucre est dispersé sous agitation. Le milieu réactionnel est mis sous pression réduite (50 mbars). L'acide sulfurique à 96% solubilisé dans 10% de l'alcool est ajouté goutte à goutte. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 80-135 min. L'eau formée, lors de la réaction est distillée à l'aide d'un montage à Dean Stark. L'avancement de la réaction est suivi par simple contrôle visuel. En effet, le sucre de départ est insoluble dans le milieu alcool gras ainsi lorsque celui-ci a complètement disparu, la réaction est terminée. Le catalyseur acide est ensuite neutralisé par de la soude aqueuse à 30% et l'alcool en excès est distillé sous pression réduite (0,5 à 3 mbars) sur un évaporateur couche-mince (modèle SAMBAY, EIVS). Les polyglycosides d'alkyle se présentent alors sous la forme d'une pâte visqueuse plus ou moins colorée.

	Polyarabinosides d'octyle 1	Polyxylosides d'octyle 2	Polyxylosides de décyle 3	Polyxylosides de dodécyle 4	Polyxylosides de dodécyle/tétradécyle 5
Temps (min)	80	75	90	130	135
Sucre (1 éq.)	L-Arabinose 450,0 g	D-Xylose 450,0 g	D-Xylose 400,0 g	D-Xylose 350,0 g	D-Xylose 350,8 g
Alcool (9,9 éq.)	Octanol 3861,0 g	Octanol 3861,0 g	Décanol 4179,0 g	Dodécanol 4303,5 g	Alcool* 4053,1 g
Acide sulfurique	4,46 g 0,015 éq.	4,46 g 0,015 éq.	5,90 g 0,023 éq.	5,20 g 0,023 éq.	5,20 g 0,023 éq.
Rendement massique	645,4 g 82,1%	680,3 g 86,6%	707,8 g 91,5%	698,2 g 94,1%	662,9 g 86,8%**

\* décanol, dodécanol, tétradécanol et hexadécanol dont les proportions molaires sont de 1,12/72,5/21,5/4,9. La masse molaire moyenne est de 194,4 g.mol<sup>-1</sup>

\*\* problème lors de l'évaporation sur couche mince

### Décoloration du polyxylosides de dodécyle/tétradécyle 5

606,4 g du produit sont solubilisés dans 309,6 g d'éthanol 99% dans un réacteur de 1 l à 80°C. 24,9 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 50% dans l'eau sont ajoutés sous agitation en deux fois : 12,2 g puis au bout d'une heure 12,7 g et le mélange est laissé sous agitation encore une heure. La température est redescendue à température ambiante et 12,2 g de NaBH<sub>4</sub> sont alors ajoutés en plusieurs fois pendant 4h. Le produit est laissé sous agitation pour dégazer durant 3h. Le mélange est limpide et présente une couleur jaune orangé. L'éthanol est alors évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif et le produit est séché sous vide une nuit. On récupère 625,4 g de produit contenant encore des traces d'éthanol.

## Dosage des alcool gras et des sucres résiduels, et des monopentosides d'alkyle par chromatographie en phase gazeuse

### Protocole de silylation :

L'injection des produits en CPG nécessite une étape préalable de persilylation :

Le produit et l'étalon interne sont introduits dans un ballon de 100 ml. 10 ml de pyridine sont ajoutés. Après solubilisation, 5 ml d'HMDS puis 3 ml de TMSCl sont alors additionnés. La réaction de silylation est laissée environ 10 min sous agitation. Le mélange est soit injecté tel quel, soit la pyridine est évaporée sous vide à 50°C et le résidu, repris avec 6 ml de MTBE, est filtré.

Les dosages sont réalisés selon des procédures internes d'ARD et nous avons seulement adapté les proportions massiques du produit et de son étalon.

<b>Dosage de l'octanol, décanol et dodécanol résiduels :</b>  Voie 1 Etalon interne : Ester méthylique de l'acide laurique  Programme de température : 40°C : 1 min 40-185°C : 5°C/min 185-300°C : 25°C/min 300°C : 5 min  Température injecteur : 200°C Température détecteur : 300°C  Pression gaz vecteur : 50 kPa	<b>Dosage du sucre, du tétradécanol, hexadécanol résiduels et des produits monoxylosides de tétradécyle et hexadécyle :</b>  Voie 1 Etalon interne : D-mannitol  Programme de température : 150°C : 5 min 150-300°C : 4°C/min 300°C : 15 min  Température injecteur : 300°C Température détecteur : 340°C  Pression gaz vecteur : 50 kPa
<b>Dosage des monopentosides d'octyle et de décyle :</b>  Voie 2 Etalon interne : Docosanol  Programme de température : 230°C : 32 min 230-300°C : 20°C/min 300°C : 5 min  Température injecteur : 250°C Température détecteur : 340°C  Pression gaz vecteur : 100 kPa	<b>Dosage des monoxylosides de dodécyle :</b>  Voie 2 Etalon interne : Docosanol  Programme de température : 180°C : 5 min, 180-210 : 3°C/min 210°C : 10 min, 210-220°C : 0,1°C/min 230°C : 1min, 230-267°C : 1°C/min 267°C : 1 min, 267-300°C : 5°C/min 300°C : 13,4 °C  Température injecteur : 300°C Température détecteur : 340°C  Pression gaz vecteur : 45 kPa

## Purification des monopentosides d'alkyle et des formes pures des monoarabinosides d'octyle

### Purification des monopentosides d'alkyle 1', 2', 3' et 4'

Les DP1 sont séparés des DP>2 par chromatographie sur colonne gel de silice: éluant MeOH/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/9.

	monoarabinosides d'octyle	monoxylosides d'octyle	monoxylosides de décyle	monoxylosides de dodécyle
Rendement massique	79,2%	73,9%	92,4%	84,1%

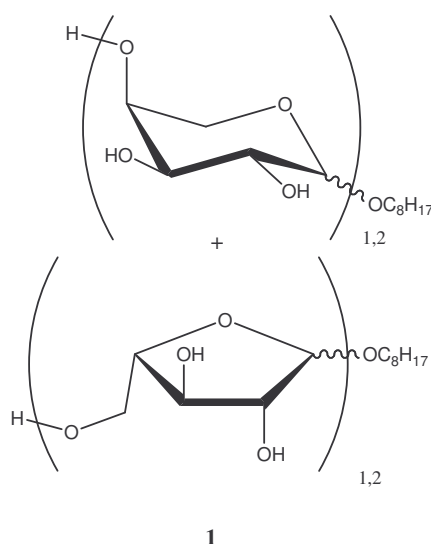
### Purification des formes pures des monoarabinosides d'octyle 1'a-d

La purification a consisté à précipiter le mélange d'isomères dans l'éther de pétrole. Les deux produits majoritaires le  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle et le  $\alpha$ -L-arabinofuranoside d'octyle précipitent sélectivement. Puis, ils sont ensuite séparés sur une colonne gel de silice, éluant: acétate d'éthyle. La phase éther de pétrole contient quant à elle toujours les 4 isomères et, après évaporation, les formes furanoses sont séparées des formes pyranoses par colonne gel de silice, éluant: acétate d'éthyle. Enfin, chaque mélange  $\alpha/\beta$ -L-arabinopyranosides d'octyle et  $\alpha/\beta$ -L-arabinofuranosides d'octyle est séparé par HPLC semi-préparative.

## Caractérisation des APP

### Les polypentosides d'alkyle

#### 1 : Polyarabinosides d'octyle : A8 DP~1,2

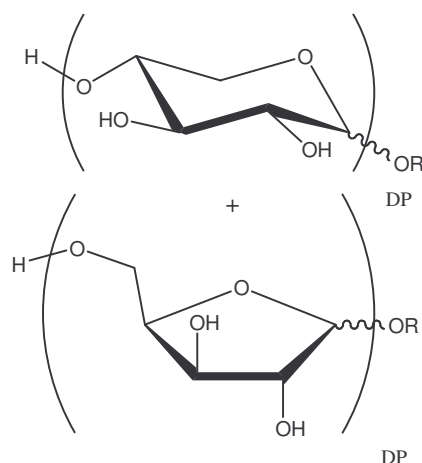


Température de fusion du mélange : 77°C

## Spectrométrie de masse

Masse	285	417	547	679	811
Formules brutes	$C_{13}H_{26}O_5Na^+$	$C_{18}H_{34}O_9Na^+$	$C_{26}H_{52}O_{10}Na^+$	$C_{31}H_{60}O_{14}Na^+$	$C_{36}H_{68}O_{18}Na^+$
Produits possibles	$[DP1+Na^+]$	$[DP2+Na^+]$	$[2*DP1+Na^+]$	$[DP1+DP2+Na^+]$	$[2*DP2+Na^+]$

IR :  $\nu_{\max}$  (film)/ $cm^{-1}$  : 3350 (F, O-H), 2924, 2853 (F, C-H), 1466 (m,  $CH_2$ ), 1353, 1326 (f,  $CH_3$ ), 1259 (f, C-O), 1136, 1096, 1026, 999 (F, C-OH)

**2-5** : Les polyxylosides d'alkyle

2 R =  $C_8H_{17}$   
 3 R =  $C_{10}H_{21}$   
 4 R =  $C_{12}H_{25}$   
 5 R =  $C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$

**2** : Polyxylosides d'octyle : X8 DP=1,2

Température de fusion du mélange : 70°C

## Spectrométrie de masse

Masse	285	417	547	679	811
Formules brutes	$C_{13}H_{26}O_5Na^+$	$C_{18}H_{34}O_9Na^+$	$C_{26}H_{52}O_{10}Na^+$	$C_{31}H_{60}O_{14}Na^+$	$C_{36}H_{68}O_{18}Na^+$
Produits possibles	$[DP1+Na^+]$	$[DP2+Na^+]$	$[2*DP1+Na^+]$	$[DP1+DP2+Na^+]$	$[2*DP2+Na^+]$

IR :  $\nu_{\max}$  (film)/ $cm^{-1}$  : 3394 (F, O-H), 3014 (f, C-H), 2927, 2857 (F, C-H), 1467 (f,  $CH_2$ ), 1378 (f,  $CH_3$ ), 1216 (m, C-O), 1044 (F, C-OH)

**3** : Polyxylosides de décyle : X10 DP=1,1

Température de fusion du mélange : 82°C

## Spectrométrie de masse

Masse	313	445	603
Formules brutes	$C_{15}H_{30}O_5Na^+$	$C_{20}H_{38}O_9Na^+$	$C_{30}H_{60}O_{10}Na^+$
Produits possibles	$[DP1+Na^+]$	$[DP2+Na^+]$	$[2*DP1+Na^+]$

IR :  $\nu_{max}$  (film)/ $cm^{-1}$  : 3375 (F, O-H), 2920, 2853 (F, C-H), 1468 (m,  $CH_2$ ), 1378 (m,  $CH_3$ ), 1245 (f, C-O), 1145, 1114 (f, C-OH), 1043 (F, C-OH)

**4** : Polyxylosides de dodécyle : X12 DP=1,2

Température de fusion du mélange : 88°C

## Spectrométrie de masse

Masse	341	473	659
Formules brutes	$C_{17}H_{34}O_5Na^+$	$C_{22}H_{42}O_9Na^+$	$C_{34}H_{68}O_{10}Na^+$
Produits possibles	$[DP1+Na^+]$	$[DP2+Na^+]$	$[2*DP1+Na^+]$

IR :  $\nu_{max}$  (film)/ $cm^{-1}$  : 3385 (F, O-H), 2919, 2852 (F, C-H), 1469 (m,  $CH_2$ ), 1375 (m,  $CH_3$ ), 1247 (f, C-O), 1145, 1113 (m, C-OH), 1045 (F, C-OH)

**5** : Polyxylosides de dodécyle/tétradécyle : X12/14 DP=1,3

Température de fusion du mélange : 78°C

## Spectrométrie de masse

Masse	341	369	473
Formules brutes	$C_{17}H_{34}O_5Na^+$	$C_{19}H_{38}O_5Na^+$	$C_{22}H_{42}O_9Na^+$
Produits possibles	$[DP1 (C12)+Na^+]$	$[DP1 (C14)+Na^+]$	$[DP2 (C12)+Na^+]$

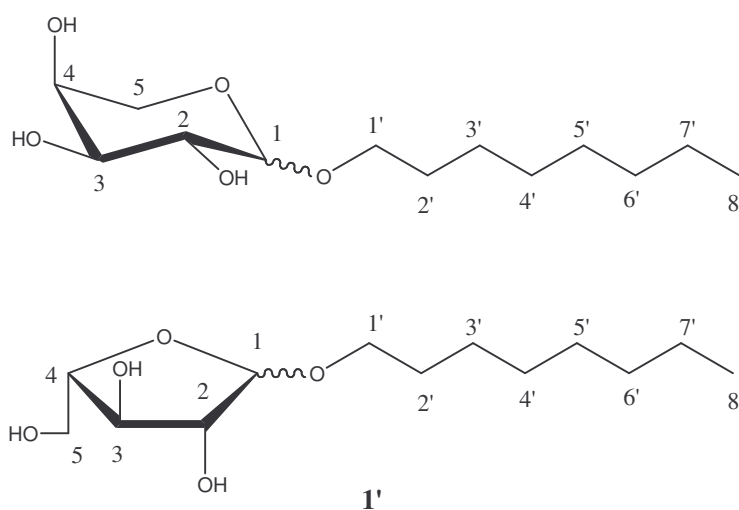
Masse	659	687
Formules brutes	$C_{34}H_{68}O_{10}Na^+$	$C_{36}H_{72}O_{10}Na^+$
Produits possibles	$[2*DP1 (C12)+Na^+]$	$[DP1 (C12)+DP1 (C14)+Na^+]$

IR :  $\nu_{max}$  (film)/ $cm^{-1}$  : 3381 (F, O-H), 2923, 2853 (F, C-H), 1467 (m,  $CH_2$ ), 1378 (m,  $CH_3$ ), 1246 (f, C-O), 1151 (m, C-OH), 1045 (F, C-OH)

**Les monopentosides d'alkyle**

Les spectres RMN des mélanges de monopentosides d'alkyle ont été simplifiés. Seuls les déplacements caractéristiques des protons et carbones anomériques sont décrits car l'intégration des autres protons n'a pas de réelle signification sur des mélanges. Par ailleurs, la somme des intégrations des protons anomériques est fixée comme étant égale à 1.



**1'** : Monoarabinosides d'octyle : A8 DP=1,0<sup>11)</sup>

Température de fusion du mélange : 74°C

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) : 4,66 (d, 0,07H,  $\alpha$ -L-pyranoside,  $J = 7,1$  Hz) ; 5,26 (d, 0,17,  $\beta$ -L-furanoside,  $J = 4,4$  Hz) ; 5,29 (d, 0,26H,  $\beta$ -L-pyranoside,  $J = 3,0$  Hz) ; 5,49 (s, 0,50H,  $\alpha$ -L-furanoside)

Le pourcentage de chacun des isomères, déterminé par RMN est :

- $\alpha$ -L-arabinofuranoside d'octyle = 50%
- $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle = 26%
- $\alpha$ -L-arabinopyranoside d'octyle = 7%
- $\beta$ -L-arabinofuranoside d'octyle = 17%

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 125,8 MHz)  $\delta$  (ppm) : 101,1 ( $\beta$ -L-pyranoside) ; 103,0 ( $\beta$ -L-furanoside) ; 105,3 ( $\alpha$ -L-pyranoside); 109,7 ( $\alpha$ -L-furanoside)

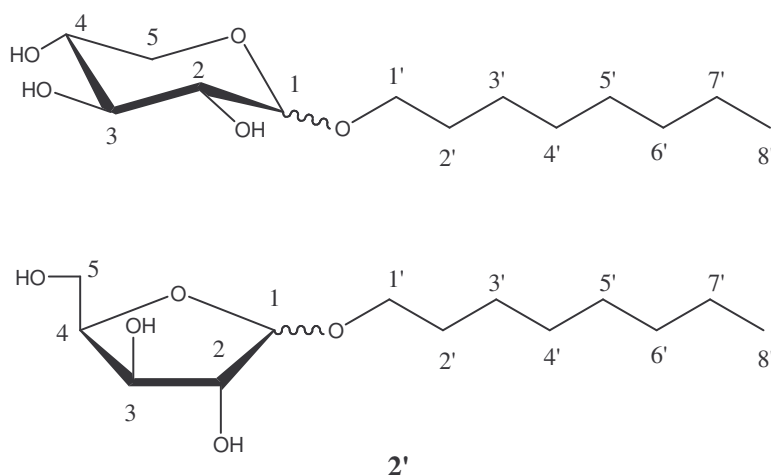
IR :  $\nu_{\text{max}}$  (film)/ $\text{cm}^{-1}$  : 3285 (F, O-H), 2956, 2924, 2853 (F, C-H), 1462 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1376, 1353, 1325, 1312 (f,  $\text{CH}_3$ ), 1259 (f, C-O), 1135, 1096, 1026, 998 (F, C-OH)

$m/z$  calculée pour  $[\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5 + \text{Na}^+]$ , 285,1678, trouvée 285,1679

Analyse élémentaire ( $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5$ ) :    Calculé C = 59,52 % ; H = 9,99 %  
     Trouvé C = 59,42 % ; H = 10,08 %

CPG : programme de température : 200-300°C : 5°C/min ; 300°C : 15 min

- Pertriméthylsilyl- $\alpha$ -L-arabinofuranoside d'octyle (tr = 6,33 min) = 46,5%
- Pertriméthylsilyl- $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (tr = 6,47 min) = 27,1%
- Pertriméthylsilyl- $\alpha$ -L-arabinopyranoside d'octyle (tr = 6,61 min) = 14,0%
- Pertriméthylsilyl- $\beta$ -L-arabinofuranoside d'octyle (tr = 6,78 min) = 12,4%

**2' : Monoxylosides d'octyle : X8 DP=1,0<sup>12)</sup>**

Température de fusion du mélange : 68°C

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 250 MHz) δ (ppm) : 4,21 (d, 0,45H, β-D-pyranoside, J = 7,3 Hz) ; 4,69 (d, 0,36H, α-D-pyranoside, J = 3,6 Hz) ; 4,70 (s, 0,10H, β-D-furanoside) ; 4,96 (d, 0,09H, α-D-furanoside, J = 4,4 Hz)

Le pourcentage de chacun des isomères, déterminé par RMN est :

- α-D-xylofuranoside d'octyle = 9%
- β-D-xylofuranoside d'octyle = 10%
- α-D-xylopyranoside d'octyle = 36%
- β-D-xylopyranoside d'octyle = 45%

RMN <sup>13</sup>C (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 62,9 MHz) δ (ppm) : 99,5 (α-D-pyranoside) ; 101,4 (α-D-furanoside) ; 104,1 (β-D-pyranoside) ; 108,5 (β-D-furanoside)

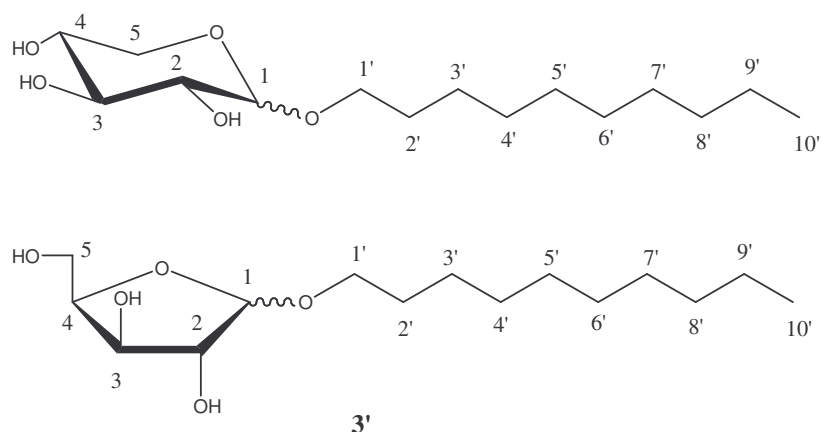
IR : ν<sub>max</sub> (film)/cm<sup>-1</sup> : 3381 (F, O-H), 2925, 2855 (F, C-H), 1467 (m, CH<sub>2</sub>), 1419 (f, CH<sub>2</sub>), 1378 (m, CH<sub>3</sub>), 1241, 1216, 1201 (f, C-O), 1045 (F, C-OH)

m/z calculée pour [C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> + Na<sup>+</sup>], 285,1678, trouvée 285,1684

Analyse élémentaire(C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>) :    Calculé C = 59,52 % ; H = 9,99 %  
     Trouvé C = 58,82 % ; H = 10,18 %

CPG : programme de température : 200-300°C : 5°C/min ; 300°C : 15 min ou 50-300°C : 10°C/min ; 300°C : 15 min

- Pertriméthylsilyl-α-D-xylofuranoside d'octyle (tr = 6,33 ou 19,18 min) = 8,0%
- Pertriméthylsilyl-β-D-xylofuranoside d'octyle (tr = 6,47 ou 19,34 min) = 11,5%
- Pertriméthylsilyl-α-D-xylopyranoside d'octyle (tr = 6,61 ou 19,98 min) = 40,0%
- Pertriméthylsilyl-β-D-xylopyranoside d'octyle (tr = 6,78 ou 20,68 min) = 40,5%

**3'** : Monoxylosides de décyle : X10 DP=1,0

Température de fusion du mélange : 64-67°C

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) : 4,21 (d, 0,30,  $\beta$ -D-pyranoside,  $J = 7,4$  Hz) ; 4,69 (d, 0,46H,  $\alpha$ -D-pyranoside,  $J = 3,7$  Hz) ; 4,85 (s, 0,13H,  $\beta$ -D-furanoside) ; 4,96 (d, 0,11H,  $\alpha$ -D-furanoside,  $J = 4,4$  Hz)

Le pourcentage de chacun des isomères, déterminé par RMN est :

- $\alpha$ -D-xylofuranoside de décyle = 11%
- $\beta$ -D-xylofuranoside de décyle = 13%
- $\alpha$ -D-xylopyranoside de décyle = 46%
- $\beta$ -D-xylopyranoside de décyle = 30%

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 125,8 MHz)  $\delta$  (ppm) : 99,4 ( $\alpha$ -D-pyranoside) ; 101,3 ( $\alpha$ -D-furanoside) ; 103,9 ( $\beta$ -D-pyranoside) ; 108,4 ( $\beta$ -D-furanoside)

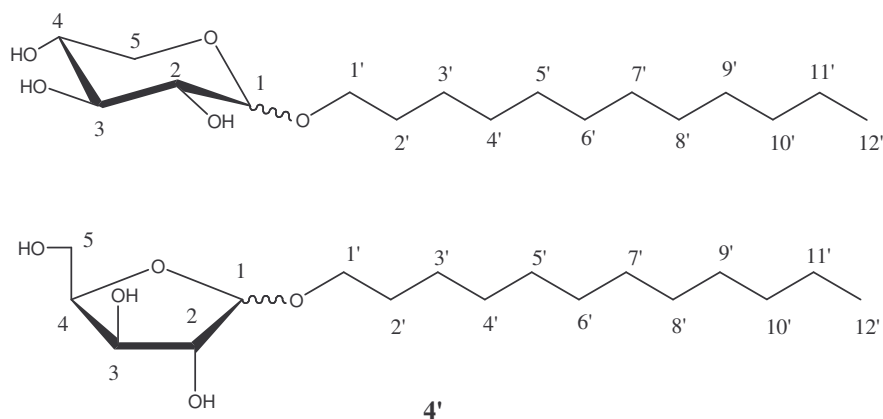
IR :  $\nu_{\text{max}}$  (film)/ $\text{cm}^{-1}$  : 3378 (F, O-H), 2919, 2852 (F, C-H), 1469 (f,  $\text{CH}_2$ ), 1377 (f,  $\text{CH}_3$ ), 1245 (f, C-O), 1144, 1114 (f, C-OH), 1044 (F, C-OH)

$m/z$  calculée pour  $[\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_5 + \text{Na}^+]$ , 313,1991, trouvée 313,1980

Analyse élémentaire ( $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_5$ ) :    Calculé C = 62,04 % ; H = 10,41 %  
   Trouvé C = 60,02 % ; H = 10,55 %

CPG : programme de température : 50°C : 5min ; 50-300°C : 10°C/min ; 300°C : 15 min

- Pertriméthylsilyl- $\alpha$ -D-xylofuranoside de décyle (tr = 20,74 min) = 6,7 %
- Pertriméthylsilyl- $\beta$ -D-xylofuranoside de décyle (tr = 20,89 min) = 7,4%
- Pertriméthylsilyl- $\alpha$ -D-xylopyranoside de décyle (tr = 21,55 min) = 49,2%
- Pertriméthylsilyl- $\beta$ -D-xylopyranoside de décyle (tr = 22,17 min) = 36,7%

**4'** : Monoxylosides de dodécyle : X12 DP=1,0

Température de fusion du mélange : 78-82°C

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 4,24 (d, 0,48H,  $\beta$ -D-pyranoside,  $J = 6,9$  Hz) ; 4,69 (d, 0,45H,  $\alpha$ -D-pyranoside,  $J = 3,3$  Hz) ; 4,86 (s, 0,04H,  $\beta$ -D-furanoside) ; 4,97 (d, 0,03H,  $\alpha$ -D-furanoside,  $J = 4,4$  Hz)

Le pourcentage de chacun des isomères, déterminé par RMN est :

- $\alpha$ -D-xylofuranoside de dodécyle = 3%
- $\beta$ -D-xylofuranoside de dodécyle = 4%
- $\alpha$ -D-xylopyranoside de dodécyle = 45%
- $\beta$ -D-xylopyranoside de dodécyle = 48%

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 100,0 ( $\alpha$ -D-pyranoside) ; 102,0 ( $\alpha$ -D-furanoside) ; 104,5 ( $\beta$ -D-pyranoside) ; 109,1 ( $\beta$ -D-furanoside)

IR :  $\nu_{\text{max}}$  (film)/ $\text{cm}^{-1}$  : 3381 (F, O-H), 2917, 2851 (F, C-H), 1471 (f,  $\text{CH}_2$ ), 1377 (f,  $\text{CH}_3$ ), 1245 (f, C-O), 1144, 1114 (m, C-OH), 1046 (F, C-OH)

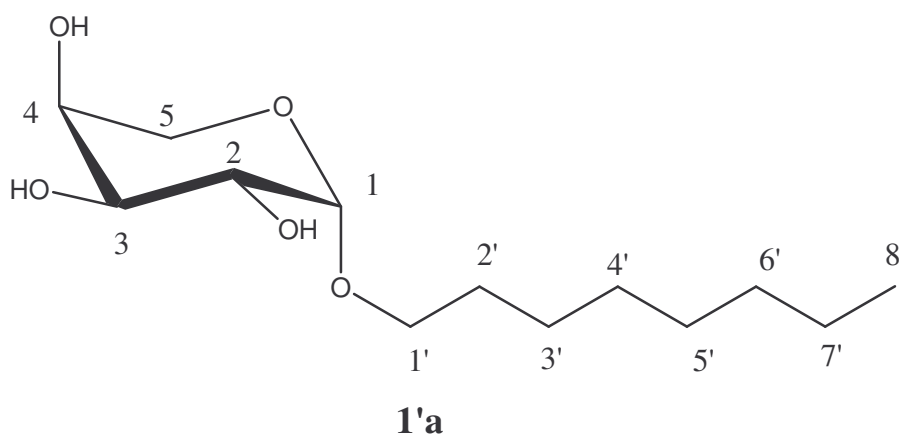
$m/z$  calculée pour  $[\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_5 + \text{Na}^+]$ , 341,2304, trouvée 341,2293

Analyse élémentaire ( $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_5$ ) :    Calculé C = 64,12 % ; H = 10,76 %  
   Trouvé C = 63,88 % ; H = 10,87 %

CPG : programme de température : 50°C : 5 min ; 50-300°C : 10°C/min ; 300°C : 15 min

- Pertriméthylsilyl- $\alpha$ -D-xylofuranoside de dodécyle (tr = 22,23 min) = 3,9 %
- Pertriméthylsilyl- $\beta$ -D-xylofuranoside de dodécyle (tr = 22,38 min) = 4,2%
- Pertriméthylsilyl- $\alpha$ -D-xylopyranoside de dodécyle (tr = 23,05 min) = 52,1%
- Pertriméthylsilyl- $\beta$ -D-xylopyranoside de dodécyle (tr = 23,61 min) = 39,8%

## Les formes pures des monoarabinosides d'octyle

**1'a** :  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle<sup>2)</sup>

Pf = 122,2°C

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,82 (t, 3H, H8', J = 6,6 Hz) ; 1,1-1,4 (m, 10H, H3'-H7') ; 1,5-1,7 (m, 2H, H2') ; 3,52 (dt, 1H, H1'a,  $J_{\text{H1'a-H1'b}} = 9,6$  Hz,  $J_{\text{H1'a-H2'}} = 6,5$  Hz) ; 3,85 (dt, 1H, H1'b,  $J_{\text{H1'b-H1'a}} = 9,6$  Hz,  $J_{\text{H1'b-H2'}} = 6,9$  Hz) ; 4,05 (dd, 1H, H5a,  $J_{\text{H5a-H5b}} = 12,0$  Hz,  $J_{\text{H5a-H4}} = 2,5$  Hz) ; 4,13 (dd, 1H, H5b,  $J_{\text{H5b-H5a}} = 12,0$  Hz,  $J_{\text{H5b-H4}} = 1,7$  Hz) ; 4,39 (s, 1H, H4) ; 4,50 (dd, 1H, H3,  $J_{\text{H3-H2}} = 9,0$  Hz) ; 4,60 (m, 1H, H2) ; 5,29 (d, 1H, H1,  $J_{\text{H1-H2}} = 3,4$  Hz) ; 6,33 (m, 2H, OH) ; 6,65 (s, 1H, OH).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,3 (C8') ; 23,0 ; 26,6 ; 29,6 ; 29,8 ; 30,2 ; 32,1 (C2'-C7') ; 64,2 (C5) ; 68,5 (C1') ; 70,3 (C4) ; 70,7 (C2) ; 71,1 (C3) ; 101,1 (C1)

m/z calculée pour  $[\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5 + \text{H}^+]$ , 263,1858, trouvée 263,1866

Analyse élémentaire ( $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5$ ) :    Calculé C = 59,52 % ; H = 9,99 %  
   Trouvé C = 59,76 % ; H = 10,10 %

CPG : programme de température : 200-300°C : 5°C/min ; 300°C : 15 min

Pertriméthylsilyl- $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle tr = 6,47 min

## HPLC

Colonne analytique apolaire greffée octadécyle

Eluant méthanol/eau : 57/43 v/v

Débit = 1 ml.min<sup>-1</sup>

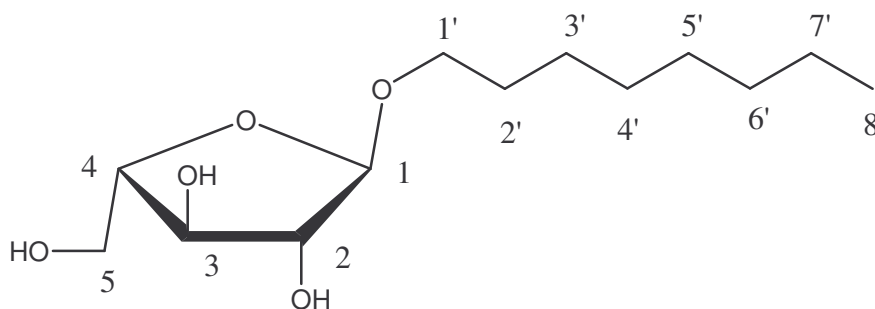
$\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle tr = 20 min

## Spectrométrie de masse

Masse	285	547
Formules brutes	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Na}^+$	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{Na}^+$
Produits possibles	$[\text{1'a} + \text{Na}^+]$	$[2*1'a + \text{Na}^+]$

## MS/MS du 547

Masse	285
Formules brutes	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Na}^+$
Produits possibles	$[\text{1'a} + \text{Na}^+]$

**1'b** :  $\alpha$ -L-arabinofuranoside d'octyle<sup>13)</sup>**1'b**

Pf = 60,6°C

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,81 (t, 3H, H8', J = 5,7 Hz) ; 1,1-1,4 (m, 10H, H3'-H7') ; 1,5-1,7 (m, 2H, H2') ; 3,52 (dt, 1H, H1'a,  $J_{\text{H1'a-H1'b}} = 9,5$  Hz,  $J_{\text{H1'a-H2'}} = 6,6$  Hz) ; 3,93 (dt, 1H, H1'b,  $J_{\text{H1'b-H1'a}} = 9,4$  Hz,  $J_{\text{H1'b-H2'}} = 6,7$  Hz) ; 4,25 (d, 1H, H5a,  $J_{\text{H5a-H5b}} = 10,8$  Hz) ; 4,39 (d, 1H, H5b,  $J_{\text{H5a-H5b}} = 11,8$  Hz) ; 4,70 (m, 1H, H4) ; 4,85 (m, 2H, H2 et H3) 5,51 (d, 1H, H1,  $J_{\text{H1-H2}} = 1,66$  Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,4 (C8') ; 23,0 ; 26,6 ; 29,6 ; 29,8 ; 30,3 ; 32,1 (C2'-C7') ; 63,0 (C5) ; 68,3 (C1') ; 78,8 (C3) ; 84,0 (C2) ; 85,5 (C4) ; 109,7 (C1)

valeur calculée pour  $[\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5 + \text{H}^+]$ , 263,1858, trouvée 263,1860

Analyse élémentaire ( $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5$ ) :    Calculé C = 59,52 % ; H = 9,99 %  
   Trouvé C = 59,60 % ; H = 10,03 %

CPG : programme de température : 200-300°C : 5°C/min ; 300°C : 15 min

Pertriméthylsilyl- $\alpha$ -L-arabinofuranoside d'octyle tr = 6,33 min

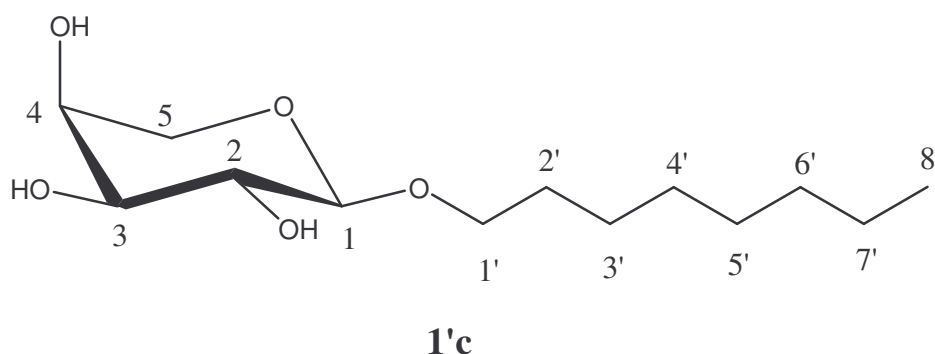
HPLC

Colonne analytique apolaire greffée octadécyle

Eluant méthanol/eau : 57/43 v/v

Débit = 1 ml.min<sup>-1</sup>

$\alpha$ -L-arabinofuranoside d'octyle tr = 21 min

**1'**c** :  $\alpha$ -L-arabinopyranoside d'octyle<sup>14)</sup>**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,81 (t, 3H,  $\text{H8}'$ ,  $J = 7,2$  Hz) ; 1,0-1,3 (m, 8H,  $\text{H4}'$ - $\text{H7}'$ ) ; 1,3-1,4 (m, 2H,  $\text{H3}'$ ) ; 1,5-1,7 (m, 2H,  $\text{H2}'$ ) ; 3,65 (dt, 1H,  $\text{H1}'\text{a}$ ,  $J_{\text{H1}'\text{a}-\text{H1}'\text{b}} = 9,6$  Hz,  $J_{\text{H1}'\text{a}-\text{H2}'} = 6,6$  Hz) ; 3,77 (dd, 1H,  $\text{H5a}$ ,  $J_{\text{H5a}-\text{H5b}} = 12,8$  Hz,  $J_{\text{H5a}-\text{H4}} = 2,3$  Hz) ; 4,07 (dt, 1H,  $\text{H1}'\text{b}$ ,  $J_{\text{H1}'\text{b}-\text{H1}'\text{a}} = 9,6$  Hz,  $J_{\text{H1}'\text{b}-\text{H2}'} = 6,6$  Hz) ; 4,16 (dd, 1H,  $\text{H3}$ ,  $J_{\text{H3}-\text{H2}} = 8,8$  Hz,  $J_{\text{H3}-\text{H4}} = 3,3$  Hz) ; 4,2-4,4 (m, 2H,  $\text{H4}$  et  $\text{H5b}$ ) ; 4,43 (dd, 1H,  $\text{H2}$ ,  $J_{\text{H2}-\text{H3}} = 8,5$  Hz,  $J_{\text{H2}-\text{H1}} = 7,4$  Hz) ; 4,66 (d, 1H,  $\text{H1}$ ,  $J_{\text{H1}-\text{H2}} = 7,4$  Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 125,8 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,3 ( $\text{C8}'$ ) ; 22,9 ; 26,5 ; 29,5 ; 29,7 ; 30,4 ; 32,0 ( $\text{C2}'$ - $\text{C7}'$ ) ; 67,0 ( $\text{C5}$ ) ; 69,5 ( $\text{C4}$ ) ; 69,6 ( $\text{C1}'$ ) ; 72,5 ( $\text{C2}$ ) ; 74,7 ( $\text{C3}$ ) ; 105,2 ( $\text{C1}$ )

$m/z$  calculée pour  $[\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5 + \text{Na}^+]$ , 285,1678, trouvée 285,1677

Analyse élémentaire ( $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5$ ) :    Calculé C = 59,52 % ; H = 9,99 %  
   Trouvé C = 59,79 % ; H = 10,09 %

CPG : programme de température : 200-300°C : 5°C/min ; 300°C : 15 min  
 Pertriméthylsilyl- $\alpha$ -L-arabinopyranoside d'octyle  $t_r = 6,61$  min

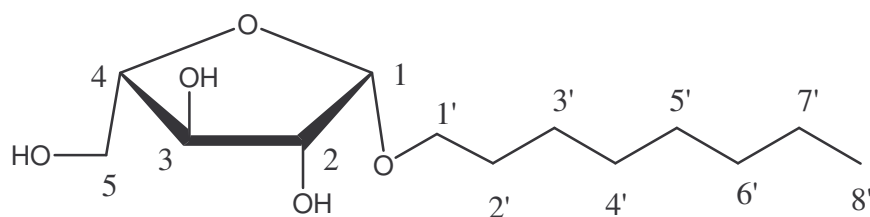
**HPLC**

Colonne analytique apolaire greffée octadécyle

Eluant méthanol/eau : 57/43 v/v

Débit = 1 ml.min<sup>-1</sup>

$\alpha$ -L-arabinopyranoside d'octyle  $t_r = 24$  min

**1'd** :  $\beta$ -L-arabinofuranoside d'octyle<sup>15)</sup>**1'd**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,81 (t, 3H,  $\text{H}_{8'}$ ,  $J = 7,2$  Hz) ; 1,1-1,4 (m, 10H,  $\text{H}_{3'}$ - $\text{H}_{7'}$ ) ; 1,58 (m, 2H,  $\text{H}_{2'}$ ) ; 3,52 (dt, 1H,  $\text{H}_{1'a}$ ,  $J_{\text{H}_{1'a}-\text{H}_{1'b}} = 9,6$  Hz,  $J_{\text{H}_{1'a}-\text{H}_{2'}} = 6,6$  Hz) ; 3,96 (dt, 1H,  $\text{H}_{1'b}$ ,  $J_{\text{H}_{1'b}-\text{H}_{1'a}} = 9,5$  Hz,  $J_{\text{H}_{1'b}-\text{H}_{2'}} = 7,0$  Hz) ; 4,20 (dd, 1H,  $\text{H}_{5a}$ ,  $J_{\text{H}_{5a}-\text{H}_{5b}} = 11,0$  Hz,  $J_{\text{H}_{5a}-\text{H}_4} = 6,4$  Hz) ; 4,27 (dd, 1H,  $\text{H}_{5b}$ ,  $J_{\text{H}_{5a}-\text{H}_{5b}} = 11,4$  Hz,  $J_{\text{H}_{5b}-\text{H}_4} = 4,0$  Hz) ; 4,55 (ddd, 1H,  $\text{H}_4$ ,  $J_{\text{H}_4-\text{H}_{5b}} = 4,4$  Hz,  $J_{\text{H}_4-\text{H}_{5a}} = 6,3$  Hz,  $J_{\text{H}_4-\text{H}_3} = 6,3$  Hz) ; 4,66 (dd, 1H,  $\text{H}_2$ ,  $J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 7,0$  Hz ;  $J_{\text{H}_2-\text{H}_1} = 4,8$  Hz) ; 4,81 (dd, 1H,  $\text{H}_3$ ,  $J_{\text{H}_3-\text{H}_2} = 7,0$  Hz ;  $J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 7,0$ ) ; 5,27 (d, 1H,  $\text{H}_1$ ,  $J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 4,4$  Hz).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 125,8 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,3 ( $\text{C}_{8'}$ ) ; 23,0 ; 26,6 ; 29,6 ; 29,7 ; 30,3 ; 32,1 ( $\text{C}_{2'}$ - $\text{C}_{7'}$ ) ; 65,4 ( $\text{C}_5$ ) ; 68,5 ( $\text{C}_{1'}$ ) ; 77,0 ( $\text{C}_3$ ) ; 79,7 ( $\text{C}_2$ ) ; 85,0 ( $\text{C}_4$ ) ; 103,0 ( $\text{C}_1$ )

$m/z$  calculée pour  $[\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5 + \text{Na}^+]$ , 285,1678, trouvée 285,1682

Analyse élémentaire ( $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5$ ) :    Calculé C = 59,52 % ; H = 9,99 %  
   Trouvé C = 59,51 % ; H = 10,17 %

CPG : programme de température : 200-300°C : 5°C/min ; 300°C : 15 min  
 Pertriméthylsilyl- $\beta$ -L-arabinofuranoside d'octyle  $t_r$  = 6,78 min

**HPLC**

Colonne analytique apolaire greffée octadécyle

Eluant méthanol/eau : 57/43 v/v

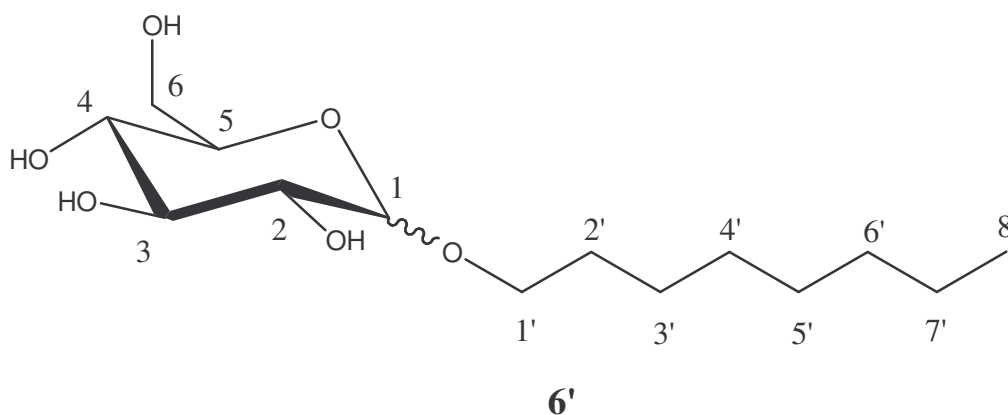
Débit = 1  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$

$\beta$ -L-arabinofuranoside d'octyle  $t_r$  = 16,8 min



**6' :  $\alpha/\beta$ -D-glucopyranoside d'octyle<sup>40)</sup>**

Les analyses ont été effectuées sur le mélange. Les  $\alpha/\beta$ -D-glucopyranoside d'octyle seront numérotés **6'** par analogie avec les monopentosides d'alkyle.



Température de fusion du mélange : 90°C

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) : 4,28 (d, 0,3H,  $\text{H1}\beta$ ,  $J=7,9$  Hz), 5,30 (d, 0,7H,  $\text{H1}\alpha$ ,  $J=3,7$  Hz)

Le pourcentage de chacun des isomères déterminé par RMN est :

- $\beta$ -D-glucopyranoside d'octyle = 70%
- $\alpha$ -D-glucopyranoside d'octyle = 30%

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 125,8 MHz)  $\delta$  (ppm) : 100,4 ( $\text{C1}\beta$ ) ; 104,8 ( $\text{C1}\alpha$ )

$m/z$  calculée pour  $[\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_6 + \text{Na}^+]$ , 315,1784, trouvée 315,1776

Analyse élémentaire ( $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_6$ ) :    Calculé C = 57,51 % ; H = 9,65 %  
   Trouvé C = 57,53 % ; H = 9,75 %

CPG : programme de température : 200-300°C : 5°C/min ; 300°C : 15 min

- Pertriméthylsilyl- $\alpha$ -D-glucopyranoside d'octyle (tr = 9,55 min) = 70,0%
- Pertriméthylsilyl- $\beta$ -D-glucopyranoside d'octyle (tr = 10,51 min) = 30,0%

## ESTERIFICATION DES POLYGLYCOSIDE D'ALKYLE PAR L'ANHYDRIDE SUCCINIQUE

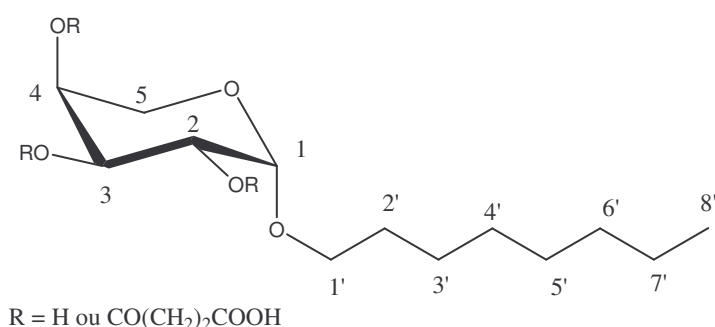
### Estérification du $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle par l'anhydride succinique

L'intégration des spectres  $^1\text{H}$  RMN est calibrée sur les trois protons du carbone C8'.

L'interprétation des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  étant complexe, nous avons seulement déterminé des zones de déplacement chimique correspondant à une partie des molécules.

#### Recherche de conditions réactionnelles

##### Entrée 1 : synthèse dans le *n*-hexane à reflux



Une solution de  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (0,316 g, 1,21 mmol) et d'anhydride succinique (0,137 g, 1,37 mmol, 1,1 éq.) dans le *n*-hexane (25 ml) est agitée à 70°C sous argon pendant 48h. La solution est filtrée sur Büchner et le mélange se présente sous la forme d'un précipité blanc collant.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,85 (m, 3H, H8') ; 1,1-1,4 (m, 10H, H3'-H7') ; 1,5-1,7 (m, 2H, H2') ; 2,88 (m, 4H, O-CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -COOH, produits) ; 3,4-4,9 (plusieurs m, 5,9H, O-CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ , H $_{\text{sucres}}$ , réactif et produits) ; 5,28 (s, 0,6H, H1, réactif) ; 5,4-6,0 (m, 1,4H, H $_{\text{sucres}}$ , produits)

$$\text{DS}_{\text{RMN}} = 1,01$$

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,5 (C8') ; 23,1 ; 26,6-26,7-26,7 ; 29,7-32,2 (11 pics, C2'-C7', O-CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -COOH) ; 64,3 (C5, réactif) ; 67,7-69,0 (5 pics, C5 et C1', réactif et produits) ; 70,4-71,2 (5 pics, C $_{\text{sucres}}$ , réactif et produits) ; 73,4-75,0-79,9 (C $_{\text{sucres}}$ , produits) ; 97,8 (C1, produit) ; 101,1 (C1, réactif) ; 172,9-173,2-173,3 (CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -COOCH, produits) ; 174,9-175,1 (CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -COOH, produits)

#### Spectrométrie de masse

Masse	285	385	485	585
Formules brutes	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Na}^+$	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Na}^+$	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{Na}^+$	$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{Na}^+$
Produits possibles	[1'a+Na $^+$ ]	[Mono+Na $^+$ ]	[Di+Na $^+$ ]	[Tri+Na $^+$ ]

**Entrée 2 : synthèse dans la pyridine en présence du catalyseur DMAP**

Une solution de  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (0,261 g, 1,00 mmol), d'anhydride succinique (0,112 g, 1,12 mmol, 1,1 éq.) et de DMAP (0,010 g, 0,082 mmol, 0,082 éq.) dans la pyridine (30 ml) est agitée à température ambiante sous argon pendant 4 jours. La solution est concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,82 (t, 3H, H8', J = 6,3 Hz) ; 1,1-1,4 (m, 10H, H3'-H7') ; 1,5-1,7 (m, 2H, H2') ; 2,72 (s, 0,5H, CH<sub>3</sub>, DMAP) ; 2,7-2,9 (m, 3,4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, produits) ; 2,98 (s, 0,7H, HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, acide succinique) ; 3,4-4,2 (plusieurs m, 3,6H, H1', H5, réactif et produits) ; 4,3-4,9 (plusieurs m, 2,6H, H<sub>sucres</sub>, réactif et produits) ; 5,29 (d, 0,5H, H1 J=3,3 Hz, réactif) ; 5,4-5,9 (plusieurs m, 1,2H, H<sub>sucres</sub>, produits)

DS<sub>RMN</sub> = 0,86

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,6 (C8') ; 23,3 ; 26,8-26,9 ; 29,9-32,4 (6 pics, C2'-C7', O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) ; 39,4 ; 61,8-64,3 (C5, réactif) ; 67,9-69,2 (14 pics, C5 et C1', réactif et produits) ; 70,5-75,0 (6 pics, C<sub>sucres</sub>, réactif et produits) ; 97,9 (C1, produit) ; 101,2 (C1, réactif) ; 107,4 (C1, produit) ; 173,2-173,4-173,6 (CH<sub>2</sub>-COOCH, produits) ; 175,3-175,9 (CH<sub>2</sub>-COOH, produits)

**Spectrométrie de masse**

Masse	385	447	485	547	585
Formules brutes	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Na}^+$	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{Na}^+$	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{ND}_5\text{H}^+$ ou $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{Na}^+$	$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{Na}^+$
Produits possibles	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+P+H <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]	[Di+P+H <sup>+</sup> ] ou [2*(1'a)+Na <sup>+</sup> ]	[Tri+Na <sup>+</sup> ]

La pyridine-d<sub>5</sub> provient de la RMN

**Entrée 3 : synthèse sans solvant à 130°C**

Le  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (0,320 g, 1,22 mmol) et l'anhydride succinique (0,110 g, 1,10 mmol, 0,9 éq.) sont agités à 130°C sous argon pendant 24h.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,85 (s, 3H, H8') ; 1,21 (m, 9,9H, H3'-H7') ; 1,6 (m, 2H, H2') ; 2,86 (1s, 4,4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, produits) ; 2,96 (s, 0,9H, HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, acide succinique) ; 3,13 (s, 0,05H, OC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO, anhydride succinique) ; 3,4-4,1 (plusieurs m, 3,8H, H1', H5, H<sub>sucres</sub>, réactif et produits) ; 4,53 (m, 1,4H, H<sub>sucres</sub>, réactif) ; 5,26 (s, 0,4H, H1, réactif) ; 5,4-5,7 (m, 2,0H, H<sub>sucres</sub>, produits)

$$\text{DS}_{\text{RMN}} = 1,16$$

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,5 (C8') ; 23,1 ; 26,7 ; 29,8-32,3 (5 pics, C2'-C7', O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) ; 61,1-65,9 (6 pics, C1' et C5, produits et réactifs) ; 67,7-73,6 (11 pics, C1' et C<sub>sucres</sub>, produits et réactifs) ; 79,9 (C<sub>sucres</sub>, produit) ; 97,4-97,7-100,8 (C1, produits) ; 101,1 (C1, réactif) ; 172,7-173,0-173,2-173,3 (CH<sub>2</sub>-COOCH, produits) ; 174,9-175,5 (4 pics, CH<sub>2</sub>-COOH, produits et acide succinique)

**Spectrométrie de masse**

Masse	253	285	385	447	485
Formules brutes	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}^+$	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Na}^+$	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Na}^+$	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{Na}^+$
Produits possibles	[OS+Na <sup>+</sup> ]	[1'a+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+P+H <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]

Masse	547	559	647	659
Formules brutes	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{ND}_5\text{H}^+$ ou $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{Na}^+$	$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{ND}_5\text{H}^+$ ou $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_{13}\text{Na}^+$	$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_{11}\text{ND}_5\text{H}^+$
Produits possibles	[Di+P+H <sup>+</sup> ] ou [2*(1'a)+Na <sup>+</sup> ]	[OS(1'a)S <sub>1</sub> +P+H <sup>+</sup> ]	[Tri+P+H <sup>+</sup> ] ou [1'a+Mono+Na <sup>+</sup> ]	[OS(1'a)S <sub>2</sub> +P+H <sup>+</sup> ]

Masse	691	791	891	991
Formules brutes	$\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_{12}\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{39}\text{H}_{58}\text{O}_{15}\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{O}_{18}\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{47}\text{H}_{66}\text{O}_{21}\text{ND}_5\text{H}^+$
Produits possibles	[(1'a) <sub>2</sub> S <sub>1</sub> +P+H <sup>+</sup> ]	[(1'a) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> +P+H <sup>+</sup> ]	[(1'a) <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +P+H <sup>+</sup> ]	[(1'a) <sub>2</sub> S <sub>4</sub> +P+H <sup>+</sup> ]

**MS/MS sur le 447**

Masse	1135	1235	Masse	447	85
Formules brutes	$\text{C}_{56}\text{H}_{86}\text{O}_{22}\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{O}_{25}\text{ND}_5\text{H}^+$	Formules brutes	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_5\text{D}_5\text{NH}^+$
Produits possibles	[(1'a) <sub>3</sub> S <sub>3</sub> +P+H <sup>+</sup> ]	[(1'a) <sub>3</sub> S <sub>4</sub> +P+H <sup>+</sup> ]	Produits possibles	[Mono+P+H <sup>+</sup> ]	[P+H <sup>+</sup> ]

## Etude de la réaction par RMN

Le  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (1éq.) et l'anhydride succinique (x éq.) sont agités à 130°C sous argon pendant 24h.

### Entrée 4 : 2,1éq. d'anhydride succinique

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,82 (s, 3H,  $\text{H}_8'$ ) ; 1,18 (s, 9,6H,  $\text{H}_3'-\text{H}_7'$ ) ; 1,57 (s, 2H,  $\text{H}_2'$ ) ; 2,89 (m, 6,2H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , produits) ; 2,98 (s, 0,7H,  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , acide succinique) ; 3,4-4,1 (plusieurs m, 3,4H,  $\text{H}_1'$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , réactif et produits) ; 4,60 (m, 0,7H,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , réactif) ; 5,28 (d, 0,3H,  $\text{H}_1$ ,  $J=3,3$  Hz, réactif) ; 5,4-6,0 (m, 2,5H,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , produits)

$$\text{DS}_{\text{RMN}} = 1,77$$

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,4 ( $\text{C}_8'$ ) ; 23,0 ; 26,5 ; 29,5-32,2 (10 pics,  $\text{C}_2'-\text{C}_7'$ ,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) ; 60,8-65,9 (7 pics,  $\text{C}_1'$  et  $\text{C}_5$ , produits et réactifs) ; 67,7-73,6 (14 pics,  $\text{C}_1'$  et  $\text{C}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs) ; 97,2-100,9 (6 pics,  $\text{C}_1$ , produits) ; 172,4-173,2 (7 pics,  $\text{CH}_2-\text{COOCH}$ , produits) ; 174,8-175,4 (6 pics,  $\text{CH}_2-\text{COOH}$ , produits et acide succinique)

### Spectrométrie de masse

Masse	253	385	447	485	547
Formules brutes	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}^+$	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Na}^+$	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{Na}^+$	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{ND}_5\text{H}^+$ ou $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{Na}^+$
Produits possibles	$[\text{OS}+\text{Na}^+]$	$[\text{Mono}+\text{Na}^+]$	$[\text{Mono}+\text{P}+\text{H}^+]$	$[\text{Di}+\text{Na}^+]$	$[\text{Di}+\text{P}+\text{H}^+]$ ou $[2^*(1'a)+\text{Na}^+]$

Masse	585	647	659	829
Formules brutes	$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{Na}^+$	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{ND}_5\text{H}^+$ ou $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_{13}\text{Na}^+$	$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_{11}\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_{18}\text{Na}^+$
Produits possibles	$[\text{Tri}+\text{Na}^+]$	$[\text{Tri}+\text{P}+\text{H}^+]$ ou $[1'a+\text{Mono}+\text{Na}^+]$	$[\text{OS}(1'a)\text{S}_2+\text{P}+\text{H}^+]$	$[(1'a)_2\text{S}_3+\text{Na}^+]$

### MS/MS sur le 547

Masse	85
Formules brutes	$\text{C}_5\text{D}_5\text{NH}^+$
Produits possibles	$[\text{P}+\text{H}]$

### MS/MS sur le 485

Masse	385	367
Formules brutes	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Na}^+$	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{Na}^+$
Produits possibles	$[\text{Di}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3+\text{Na}^+]$	$[\text{Di}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4+\text{Na}^+]$

**Entrée 5 : 3,1éq. d'anhydride succinique**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,83 (t, 3H  $\text{H8}'$ ,  $J=6,3$ ) ; 1,18 (s, 9,6H,  $\text{H3}'\text{-H7}'$ ) ; 1,56 (s, 2H,  $\text{H2}'$ ) ; 2,89 (m, 7,9H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , produits) ; 2,98 (s, 1,7H,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , acide succinique) ; 3,12 (s, 0,8H,  $\text{OC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}$  anhydride succinique) ; 3,46 (m, 0,8H,  $\text{H1}'$ ) ; 3,70 (m, 0,9H,  $\text{H1}'$ ) ; 4,00 (m, 1,9H, C5, produit) ; 5,28 (d, 0,1H,  $\text{H1}$ ,  $J=3,6$  Hz, réactif) ; 5,4-5,8 (m, 3,2H,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , produits)

$$\text{DS}_{\text{RMN}} = 2,29$$

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,4 ( $\text{C8}'$ ) ; 23,1 ; 26,5-26,6 ; 29,4-32,2 (9 pics,  $\text{C2}'\text{-C7}'$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) ; 60,9-65,9 (4 pics,  $\text{C1}'$  et C5, produits et réactifs) ; 67,7-73,5 (12 pics,  $\text{C1}'$  et  $\text{C}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs) ; 97,3-97,5-100,8 ( $\text{C1}$ , produits) ; 172,7-173,1 (4 pics,  $\text{CH}_2\text{-COOCH}$ , produits) ; 174,8-175,4 (6 pics,  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ , produits et acide succinique)

**Spectrométrie de masse**

Masse	85	447	485	547	585
Formules brutes	$\text{C}_5\text{D}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{Na}^+$	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{ND}_5\text{H}^+$ ou $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{Na}^+$	$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{Na}^+$
Produits possibles	$[\text{P}+\text{H}^+]$	$[\text{Mono}+\text{P}+\text{H}^+]$	$[\text{Di}+\text{Na}^+]$	$[\text{Di}+\text{P}+\text{H}^+]$ ou $[2*(1'a)+\text{Na}^+]$	$[\text{Tri}+\text{Na}^+]$

Masse	647	891	991	1091
Formules brutes	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{ND}_5\text{H}^+$ ou $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_{13}\text{Na}^+$	$\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{O}_{18}\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{47}\text{H}_{66}\text{O}_{21}\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{51}\text{H}_{70}\text{O}_{24}\text{ND}_5\text{H}^+$
Produits possibles	$[\text{Tri}+\text{P}+\text{H}^+]$ ou $[1'a+\text{Mono}+\text{Na}^+]$	$[(1'a)_2\text{S}_3+\text{P}+\text{H}^+]$	$[(1'a)_2\text{S}_4+\text{P}+\text{H}^+]$	$[(1'a)_2\text{S}_5+\text{P}+\text{H}^+]$

**MS/MS sur le 647**

Masse	85
Formules brutes	$\text{C}_5\text{D}_5\text{NH}^+$
Produits possibles	$[\text{P}+\text{H}^+]$

**Entrée 6 : 4,1éq. d'anhydride succinique**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,82 (m, 3H, H8') ; 1,17 (m, 9,6H, H3'-H7') ; 1,56 (m, 1,8H, H2') ; 2,89 (m, 9,6H, O-CH $_2$ -CH $_2$ -COOH, produits) ; 2,97 (s, 0,9H, HOOC-CH $_2$ -CH $_2$ -COOH, acide succinique) ; 3,45 (m, 0,9H, H1') ; 3,66 (m, 0,9H, H1') ; 3,92 (m, 0,9H, H5) ; 4,06 (m, 0,9H, H5) ; 5,28 (s, 0,03H, H1, réactif) ; 5,4-5,8 (m, 3,5H, H<sub>sucres</sub>, produits)

$$\text{DS}_{\text{RMN}} = 2,75$$

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,4 (C8') ; 23,1 ; 26,5-26,6 ; 29,3-32,2 (11 pics, C2'-C7', O-CH $_2$ -CH $_2$ -COOH) ; 60,9-65,9 (4 pics, C1' et C5, produits et réactifs) ; 67,7-73,5 (9 pics, C1' et C<sub>sucres</sub>, produits et réactifs) ; 97,3-100,8 (C1, produits) ; 172,6-172,9 (CH $_2$ -COOCH, produits) ; 174,8-175,4 (4 pics, CH $_2$ -COOH, produits et acide succinique)

Spectrométrie de masse

Masse	85	485	547	585	647
Formules brutes	$\text{C}_5\text{D}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{Na}^+$	$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{ND}_5\text{H}^+$ ou $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{Na}^+$	$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{Na}^+$	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{ND}_5\text{H}^+$ ou $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_{13}\text{Na}^+$
Produits possibles	[P+H $^+$ ]	[Di+Na $^+$ ]	[Di+P+H $^+$ ] ou [2*(1'a)+Na $^+$ ]	[Tri+Na $^+$ ]	[Tri+P+H $^+$ ] ou [1'a+Mono+Na $^+$ ]

Masse	991	1091
Formules brutes	$\text{C}_{47}\text{H}_{66}\text{O}_{21}\text{ND}_5\text{H}^+$	$\text{C}_{51}\text{H}_{70}\text{O}_{24}\text{ND}_5\text{H}^+$
Produits possibles	[(1'a) $_2$ S $_4$ +P+H $^+$ ]	[(1'a) $_2$ S $_5$ +P+H $^+$ ]

Détection des produits d'estérification et de polycondensation par spectrométrie de masse

Le  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle (1éq.) et l'anhydride succinique (x éq.) sont agités à 130°C sous argon pendant 24h.

Les spectres de masse sont décrits II.2.3.

## Etude sur d'autres substrats

### Détection des produits d'estérification par GC-MS

Les échantillons sont silylés avant d'être injectés en CPG. La procédure de silylation est restée la même que celle décrite sur les polyglycosides d'alkyle. Cependant, aucun étalon n'est introduit, la pyridine n'est pas évaporée et le produit est injecté tel quel.

Le programme de température : 200-300°C : 5°C/min ; 300°C : 10 min

Mode ionisation chimique, gaz vecteur ammoniac

#### Les *O*-succinyl monoarabinosides d'octyle (2 éq. d'anhydride succinique)

	Temps de rétention	m/z
APP	6,56 et 6,73	6,56 min 479 (<1%, M+1), 366 (100%, M+18-130)
Mono	12,71-14,28	13,50 min 596 (6%, M+18), 449 (100%, M+1-130)
Di	19,84-21,04	20,05 min 696 (48%, M+18), 549 (100%, M+1-130)

Nature du fragment : 130 g.mol<sup>-1</sup> : octanol

#### Les *O*-succinyl monoxylosides d'octyle (3 éq. d'anhydride succinique)

	Temps de rétention	m/z
APP	6,67 et 6,86 (formes furanoses)	6,67 min 366 (30%, M+18-130), 259 (100%, M-130-89)
	7,69 et 8,70 (formes pyranoses)	7,69 min 496 (4%, M+18), 479 (<1%, M+1), 366 (100%, M+18-130)
Mono	14,43-15,88	15,04 min 596 (70%, M+18), 449 (28%, M+1-130)
Di*	19,66-21,40	20,90 min 696 (14%, M+18), 549 (24%, M+1-130)

\* Utilisation du chromatogramme des *O*-succinyl monoxylosides d'octyle (6 éq. d'anhydride succinique)

Nature des fragments : 130 g.mol<sup>-1</sup> : octanol ; 89 g.mol<sup>-1</sup> : OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

#### Les *O*-succinyl monoxylosides de décyle (3 éq. d'anhydride succinique)

	Temps de rétention	m/z
APP*	8,49 et 8,72 (formes furanoses)	8,49 min 366 (14%, M+18-158), 259 (100%, M-158-89)
	9,76 et 10,85 (formes pyranoses)	9,76 min 526 (100%, M+18), 508 (70%, M+1)
Mono	16,34-18,17	16,50 min 624 (10%, M+18), 449 (100%, M+1-158)
Di	22,25-23,61	Non Détecté

\* Utilisation du chromatogramme des DP1 purs



Nature des fragments :  $158 \text{ g.mol}^{-1}$  : décanol ;  $89 \text{ g.mol}^{-1}$  :  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

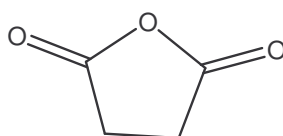
### Les *O*-succinyl monoxylosides de dodécyle (3 éq. d'anhydride succinique)

	Temps de rétention	m/z
APP	12,21 et 13,26	12,21 min 366 (70%, M+18-186), 349 (100%, M+1-186)
Mono	18,64-19,55	19,27 min 652 (64%, M+18), 449 (70%, M+1-186)
Di	25,54-27,54	27,41-27,54 min 752 (50%, M+18), 549 (100%, M+1-186)

Nature du fragment :  $186 \text{ g.mol}^{-1}$  : dodécanol

### Détection et dosage de l'anhydride et acide succinique par CPG et GC-MS

#### 7 : anhydride succinique



7

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 3,05 (s,  $\text{CH}_2$ )

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 3,10 (s,  $\text{CH}_2$ )

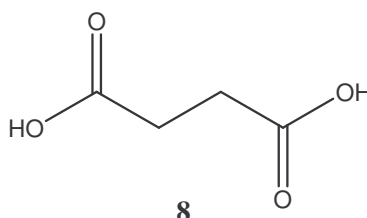
RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 29,14 ( $\text{CH}_2$ ) ; 173,08 ( $\text{C}=\text{O}$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 29,28 ( $\text{CH}_2$ ) ; 173,19 ( $\text{C}=\text{O}$ )

CPG : programme de température : 50-300°C : 10°C/min ; 300°C : 15 min

- L'anhydride succinique (tr = 5,4 min)
- Mono-triméthylsilyl acide succinamique (partie acide) (tr = 11,2 min). 190 m/z (100%,  $\text{M}+\text{H}^+$ )
- Di-triméthylsilyl acide succinamique (tr = 12,6 min). 262 m/z (100%,  $\text{M}+\text{H}^+$ )

#### 8 : acide succinique



8

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 2,58 (s,  $\text{CH}_2$ )

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 3,01 (s,  $\text{CH}_2$ )

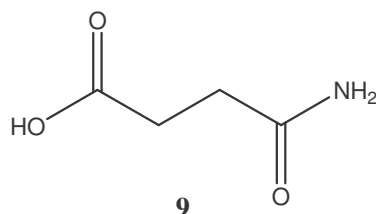
RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 28,93 ( $\text{CH}_2$ ) ; 173,71 ( $\text{C}=\text{O}$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 30,73 ( $\text{CH}_2$ ) ; 175,97 ( $\text{C}=\text{O}$ )

CPG : programme de température : 50-300°C : 10°C/min ; 300°C : 15 min

Di-triméthylsilyl acide succinique (tr = 10,5 min). 263 m/z (100%,  $\text{M}+\text{H}^+$ )

**9** : acide monosuccinamique



Une solution d'anhydride succinique (0,100 g, 1,00 mmol) dans la pyridine (5ml) est agitée à température ambiante sous argon. Un barbotage d'ammoniac gazeux est réalisé dans la solution pendant 10 minutes. La pyridine est alors évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif et le mélange (0,120 g) est analysé par RMN et CPG.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 2,93 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CONH}_2$ ); 3,04 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 30,50 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ); 31,21 ( $\text{CH}_2\text{CONH}_2$ ); 175,20 ( $\text{CONH}_2$ ) ; 175,85 ( $\text{COOH}$ )

CPG : programme de température : 50-300°C : 10°C/min ; 300°C : 15 min

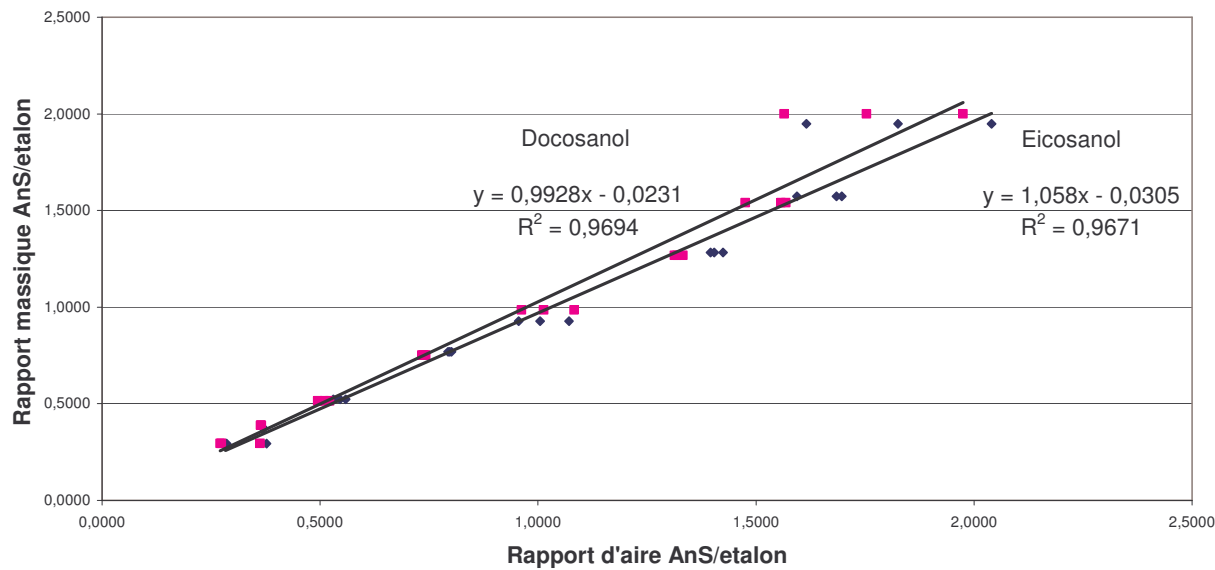
- Mono-triméthylsilyl acide succinamique (partie acide) (tr = 11,1 min). 190 m/z (100%,  $\text{M}+\text{H}^+$ )
- Di-triméthylsilyl acide succinamique (tr = 12,5 min). 262 m/z (72%,  $\text{M}+\text{H}^+$ )

### Droites d'étalonnage :

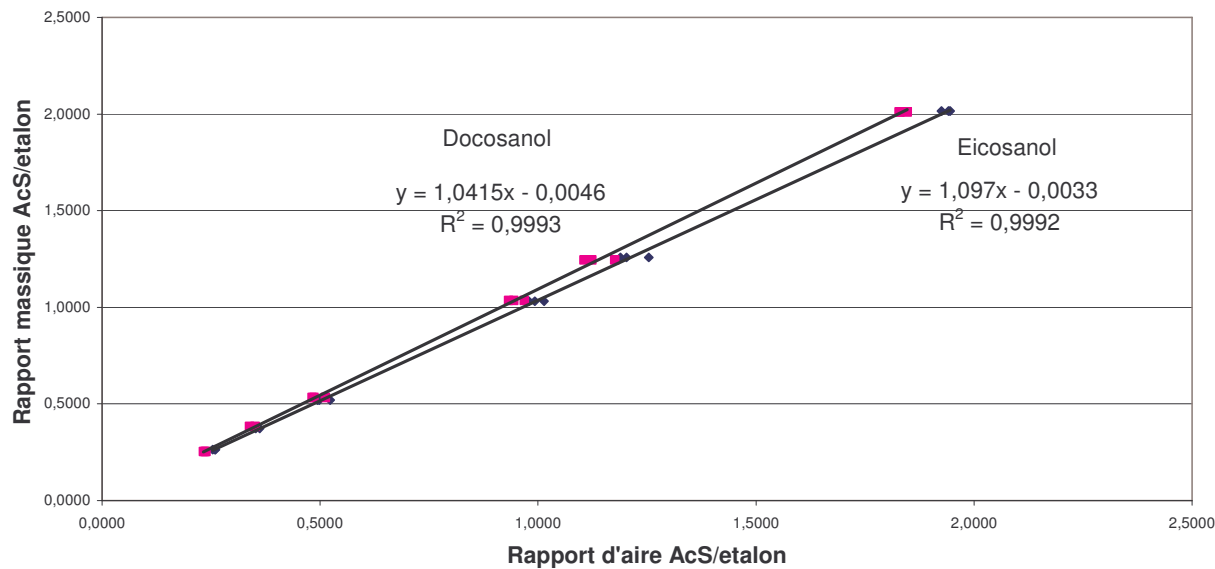
Les échantillons sont silylés avant d'être injectés en CPG. La procédure de silylation est restée la même que celle décrite sur les polyglycosides d'alkyle. Cependant, la pyridine n'est pas évaporée et le produit est injecté tel quel.

Les droites d'étalonnage de l'anhydride et l'acide succinique par rapport aux étalons eicosanol et docosanol sont représentées sur les graphiques suivants (50-300°C : 10°C/min ; 300°C : 5 min)

Etalonnage interne pour l'anhydride succinique



Etalonnage interne pour l'acide succinique



## Extension de la réaction à des mélanges de monoglycosides d'octyle

### Mode opératoire générale

Le mélange de monoglycosides d'octyle (1éq.) et l'anhydride succinique (x éq.) sont agités à 130°C sous argon pendant un certain temps.

### Entrée 1 : monoarabinosides d'octyle, 1 éq. d'anhydride succinique, 24h

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,88 (m, 3H,  $\text{H8}'$ ) ; 1,21 (m, 8,8H,  $\text{H3}'\text{-H7}'$ ) ; 1,65 (m, 1,7H,  $\text{H2}'$ ) ; 2,91 (m, 2,9H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , produits) ; 2,98 (s, 0,5H,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , acide succinique), 3,5-4,4 (m, 2,8H,  $\text{H1}'$ ,  $\text{H5}$ , produits et réactifs) ; 4,5-5,6 (plusieurs m, 3,0H,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs)

$$\text{DS}_{\text{RMN}} = 1,00$$

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,5 ( $\text{C8}'$ ) ; 23,1 ; 26,3-26,7 ; 29,2-32,3 (8 pics,  $\text{C2}'\text{-C7}'$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) ; 64,3-65,1 (4 pics,  $\text{C1}'$  et  $\text{C5}$ , produits et réactifs) ; 68,1-83,8 (17 pics,  $\text{C1}'$  et  $\text{C}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs) ; 101,1-109,7 (4 pics,  $\text{C1}$ , produits et réactifs) ; 172,7-173,2 (4 pics,  $\text{CH}_2\text{-COOCH}$ , produits) ; 175,1-175,5 ( $\text{CH}_2\text{-COOH}$ , produits et acide succinique)

### Spectrométrie de masse

Masse	253	285	385	485	497
Formules brutes	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}^+$	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Na}^+$	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Na}^+$	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{Na}^+$	$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{Na}^+$
Produits possibles	$[\text{OS}+\text{Na}^+]$	$[\text{1}'+\text{Na}^+]$	$[\text{Mono}+\text{Na}^+]$	$[\text{Di}+\text{Na}^+]$	$[\text{OS}(\text{1}')\text{S}_1+\text{Na}^+]$

Masse	597	629	729	829
Formules brutes	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_{11}\text{Na}^+$	$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_{12}\text{Na}^+$	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{O}_{15}\text{Na}^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_{18}\text{Na}^+$
Produits possibles	$[\text{OS}(\text{1}')\text{S}_2+\text{Na}^+]$	$[(\text{1}')_2\text{S}_1+\text{Na}^+]$	$[(\text{1}')_2\text{S}_2+\text{Na}^+]$	$[(\text{1}')_2\text{S}_3+\text{Na}^+]$

Masse	929	973	1073	1173
Formules brutes	$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{O}_{21}\text{Na}^+$	$\text{C}_{47}\text{H}_{82}\text{O}_{19}\text{Na}^+$	$\text{C}_{51}\text{H}_{86}\text{O}_{22}\text{Na}^+$	$\text{C}_{55}\text{H}_{90}\text{O}_{25}\text{Na}^+$
Produits possibles	$[(\text{1}')_2\text{S}_4+\text{Na}^+]$	$[(\text{1}')_3\text{S}_2+\text{Na}^+]$	$[(\text{1}')_3\text{S}_3+\text{Na}^+]$	$[(\text{1}')_3\text{S}_4+\text{Na}^+]$

**Entrée 2 : monoarabinosides d'octyle, 2 éq. d'anhydride succinique, 31h**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,83 (m, 3H,  $\text{H8}'$ ) ; 1,18 (m, 10H,  $\text{H3}'\text{-H7}'$ ) ; 1,59 (m, 2H,  $\text{H2}'$ ) ; 2,80 (m, 6,8H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , produits) ; 2,98 (s, 0,9H,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , acide succinique) ; 3,48 (m, 0,8H,  $\text{H1}'$ ) ; 3,59 (s, 0,8H, MeOH) ; 3,7-4,1 (plusieurs m, 1,9H,  $\text{H5}$ , produits et réactifs) ; 4,4-6,0 (plusieurs m, 4,8H,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs)

$\text{DS}_{\text{RMN}} = 1,81$  (on a pas tenu compte de l'aire du MeOH, 0,8H)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,4 ( $\text{C8}'$ ) ; 23,0 ; 26,2-26,4-26,5 ; 29,1-32,1 (11 pics,  $\text{C2}'\text{-C74}$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) ; 49,8 (MeOH) ; 51,6 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ; 64,2-64,9 ( $\text{C1}'$  et C5, produits et réactifs) ; 67,8-86,0 (12 pics,  $\text{C1}'$  et  $\text{C}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs) ; 100,8-109,5 (6 pics, C1, produits et réactifs) ; 172,1-173,1 (9 pics,  $\text{CH}_2\text{-COOCH}$ , produits) ; 174,8-175,4 (5 pics,  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ , produits et acide succinique)

**Spectrométrie de masse**

Masse	253	285	385	485	585
Formules brutes	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}^+$	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Na}^+$	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Na}^+$	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{Na}^+$	$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{Na}^+$
Produits possibles	$[\text{OS}+\text{Na}^+]$	$[\text{1}'+\text{Na}^+]$	$[\text{Mono}+\text{Na}^+]$	$[\text{Di}+\text{Na}^+]$	$[\text{Tri}+\text{Na}^+]$

Masse	729	829	929
Formules brutes	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{O}_{15}\text{Na}^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{O}_{18}\text{Na}^+$	$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{O}_{21}\text{Na}^+$
Produits possibles	$[(\text{1}')_2\text{S}_2+\text{Na}^+]$	$[(\text{1}')_2\text{S}_3+\text{Na}^+]$	$[(\text{1}')_2\text{S}_4+\text{Na}^+]$

**Entrée 3 :  $\beta$ -L-arabinopyranoside d'octyle, 6 éq. d'anhydride succinique, 24h**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,84 (m, 3H,  $\text{H8}'$ ,  $J = 6,4$  Hz) ; 1,1-1,3 (m, 12,9H,  $\text{H3}'\text{-H7}'$ ) ; 1,57 (m, 1,9H,  $\text{H2}'$ ) ; 2,89 (m, 13,4H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , produits) ; 2,98 (s, 9,3H,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , acide succinique) ; 3,45 (m, 0,8H,  $\text{H1}'$ ) ; 3,71 (m, 0,8H,  $\text{H1}'$ ) ; 3,91 (d, 0,9H,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ ,  $J = 12,8$  Hz) ; 4,13 (dd, 3,1H,  $\text{H5}$ ,  $J = 7,08$  Hz) ; 4,5-4,8 (plusieurs m, 0,4H,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , réactifs) ; 5,29 (d, 0,2H,  $\text{H1}$ ,  $J = 3,25$  Hz, réactif) ; 5,4-6,1 (plusieurs m, 2,9H,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , produits)

$\text{DS}_{\text{RMN}} = 2,95$

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,6 ( $\text{C8}'_3$ ) ; 23,3 ; 26,7 ; 29,9-32,4 (5 pics,  $\text{C2}'\text{-C7}'$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) ; 60,9-61,1 ( $\text{C1}'$  et C5, produits et réactifs) ; 68,4-70,4 (4 pics,  $\text{C1}'$  et  $\text{C}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs) ; 97,5-97,8-101,0 (C1, produits et réactifs) ; 172,8-173,3 (4 pics,  $\text{CH}_2\text{-COOCH}$ , produits) ; 175,1-175,7 (4 pics,  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ , produits et acide succinique)

## Spectrométrie de masse

Masse	385	485	585	929	1029
Formules brutes	$C_{17}H_{30}O_8Na^+$	$C_{21}H_{34}O_{11}Na^+$	$C_{25}H_{38}O_{14}Na^+$	$C_{42}H_{66}O_{21}Na^+$	$C_{46}H_{70}O_{24}Na^+$
Produits possibles	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]	[Tri+Na <sup>+</sup> ]	[(1') <sub>2</sub> S <sub>4</sub> +Na <sup>+</sup> ]	[(1') <sub>2</sub> S <sub>5</sub> +Na <sup>+</sup> ]

**Entrée 4 : monoxylosides d'octyle, 0,5 éq. d'anhydride succinique, 18h15**

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 250 MHz) δ (ppm) : 0,87 (t, 3H, H<sub>8</sub>', J = 6,3 Hz) ; 1,28 (m, 10H, H<sub>3</sub>'-H<sub>7</sub>') ; 1,57 (m, 2H, H<sub>2</sub>') ; 2,56 (s, 0,7H, HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, acide succinique) ; 2,60 (m, 1,4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, produits) ; 3,1-5,2 (plusieurs m, 10,2H, H<sub>1</sub>', H<sub>sucres</sub>, produits et réactifs)

$$DS_{RMN} = 0,27$$

RMN <sup>13</sup>C (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 62,9 MHz) δ (ppm) : 13,6 (C<sub>8</sub>') ; 22,5 ; 25,9-26,0 ; 28,3-31,7 (5 pics, C<sub>2</sub>'-C<sub>7</sub>', O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) ; 51,0 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ; 61,8-76,4 (10 pics, C<sub>1</sub>' et C<sub>sucres</sub>, produits et réactifs) ; 98,9-103,5 (C<sub>1</sub>, produits et réactifs) ; 171,8-172,5 (CH<sub>2</sub>-COOCH, produits) ; 173,4-173,9 (4 pics, CH<sub>2</sub>-COOH, produits et acide succinique)

## Spectrométrie de masse

Masse	267	285	365	385	417
Formules brutes	$C_{13}H_{24}O_4Na^+$	$C_{13}H_{26}O_5Na^+$	$C_{20}H_{38}O_4Na^+$	$C_{17}H_{30}O_8Na^+$	$C_{18}H_{34}O_9Na^+$
Produits possibles	[2'+Na <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O]	[2'+Na <sup>+</sup> ]	[DOS+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[DP2+Na <sup>+</sup> ]

**Entrée 5 : monoxylosides d'octyle, 1 éq. d'anhydride succinique, 9h30**

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 250 MHz) δ (ppm) : 0,87 (t, 3H, H<sub>8</sub>', J = 6,1 Hz) ; 1,28 (m, 10H, H<sub>3</sub>'-H<sub>7</sub>') ; 1,56 (m, 2H, H<sub>2</sub>') ; 2,56 (s, 0,8H, HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, acide succinique) ; 2,60 (m, 3,2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, produits) ; 3,1-5,6 (m, 9,6H, H<sub>1</sub>', H<sub>sucres</sub>, produits et réactifs)

$$DS_{RMN} = 0,67$$

RMN <sup>13</sup>C (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 62,9 MHz) δ (ppm) : 13,8 (C<sub>8</sub>') ; 22,6 ; 26,0-26,1-26,2 ; 28,5-31,9 (6 pics, C<sub>2</sub>'-C<sub>7</sub>', O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) ; 58,6-80,2 (26 pics, C<sub>1</sub>' et C<sub>sucres</sub>, produits et réactifs) ; 99,0-108,5 (4 pics, C<sub>1</sub>, produits et réactifs) ; 171,9-172,0-172,1 (CH<sub>2</sub>-COOCH, produits) ; 173,4-173,5 (CH<sub>2</sub>-COOH, produits et acide succinique)

## Spectrométrie de masse

Masse	385	485	585	497	597
Formules brutes	$C_{17}H_{30}O_8Na^+$	$C_{21}H_{34}O_{11}Na^+$	$C_{25}H_{38}O_{14}Na^+$	$C_{25}H_{46}O_8Na^+$	$C_{29}H_{50}O_{11}Na^+$
Produits possibles	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]	[Tri+Na <sup>+</sup> ]	[OS(2')S <sub>1</sub> +Na <sup>+</sup> ]	[OS(2')S <sub>2</sub> +Na <sup>+</sup> ]

Masse	629	729	829
Formules brutes	$C_{30}H_{54}O_{12}Na^+$	$C_{34}H_{58}O_{15}Na^+$	$C_{38}H_{62}O_{18}Na^+$
Produits possibles	$[(2')_2S_1+Na^+]$	$[(2')_2S_2+Na^+]$	$[(2')_2S_3+Na^+]$

Masse	973	1073	1173
Formules brutes	$C_{47}H_{82}O_{19}Na^+$	$C_{51}H_{86}O_{22}Na^+$	$C_{55}H_{90}O_{25}Na^+$
Produits possibles	$[(2')_3S_2+Na^+]$	$[(2')_3S_3+Na^+]$	$[(2')_3S_4+Na^+]$

### Entrée 6 : monoxylosides d'octyle, 2 éq. d'anhydride succinique, 9h30

RMN  $^1H$  ( $C_3D_6O$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,86 (m, 3H,  $H_{8'}$ ) ; 1,27 (m, 10,5H,  $H_{3'}-H_{7'}$ ) ; 1,56 (m, 2,2H,  $H_{2'}$ ) ; 2,57 (s, 3,2H,  $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ , acide succinique) ; 2,60 (m, 5H,  $O-CH_2-CH_2-COOH$ , produits) ; 3,1-5,5 (plusieurs m, 8,5H,  $H_{1'}$ ,  $H_{sucres}$ , produits et réactifs)

$DS_{RMN} = 1,18$

RMN  $^{13}C$  ( $C_3D_6O$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 13,6 ( $C_{8'}$ ) ; 22,5 ; 25,9-26,0 ; 28,3-31,7 (5 pics,  $C_{2'}$ - $C_{7'}$ ,  $O-CH_2-CH_2-COOH$ ) ; 58,2-78,1 (21 pics,  $C_{1'}$  et  $C_{sucres}$ , produits et réactifs) ; 96,0-98,8-103,5 ( $C_1$ , produits et réactifs) ; 171,4-171,5-171,7 ( $CH_2-COOCH$ , produits) ; 173,4-173,7 (4 pics,  $CH_2-COOH$ , produits et acide succinique)

#### Spectrométrie de masse

Masse	253	385	485	585	597
Formules brutes	$C_{12}H_{22}O_4Na^+$	$C_{17}H_{30}O_8Na^+$	$C_{21}H_{34}O_{11}Na^+$	$C_{25}H_{38}O_{14}Na^+$	$C_{29}H_{50}O_{11}Na^+$
Produits possibles	$[OS+Na^+]$	$[Mono+Na^+]$	$[Di+Na^+]$	$[Tri+Na^+]$	$[OS(2')S_2+Na^+]$

Masse	729	829
Formules brutes	$C_{34}H_{58}O_{15}Na^+$	$C_{38}H_{62}O_{18}Na^+$
Produits possibles	$[(2')_2S_2+Na^+]$	$[(2')_2S_3+Na^+]$

#### MS/MS

Pic origine	385		485		585	
Masse	285	267	385	367	485	467
Formules brutes	$C_{13}H_{26}O_5Na^+$	$C_{13}H_{24}O_4Na^+$	$C_{17}H_{30}O_8Na^+$	$C_{17}H_{28}O_7Na^+$	$C_{21}H_{34}O_{11}Na^+$	$C_{21}H_{32}O_{10}Na^+$
Produits possibles	$[Mono-C_4H_4O_3+Na^+]$	$[Mono-C_4H_6O_4+Na^+]$	$[Di-C_4H_4O_3+Na^+]$	$[Di-C_4H_6O_4+Na^+]$	$[Tri-C_4H_4O_3+Na^+]$	$[Tri-C_4H_6O_4+Na^+]$

**Entrée 7 : monoxylosides d'octyle, 6 éq. d'anhydride succinique, 18h15**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,87 (m, 3H,  $\text{H}_{8'}$ ) ; 1,28 (m, 10,6H,  $\text{H}_{3'}$ - $\text{H}_{7'}$ ) ; 1,56 (m, 2,1H,  $\text{H}_{2'}$ ) ; 2,57 (s, 3,4H,  $\text{HOOC}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{COOH}$ , acide succinique) ; 2,4-2,7 (m, 9,3H,  $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{COOH}$ , produits) ; 3,04 (s, 3,3H,  $\text{OC}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{COO}$  anhydride succinique) ; 3,3-5,6 (plusieurs m, 8,1H,  $\text{H}_{1'}$ ,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs)

$$\text{DS}_{\text{RMN}} = 2,30$$

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 13,8 ( $\text{C}_{8'}$ ) ; 22,7 ; 26,0-32,0 (21 pics,  $\text{C}_{2'}$ - $\text{C}_{7'}$ ,  $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{COOH}$ ) ; 51,2 ; 58,4-80,8 (34 pics,  $\text{C}_{1'}$  et  $\text{C}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs) ; 96,1-105,9 (7 pics,  $\text{C}_1$ , produits et réactifs) ; 170,9-172,8 (12 pics,  $\text{CH}_2-\underline{\text{COOCH}}$ , produits) ; 173,2-173,6 (8 pics,  $\text{CH}_2-\underline{\text{COOH}}$ , produits et acide succinique)

## Spectrométrie de masse

Masse	253	285	385	497
Formules brutes	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}^+$	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Na}^+$	$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Na}^+$	$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{Na}^+$
Produits possibles	$[\text{OS}+\text{Na}^+]$	$[2'+\text{Na}^+]$	$[\text{Mono}+\text{Na}^+]$	$[\text{OS}(2')\text{S}_1+\text{Na}^+]$

Masse	485	585	629
Formules brutes	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{Na}^+$	$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{Na}^+$	$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_{12}\text{Na}^+$
Produits possibles	$[\text{Di}+\text{Na}^+]$	$[\text{Tri}+\text{Na}^+]$	$[(2')_2\text{S}_1+\text{Na}^+]$

**Entrée 8 :  $\alpha/\beta$ -glucopyranosides d'octyle, 1 éq. d'anhydride succinique, 23h**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,81 (m, 3H,  $\text{H}_{8'}$ ) ; 1,15 (m, 10,4H,  $\text{H}_{3'}$ - $\text{H}_{7'}$ ) ; 1,60 (m, 1,7H,  $\text{H}_{2'}$ ) ; 2,85 (m, 3,5H,  $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{COOH}$ , produits) ; 2,98 (s, 0,2H,  $\text{HOOC}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{COOH}$ , acide succinique) ; 3,4-5,5 (plusieurs m, 7,1H,  $\text{H}_{1'}$ ,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs)

$$\text{DS}_{\text{RMN}} = 1,11$$

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,4 ( $\text{C}_{8'}$ ) ; 23,0 ; 26,5-26,7 ; 29,6-32,1 (7 pics,  $\text{C}_{2'}$ - $\text{C}_{7'}$ ,  $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{COOH}$ ) ; 65,3-75,4 (7 pics,  $\text{C}_{1'}$  et  $\text{C}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs) ; 100,4 ( $\text{C}_1$ , produits et réactifs) ; 172,7-173,2 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{COOCH}}$ , produits) ; 174,9 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{COOH}}$ , produits et acide succinique)

## Spectrométrie de masse

Masse	315	415	515	689	789
Formules brutes	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Na}^+$	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{Na}^+$	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{Na}^+$	$\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{O}_{14}\text{Na}^+$	$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_{17}\text{Na}^+$
Produits possibles	$[5'+\text{Na}^+]$	$[\text{Mono}+\text{Na}^+]$	$[\text{Di}+\text{Na}^+]$	$[(5')_2\text{S}_1+\text{Na}^+]$	$[(5')_2\text{S}_2+\text{Na}^+]$



Masse	889	1063	1163	1263
Formules brutes	$C_{40}H_{66}O_{20}Na^+$	$C_{50}H_{88}O_{22}Na^+$	$C_{54}H_{92}O_{25}Na^+$	$C_{58}H_{96}O_{28}Na^+$
Produits possibles	$[(5')_2S_3+Na^+]$	$[(5')_3S_2+Na^+]$	$[(5')_3S_3+Na^+]$	$[(5')_3S_4+Na^+]$

MS/MS sur le 789

Masse	689	671	659
Formules brutes	$C_{32}H_{58}O_{14}Na^+$	$C_{32}H_{56}O_{13}Na^+$	$C_{28}H_{44}O_{16}Na^+$
Produits possibles	$[(5')_2S_2-C_4H_4O_3+Na^+]$	$[(5')_2S_2-C_4H_6O_4+Na^+]$	$[(5')_2S_2-C_8H_{18}O+Na^+]$

**Entrée 9 :  $\alpha/\beta$ -glucopyranosides d'octyle, 2 éq. d'anhydride succinique, 9h30**

RMN  $^1H$  ( $C_5D_5N$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,83 (m, 3H, H8') ; 1,16 (m, 9,8H, H3'-H7') ; 1,61 (m, 1,7H, H2') ; 2,91 (m, 6,6H, O- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_2}$ -COOH, produits) ; 2,98 (s, 0,2H, HOOC- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_2}$ -COOH, acide succinique) ; 3,4-5,5 (plusieurs m, 5,0H, H1', H<sub>sucres</sub>, produits et réactifs)

DS<sub>RMN</sub> = 3,00

RMN  $^{13}C$  ( $C_5D_5N$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,6 (C8') ; 23,2 ; 26,7 ; 29,8-32,3 (7 pics, C2'-C7', O- $\underline{CH_2}$ - $\underline{CH_2}$ -COOH) ; 64,9-77,8 (18 pics, C1' et C<sub>sucres</sub>, produits et réactifs) ; 100,2-100,5 (C1, produits et réactifs) ; 172,9-173,4 (4 pics,  $\underline{CH_2}$ - $\underline{COOCH}$ , produits) ; 175,2-175,3-175,7 ( $\underline{CH_2}$ - $\underline{COOH}$ , produits et acide succinique)

Spectrométrie de masse

Masse	415	515	615
Formules brutes	$C_{18}H_{32}O_9Na^+$	$C_{22}H_{36}O_{12}Na^+$	$C_{26}H_{40}O_{15}Na^+$
Produits possibles	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]	[Tri+Na <sup>+</sup> ]

Masse	889	989	1089
Formules brutes	$C_{40}H_{66}O_{20}Na^+$	$C_{44}H_{70}O_{23}Na^+$	$C_{48}H_{74}O_{26}Na^+$
Produits possibles	$[(5')_2S_3+Na^+]$	$[(5')_2S_4+Na^+]$	$[(5')_2S_5+Na^+]$

**Entrée 10 :  $\alpha/\beta$ -glucopyranosides d'octyle, 3 éq. d'anhydride succinique, 16h46**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,83 (m, 3H,  $\text{H8}'$ ) ; 1,18 (m, 10,3H,  $\text{H3}'\text{-H7}'$ ) ; 1,58 (m, 1,7H,  $\text{H2}'$ ) ; 2,88 (m, 8,7H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , produits) ; 2,98 (s, 3,9H,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , acide succinique) ; 3,4-6,1 (plusieurs m, 7,9H,  $\text{H1}'$ ,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs)

$$\text{DS}_{\text{RMN}} = 2,48$$

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,6 ( $\text{CH}_3$ ) ; 23,2 ; 26,6-26,7 ; 29,8-32,3 (7 pics,  $\text{C2}'\text{-C7}'$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) ; 63,4-74,4 (18 pics,  $\text{C1}'$  et  $\text{C}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs) ; 96,7-104,5 (7 pics,  $\text{C1}$ , produits et réactifs) ; 172,6-173,1 (5 pics,  $\text{CH}_2\text{-COOCH}$ , produits) ; 175,0-175,6 (5 pics,  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ , produits et acide succinique)

Spectrométrie de masse

Masse	253	415	431	515	531
Formules brutes	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}^+$	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{Na}^+$	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{K}^+$	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{Na}^+$	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{K}^+$
Produits possibles	$[\text{OS}+\text{Na}^+]$	$[\text{Mono}+\text{Na}^+]$	$[\text{Mono}+\text{K}^+]$	$[\text{Di}+\text{Na}^+]$	$[\text{Di}+\text{K}^+]$

Masse	615	631	715	731
Formules brutes	$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_{15}\text{Na}^+$	$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_{15}\text{K}^+$	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{18}\text{Na}^+$	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{18}\text{K}^+$
Produits possibles	$[\text{Tri}+\text{Na}^+]$	$[\text{Tri}+\text{K}^+]$	$[\text{Tétra}+\text{Na}^+]$	$[\text{Tétra}+\text{K}^+]$

m/z calculée pour DP1 [ $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_6 + \text{H}^+$ ], 293,1964, trouvée 293,1967

m/z calculée pour Di [ $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_{12} + \text{Na}^+$ ], 515,2104, trouvée 515,2114

m/z calculée pour Tri [ $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_{15} + \text{Na}^+$ ], 615,2265, trouvée 615,2271

**Entrée 11 :  $\alpha/\beta$ -glucopyranosides d'octyle, 7 éq. d'anhydride succinique, 16h46**

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 250 MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,84 (m, 3H,  $\text{H8}'$ ) ; 1,18 (m, 9,6H,  $\text{H3}'\text{-H7}'$ ) ; 1,58 (m, 1,8H,  $\text{H2}'$ ) ; 2,91 (m, 10,1H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , produits) ; 2,99 (s, 19,2H,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , acide succinique) ; 3,4-6,3 (plusieurs m, 7,6H,  $\text{H1}'$ ,  $\text{H}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs)

$$\text{DS}_{\text{RMN}} = 2,99$$

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ , 62,9 MHz)  $\delta$  (ppm) : 14,8 ( $\text{CH}_3$ ) ; 23,4 ; 26,8 ; 29,9-32,5 (20 pics,  $\text{C2}'\text{-C7}'$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) ; 63,6-74,6 (15 pics,  $\text{C1}'$  et  $\text{C}_{\text{sucres}}$ , produits et réactifs) ; 96,9-100,2-101,7 ( $\text{C1}$ , produits et réactifs) ; 172,4-173,4 (10 pics,  $\text{CH}_2\text{-COOCH}$ , produits) ; 175,2-175,8 (5 pics,  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ , produits et acide succinique)

## Spectrométrie de masse

Masse	253	415	515	615	631	715
Formules brutes	$C_{12}H_{22}O_4Na^+$	$C_{18}H_{32}O_9Na^+$	$C_{22}H_{36}O_{12}Na^+$	$C_{26}H_{40}O_{15}Na^+$	$C_{26}H_{40}O_{15}K^+$	$C_{30}H_{44}O_{18}Na^+$
Produits possibles	[OS+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]	[Tri+Na <sup>+</sup> ]	[Tri+K <sup>+</sup> ]	[Tétra+Na <sup>+</sup> ]

m/z calculée pour Tri [ $C_{26}H_{40}O_{15} + Na^+$ ], 615,2265, trouvée 615,2271

m/z calculée pour Tétra [ $C_{30}H_{44}O_{18} + Na^+$ ], 715,2425, trouvée 715,2422

## Analyses CPG

Les échantillons sont silylés avant d'être injectés en CPG. La procédure de silylation est restée la même que celle décrite sur les polyglycosides d'alkyle. Cependant, aucun étalon n'est introduit, la pyridine n'est pas évaporée et le produit est injecté tel quel.

Les temps de rétention sont rassemblés dans le tableau suivant :

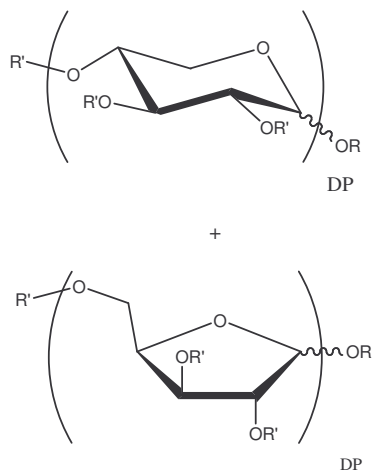
200-300°C : 5°C/min : 300°C : 5-60 min (suivant l'APGly)

Temps (minutes)	<i>O</i> -succinyl monoarabinosides d'octyle	<i>O</i> -succinyl monoxylosides d'octyle	<i>O</i> -succinyl monoglucosides d'octyle
APP ou APGlu	6,33 ; 6,47 ; 6,61 et 6,78	6,33 ; 6,51 ; 7,31 et 8,28	9,55 et 10,51
Mono	11,99-13,85	12,48-15,28	17,20
Di	18,47-20,48	19,54-21,26	21,21-24,27
Tri	28,91	29,09-31,03	31,34-37,50

## Extension de la réaction à des mélanges de polyglycosides d'alkyle

### Synthèse et caractérisation des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle

#### 10-17 : *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle



- 10** : R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, R' = H ou CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH: SX8 DP=1,2 DS=1,03  
**11** : R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, R' = H ou CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH: SX8 DP=1,2 DS=2,91  
**12** : R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R' = H ou CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH: SX10 DP=1,1 DS=1,01  
**13** : R = C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R' = H ou CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH: SX10 DP=1,1 DS=2,29  
**14** : R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R' = H ou CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH: SX12 DP=1,2 DS=1,03  
**15** : R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R' = H ou CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH: SX12 DP=1,2 DS=2,41  
**16** : R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>/C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, R' = H ou CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH: SX12/14 DP=1,3 DS=0,81  
**17** : R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>/C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, R' = H ou CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH: SX12/14 DP=1,3 DS=2,31

### Synthèse

Les polyglycosides d'alkyle (1 éq.) et l'anhydride succinique (1 ou 3 éq.) sont agités à 110°C, 120°C ou 130°C. Le milieu réactionnel est mis sous agitation dès la fonte de l'APP (~15 min). Le temps de réaction a été variable suivant l'état visuel du milieu vis-à-vis de la disparition des grains d'anhydride succinique et de la prise de couleur du produit. En fin de réaction, le produit est transféré à chaud dans un flacon de 250 ml.

	SX8		SX10		SX12		SX12/14	
N°	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
Ratio AnS/APP	1,1	3,3	1,1	3,1	1,1	3,0	1,1	3,2
Température de réaction (°C)	110°C	110°C	110°C	110°C	110°C	110°C	120°C	130°C
Temps de réaction (h)	1h05	9h30	1h16	3h20	1h15	8h00	1h00	8h00
Polyxylosides d'alkyle (g)	100,3	40,5	99,9	50,0	99,5	50,0	40,7	30,5
Anhydride succinique (g)	38,3	46,4	34,5	50,0	31,3	43,6	11,2	25,1
Rendement massique	138,2 (99,7%)	86,2 (99,2%)	132,4 (98,5%)	98,8 (98,8%)	128,8 (98,5%)	90,3 (96,5)	49,9 (96,1%)	54,1 (97,3%)

AnS : Anhydride succinique

## Analyses CPG

### Mode opératoire de la préparation de l'échantillon pour analyse CPG

Le produit (m) et l'étalon interne (%\*m) sont dissous dans 5 ml de pyridine fraîchement distillée dans un ballon de 100 ml ou un flacon de 20 ml. La solubilisation est réalisée à température ambiante. 0,6 ml d'HMDS et 0,4 ml de TMSCl sont alors ajoutés. Le mélange est alors injecté en CPG. La quantité d'étalon introduite a été calculée comme étant égale au pourcentage massique d'APP contenu dans le mélange initial.

### Choix de l'étalon interne

Les étalons internes choisis sont l'eicosanol et le docosanol. Nous avons été obligé d'utiliser deux étalons internes car dans certains cas leurs temps de rétention étaient trop proches de ceux des monoglycosides d'alkyle.

	Xylosides			
	C8	C10	C12	C12/C14
Docosanol	/	X	/	/
Eicosanol	X	/	X	X

X présent, / absent

### Détermination du DS

Temps de rétention :

50-300°C : 10°C/min : 300°C : 5-60 min (suivant l'APGly)

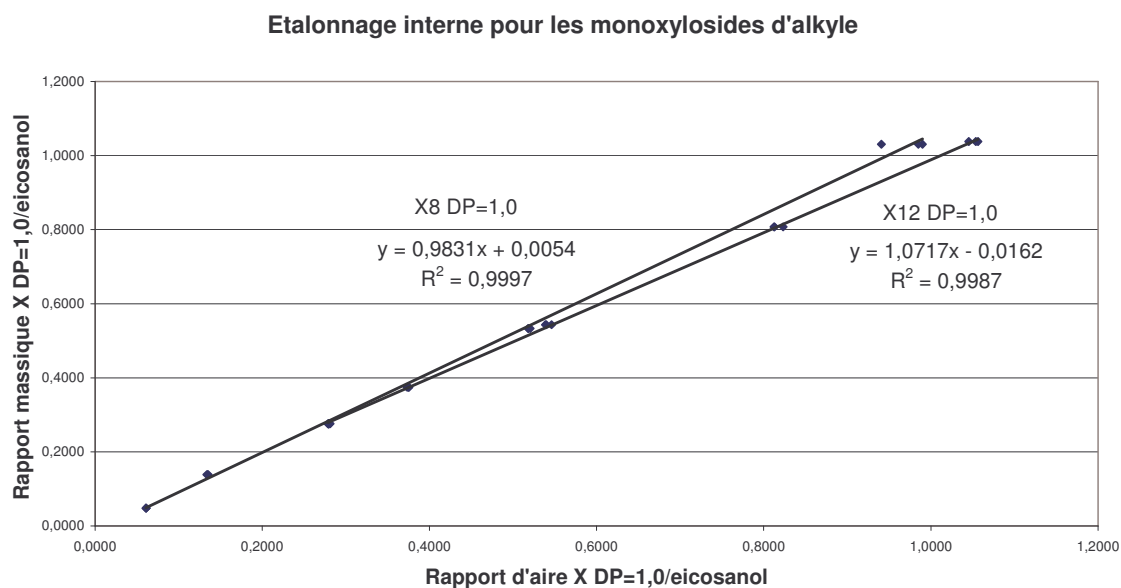
Temps (minutes)	<i>O</i> -succinyl monoxylosides d'octyle	<i>O</i> -succinyl monoxylosides de décyle	<i>O</i> -succinyl monoxylosides de dodécyle	<i>O</i> -succinyl monoxylosides de dodécyle/tétradécyle
Alcool	8,8	11,4	13,8	13,8/15,9/17,9 (C12/C14/C16)
Mono-alkyl succinate	16,3	18,2	20,1	20,1/21,8/23,3 (C12/C14/C16)
Di-alkyl succinate	21,0	24,0	27,0	27,0/32,2/42,8 (C12/C14/C16)
DP1	19,2; 19,3 ; 20,0 et 20,7	20,8 ; 20,9 ; 21,5 et 22,2	22,3 ; 22,4 ; 23,1 et 23,6	23,0 ; 23,6 (C12) 24,4 ; 24,9 (C14) 25,8 ; 26,3 (C16)
DP2	24,8-27,9	26,4-29,4	28,4-32,0	28,3-34,9
Mono	23,2-24,7	24,3-26,1	25,8-27,8	26,7-30,2
Di	27,5-29,0	29,3-31,7	32,4-35,7	31,4-39,4
Tri	36,4-38,3	Non détecté	49,1 (quasi indétectable)	49,2 (quasi indétectable)

Tr<sub>anhydride succinique</sub> = 5,4-6,0 ; 11,2 et 12,6, Tr<sub>acide succinique</sub> = 10,45

Tr<sub>eicosanol</sub> = 21,39, Tr<sub>docosanol</sub> = 22,94

Remarque : Lorsque les temps de rétention des produits polyxylosides d'alkyle de DP=2 se confondaient avec les produits de mono-substitution, nous les avons inclus dans le total car leurs quantités restent faibles devant celles des produits estérifiés.

D'autre part, les droites d'étalonnage des monoxylosides d'octyle et dodécyle par rapport à l'eicosanol sont représentées sur le graphique suivant : 50-300°C : 10°C/min



### Autres caractéristiques

#### 10 : Les *O*-succinyl polyxylosides d'octyle DP=1,2 DS<sub>CPG2</sub>=1,01

Liquide visqueux collant à température ambiante

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500 MHz) δ (ppm) : 0,93 (s, 3H, H8') ; 1,24 (m, 10H, H3'-H7') ; 1,67 (m, 2H, H2') ; 2,87 (s, 4,2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, produits) ; 3,5-5,9 (plusieurs m, 8,2H, H1', H<sub>sucres</sub>, produits et réactifs)

DS<sub>RMN</sub> = 1,02

RMN <sup>13</sup>C (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 125,8 MHz) δ (ppm) : 15,3 (C8') ; 23,8 ; 27,2-27,4 (7 pics) ; 30,4-33,0 (20 pics, C2'-C7', O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) ; 59,9-85,0 (87 pics, C1' et C<sub>sucres</sub>, produits et réactifs) ; 97,6-110,4 (21 pics, C1, produits et réactifs) ; 173,0-174,0 (15 pics, CH<sub>2</sub>-COOCH, produits) ; 176,0-176,8 (12 pics, CH<sub>2</sub>-COOH, produits)

IR : ν<sub>max</sub> (film)/cm<sup>-1</sup> : 3440 (F, O-H), 2930, 2857 (F, C-H), 1734 (F, C=O), 1466 (f, CH<sub>2</sub>), 1410 (m, CH<sub>2</sub>), 1369 (m, CH<sub>3</sub>), 1166 (F, C-O), 1043 (F, C-OH)

#### Spectrométrie de masse

Masse	285	385	485
Formules brutes	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> Na <sup>+</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> Na <sup>+</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>
Produits possibles	[DP1+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]

**11 : Les *O*-succinyl polyxylosides d'octyle DP=1,2 DS<sub>CPG2</sub>=2,91**

Température de fusion du mélange : 82°C

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 500 MHz) δ (ppm) : 0,83 (t, 3H, H8', J=6,2 Hz) ; 1,16 (m, 10H, H3'-H7') ; 1,54 (m, 1,9H, H2') ; 2,83 (s, 9,2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, produits) ; 2,92 (s, 2,6H, HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, acide succinique) ; 3,4-6,2 (plusieurs m, 6,6H, H1', H<sub>sucres</sub>, produits et réactifs)

DS<sub>RMN</sub> = 2,79

RMN <sup>13</sup>C (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 125,8 MHz) δ (ppm) : 15,1 (C8') ; 23,7 ; 27,0-27,2 (6 pics) ; 29,8-31,0 (13 pics) ; 32,8-32,9 (C2'-C7', O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) ; 59,7-82,2 (46 pics, C1' et C<sub>sucres</sub>, produits et réactifs) ; 97,3-107,2 (10 pics, C1, produits et réactifs) ; 172,8-173,8 (11 pics, CH<sub>2</sub>-COOCH, produits) ; 175,6-176,4 (12 pics, CH<sub>2</sub>-COOH, produits)

IR : ν<sub>max</sub> (film)/cm<sup>-1</sup> : 2931, 2857 (F, C-H), 1742 (F, C=O), 1411 (f, CH<sub>2</sub>), 1369 (f, CH<sub>3</sub>), 1162 (m, C-O), 1048 (f, C-OH)

Spectrométrie de masse

Masse	253	385	485	585	715
Formules brutes	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> Na <sup>+</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> Na <sup>+</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>38</sub> O <sub>14</sub> Na <sup>+</sup>	C <sub>33</sub> H <sub>56</sub> O <sub>15</sub> Na <sup>+</sup>
Produits possibles	[OS+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]	[Tri+Na <sup>+</sup> ]	[OS+Di+Na <sup>+</sup> ]

m/z calculée pour Mono [C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> + Na<sup>+</sup>], 385,1838, trouvée 385,1832

m/z calculée pour Di [C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>11</sub> + Na<sup>+</sup>], 485,1999, trouvée 485,1992

m/z calculée pour Tri [C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>14</sub> + Na<sup>+</sup>], 585,2159, trouvée 585,2173

**12 : Les *O*-succinyl polyxylosides de décyle DP=1,1 DS<sub>CPG2</sub>=1,01**

Liquide visqueux collant à température ambiante

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 250 MHz) δ (ppm) : 0,87 (t, 3H, H10', J=6,5 Hz) ; 1,28 (m, 14,3H, H3'-H9') ; 1,56 (m, 2,2H, H2') ; 2,56 (s, 0,90H, HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, acide succinique) ; 2,60 (m, 3,19H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, produits) ; 3,1-5,4 (plusieurs m, 9,94H, H1', H<sub>sucres</sub>, produits et réactifs)

DS<sub>RMN</sub> = 0,64

RMN <sup>13</sup>C (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 62,9 MHz) δ (ppm) : 13,7 (C10') ; 22,6 ; 25,9-26,2 (10 pics) ; 28,3-31,9 (24 pics, C2'-C9', O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) ; 58,2-82,8 (78 pics, C1' et C<sub>sucres</sub>, produits et réactifs) ; 96,1-108,4 (19 pics, C1, produits et réactifs) ; 171,0-172,4 (16 pics, CH<sub>2</sub>-COOCH, produits) ; 173,3-173,9 (12 pics, CH<sub>2</sub>-COOH, produits)

IR : ν<sub>max</sub> (film)/cm<sup>-1</sup> : 3419 (F, O-H), 2924, 2854 (F, C-H), 1742, 1716 (F, C=O), 1467 (f, CH<sub>2</sub>), 1411 (m, CH<sub>2</sub>), 1377 (m, CH<sub>3</sub>), 1212, 1165 (F, C-O), 1043 (F, C-OH)

## Spectrométrie de masse

Masse	281	313	413	513
Formules brutes	$C_{14}H_{26}O_4Na^+$	$C_{15}H_{30}O_5Na^+$	$C_{19}H_{34}O_8Na^+$	$C_{23}H_{38}O_{11}Na^+$
Produits possibles	[DeS+Na <sup>+</sup> ]	[DP1+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]

Masse	703	803	903	1003
Formules brutes	$C_{34}H_{64}O_{13}Na^+$	$C_{38}H_{68}O_{16}Na^+$	$C_{42}H_{72}O_{19}Na^+$	$C_{46}H_{76}O_{22}Na^+$
Produits possibles	[DP1+Mono+Na <sup>+</sup> ]	[2*Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+Di+Na <sup>+</sup> ]	[2*Di+Na <sup>+</sup> ]

**13 : Les *O*-succinyl polyxylosides de décyle DP=1,1 DS<sub>CPG2</sub>=2,29**

Température de fusion du mélange : 71°C

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 250 MHz) δ (ppm) : 0,86 (t, 3H, H10', J=6,1 Hz) ; 1,27 (m, 14H, H3'-H9') ; 1,56 (m, 2,0H, H2') ; 2,60 (m, 10,3H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, produits) ; 3,04 (s, 1,77H, OC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, anhydride succinique) ; 3,3-5,6 (plusieurs m, 8,49H, H1', H<sub>sucres</sub>, produits et réactifs)

DS<sub>RMN</sub> = 2,42

RMN <sup>13</sup>C (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 62,9 MHz) δ (ppm) : 13,7 (C10') ; 22,6 ; 25,9-31,9 (24 pics, C2'-C9', O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) ; 58,3-82,8 (52 pics, C1' et C<sub>sucres</sub>, produits et réactifs) ; 96,2-106,0 (12 pics, C1, produits et réactifs) ; 170,8-172,5 (21 pics, CH<sub>2</sub>-COOCH, produits) ; 173,3-173,7 (9 pics, CH<sub>2</sub>-COOH, produits)

IR : ν<sub>max</sub> (film)/cm<sup>-1</sup> : 2927, 2855 (F, C-H), 1786 (m, C=O), 1743, 1716 (F, C=O), 1411 (m, CH<sub>2</sub>), 1369 (m, CH<sub>3</sub>), 1211, 1162 (F, C-O), 1048 (F, C-OH)

## Spectrométrie de masse

Masse	281	413	513	613
Formules brutes	$C_{14}H_{26}O_4Na^+$	$C_{19}H_{34}O_8Na^+$	$C_{23}H_{38}O_{11}Na^+$	$C_{27}H_{42}O_{14}Na^+$
Produits possibles	[DeS+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]	[Tri+Na <sup>+</sup> ]

Masse	903	1003	1103
Formules brutes	$C_{42}H_{72}O_{19}Na^+$	$C_{46}H_{76}O_{22}Na^+$	$C_{50}H_{80}O_{25}Na^+$
Produits possibles	[Mono+Di+Na <sup>+</sup> ]	[2*Di+Na <sup>+</sup> ]	[Di+Tri+Na <sup>+</sup> ]



**14 : Les *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle DP=1,2 DS<sub>CPG2</sub>=1,03**

Liquide visqueux collant à température ambiante

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 250 MHz) δ (ppm) : 0,87 (t, 3H, H12', J=6,5Hz) ; 1,28 (m, 19H, H3'-H11') ; 1,58 (m, 2,3H, H2') ; 2,55 (s, 0,87H, HOOC-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, acide succinique) ; 2,59 (s, 3,33H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, produits) ; 3,1-5,4 (plusieurs m, 8,19H, H1', H<sub>sucres</sub>, produits et réactifs)

$$DS_{RMN} = 0,81$$

RMN <sup>13</sup>C (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 62,9 MHz) δ (ppm) : 14,0 (C12') ; 22,9 ; 26,2-32,2 (17 pics, C2'-C11', O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) ; 58,5-78,0 (52 pics, C1' et C<sub>sucres</sub>, produits et réactifs) ; 96,4-103,9 (13 pics, C1, produits et réactifs) ; 171,2-172,9 (16 pics, CH<sub>2</sub>-COOCH, produits) ; 174,3-175,1 (12 pics, CH<sub>2</sub>-COOH, produits)

IR : ν<sub>max</sub> (film)/cm<sup>-1</sup> : 3412 (F, O-H), 2923, 2853 (F, C-H), 1733 (F, C=O), 1467 (f, CH<sub>2</sub>), 1410 (m, CH<sub>2</sub>), 1368 (m, CH<sub>3</sub>), 1211, 1165 (F, C-O), 1045 (F, C-OH)

Spectrométrie de masse

Masse	341	441	541	759	859
Formules brutes	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub> Na <sup>+</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>8</sub> Na <sup>+</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O <sub>11</sub> Na <sup>+</sup>	C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub> Na <sup>+</sup>	C <sub>42</sub> H <sub>76</sub> O <sub>16</sub> Na <sup>+</sup>
Produits possibles	[DP1+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]	[DP1+Mono+Na <sup>+</sup> ]	[2*Mono+Na <sup>+</sup> ]

**15 : Les *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle DP=1,2 DS<sub>CPG2</sub>=2,41**

Température de fusion du mélange : 89°C

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 250 MHz) δ (ppm) : 0,86 (t, 3H, H12', J=6,0Hz) ; 1,27 (m, 19H, H3'-H11') ; 1,56 (m, 2,3H, H2') ; 2,56 (s, 11,60H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, produits) ; 3,2-5,6 (plusieurs m, 7,50H, H1', H<sub>sucres</sub>, produits et réactifs)

$$DS_{RMN} = 3,1$$

RMN <sup>13</sup>C (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 62,9 MHz) δ (ppm) : 13,8 (C12') ; 22,7 ; 26,0-26,1 ; 28,3-31,9 (16 pics, C2'-C11', O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) ; 58,3-78,3 (25 pics, C1' et C<sub>sucres</sub>, produits et réactifs) ; 96,1-103,7 (5 pics, C1, produits et réactifs) ; 170,9-172,0 (6 pics, CH<sub>2</sub>-COOCH, produits) ; 173,7-174,2 (7 pics, CH<sub>2</sub>-COOH, produits)

IR : ν<sub>max</sub> (film)/cm<sup>-1</sup> : 2926, 2855 (F, C-H), 1745, 1715 (F, C=O), 1411 (m, CH<sub>2</sub>), 1367 (m, CH<sub>3</sub>), 1216, 1161 (F, C-O), 1048 (F, C-OH)

## Spectrométrie de masse

Masse	309	441	541	641
Formules brutes	$C_{16}H_{30}O_4Na^+$	$C_{21}H_{38}O_8Na^+$	$C_{25}H_{42}O_{11}Na^+$	$C_{29}H_{46}O_{14}Na^+$
Produits possibles	[DDS+Na <sup>+</sup> ]	[Mono+Na <sup>+</sup> ]	[Di+Na <sup>+</sup> ]	[Tri+Na <sup>+</sup> ]

**16 : Les *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle/tétradécyle DP=1,3 DS<sub>CPG2</sub>=0,81**

Liquide visqueux collant à température ambiante

IR :  $\nu_{\max}$  (film)/cm<sup>-1</sup> : 3416 (F, O-H), 2922, 2852 (F, C-H), 1729 (F, C=O), 1566 (m, CH<sub>2</sub>), 1466 (F, CH<sub>2</sub>), 1414 (f, CH<sub>3</sub>), 1162 (f, C-O), 1040 (F, C-OH)

## Spectrométrie de masse

Masse	341	441	469	541
Formules brutes	$C_{17}H_{34}O_5Na^+$	$C_{21}H_{38}O_8Na^+$	$C_{23}H_{42}O_8Na^+$	$C_{25}H_{42}O_{11}Na^+$
Produits possibles	[DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[Mono (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[Mono (C14)+Na <sup>+</sup> ]	[Di (C12)+Na <sup>+</sup> ]

Masse	569	859
Formules brutes	$C_{27}H_{46}O_{11}Na^+$	$C_{42}H_{76}O_{16}Na^+$
Produits possibles	[Di (C14)+Na <sup>+</sup> ]	[2*Mono (C12)+Na <sup>+</sup> ]

**17 : Les *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle/tétradécyle DP=1,3 DS<sub>CPG2</sub>=2,31**

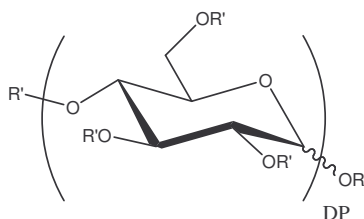
Température de fusion du mélange : 68-74°C

IR :  $\nu_{\max}$  (film)/cm<sup>-1</sup> : 3409 (F, O-H), 2962, 2923, 2853 (F, C-H), 1740, 1720 (F, C=O), 1420 (F, CH<sub>2</sub>), 1262 (f, C-O), 1096, 1027 (F, C-OH)

## Spectrométrie de masse

Masse	441	541	569	641	669
Formules brutes	$C_{21}H_{38}O_8Na^+$	$C_{25}H_{42}O_{11}Na^+$	$C_{27}H_{46}O_{11}Na^+$	$C_{29}H_{46}O_{14}Na^+$	$C_{31}H_{50}O_{14}Na^+$
Produits possibles	[Mono (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[Di (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[Di (C14)+Na <sup>+</sup> ]	[Tri (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[Tri (C14)+Na <sup>+</sup> ]

## Synthèse et caractérisation de *O*-succinyl polyglucosides d'alkyle obtenus à partir de polyglucosides d'alkyle commerciaux



- 18** : R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>/C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R' = H: G8/10 DP=2,2  
**19** : R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>/C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, R' = H: G12/14 DP=1,5  
**20** : R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>/C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, R' = H ou CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH: SG8/10 DP=2,2 DS=0,85  
**21** : R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>/C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, R' = H ou CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH: SG12/14 DP=1,5 DS=0,78

### Synthèse

Ces dérivés ont été préparés en deux étapes à partir de produits commerciaux : le Triton CG/110 (Dow) et le Plantacare 1200 (Cognis). Les produits sont séchés sous vide par entraînement azéotropique de l'eau en présence successivement d'éthanol, de dichlorométhane et d'acétone. Puis, le produit est mis en réaction avec l'anhydride succinique en milieu fondu.

#### 1<sup>re</sup> étape : Evaporation

Matière Sèche (% massique)	<b>18</b> : G8/10 DP=2,2*	<b>19</b> : G12/14 DP=1,5**
Avant évaporation	61,35	53,50
Après évaporation	1,80	1,82

\* coupe 8/10 : octanol et décanol dont les proportions massiques sont de 50/50. La masse molaire moyenne de l'alcool est 144 g.mol<sup>-1</sup>

\*\* coupe 12/14 : décanol, dodécanol, tétradécanol et hexadécanol dont les proportions massiques sont de 0,9/68,6/23,4/6,0. La masse molaire moyenne de l'alcool est 194,4 g.mol<sup>-1</sup>

#### 2<sup>e</sup> étape : Réaction

L'APGlu est chauffé sous agitation à 150°C pendant 1h30-2h00 pour être fondu et éliminer les traces d'eau résiduelles. L'anhydride succinique est ensuite ajouté et à l'issue de 1h20-1h30 de réaction, le mélange est transféré à chaud dans un flacon de 250 ml.

	SG8/10	SG12/14
N°	<b>20</b>	<b>21</b>
Ratio AnS/APGlu	1,1	1,1
Température de réaction (°C)	150°C	150°C
Temps de réaction (h)	1h22	1h26
Polyglucosides d'alkyle (g)	19,90	20,01
Anhydride succinique (g)	4,38	5,22
Rendement massique	23,48 (96,7%)	23,92 (94,8%)

AnS : Anhydride succinique

## *Analyses : Dosage des monoglucosides d'alkyle dans les APGlu et détermination du DS des SAPGlu*

### **Dosage des monoglucosides d'alkyle**

Le protocole de silylation est le même que celui utilisé pour les APP. Néanmoins, ce protocole est légèrement différent pour les produits de départ car ils se trouvent sous forme aqueuse. Il est donc nécessaire de réaliser une étape supplémentaire qui consiste à solubiliser le produit dans 10 ml de pyridine et à évaporer celle-ci en même temps que l'eau contenue dans l'échantillon. Une fois le produit séché, nous réalisons comme précédemment la réaction de silylation.

Les dosages des alcools résiduels et du glucose sont les mêmes que ceux décrits pour les APP.

<b>Dosage des monoglucosides d'octyle et décyle :</b>	<b>Dosage des monoglucosides de dodécyle, tétradécyle et hexadécyle :</b>
Voie 2 Etalon interne : Docosanol	Voie 1 Etalon interne : Docosanol
Programme de température : 230°C : 32 min 230-300°C : 20°C/min 300°C : 5 min	Programme de température : 150°C : 5 min 150-300°C : 4°C/min 300°C : 15 min
Température injecteur : 250°C Température détecteur : 340°C	Température injecteur : 300°C Température détecteur : 340°C
Pression gaz vecteur : 100 kPa	Pression gaz vecteur : 50 kPa

### **Détermination du DS des SAPGlu**

Le produit (m) et le docosanol (%\*m) sont dissous dans 5 ml de pyridine fraîchement distillée dans un ballon de 100 ml ou un flacon de 20 ml. La solubilisation est réalisée à température ambiante. 0,6 ml d'HMDS et 0,4 ml de TMSCl sont alors ajoutés. Le mélange est alors injecté en CPG. La quantité de docosanol introduite a été calculée comme étant égale au pourcentage massique d'APP contenu dans le mélange initial.

Les temps de rétention sont rassemblés dans le tableau suivant :  
50-300°C : 10°C/min ; 300°C : 35 min

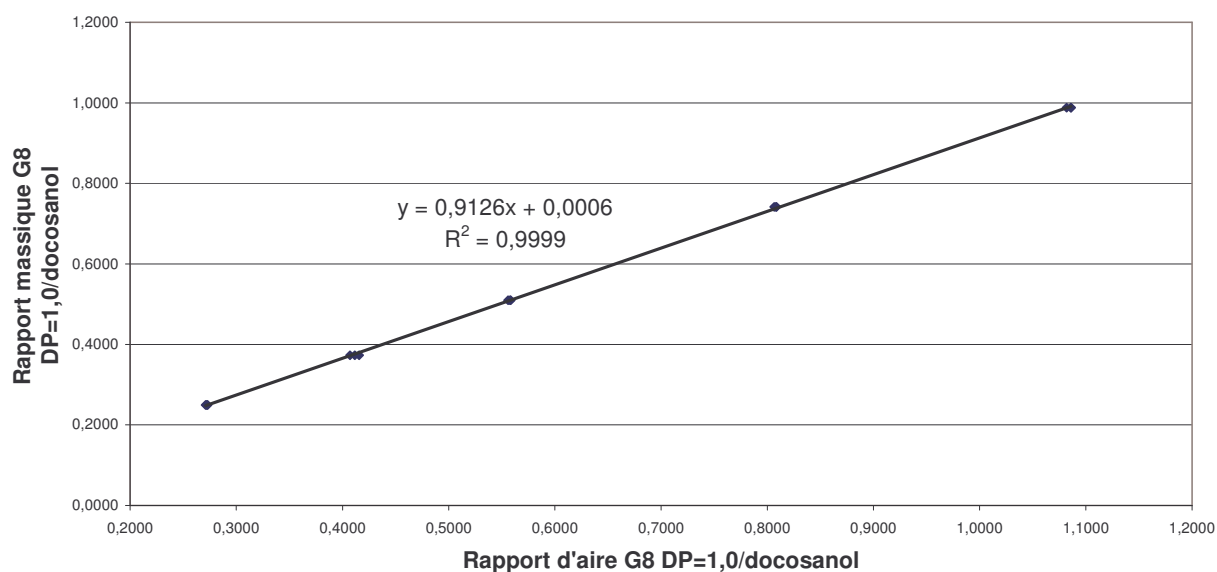
Temps (minutes)	<i>O</i> -succinyl monoglucosides d'octyle et décyle	<i>O</i> -succinyl monoglucosides de dodécyle et tétradécyle
Alcools	8,8/11,4 (C8/10)	13,8/15,9/17,9 (C12/C14/C16)
Mono-alkyl succinate	16,3/18,2 (C8/10)	20,1/21,8/23,3 (C12/C14/C16)
Di-alkyl succinate	21,0/24,0 (C8/10)	27,0/32,2/42,8 (C12/C14/C16)
APGlu	21,4 et 22,0 (C8) 22,9 et 23,3 (C10)	24,1 et 24,6 (C12) 25,4 et 25,9 (C14)
Mono	24,1-28,4	28,0-32,2
Di	29,3-32,4	35,7-36,3
Tri	Non détecté	Non détecté

Tr<sub>anhydride succinique</sub> = 5,4-6,0 ; 11,2 et 12,6, Tr<sub>acide succinique</sub> = 10,45

Tr<sub>docosanol</sub> = 22,94

D'autre part, la droite d'étalonnage des monoglucosides d'octyle par rapport au docosanol est représentée sur le graphique suivant : 50-300°C : 10°C/min

**Etalonnage interne pour les monoglucosides d'octyle**



*Autres caractéristiques***18 : Les polyglucosides d'octyle/décyle DP=2,2**

Température de fusion du mélange : 112°C

## Spectrométrie de masse

Masse	315	343	477	505
Formules brutes	$C_{14}H_{28}O_6Na^+$	$C_{16}H_{32}O_6Na^+$	$C_{20}H_{38}O_{11}Na^+$	$C_{22}H_{42}O_{11}Na^+$
Produits possibles	[DP1 (C8)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C10)+Na <sup>+</sup> ]	[DP2 (C8)+Na <sup>+</sup> ]	[DP2 (C10)+Na <sup>+</sup> ]

Masse	607	635	663
Formules brutes	$C_{28}H_{56}O_{12}Na^+$	$C_{30}H_{60}O_{12}Na^+$	$C_{32}H_{64}O_{12}Na^+$
Produits possibles	[2*DP1 (C8)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C8)+DP1 (C10)+Na <sup>+</sup> ]	[2*DP1 (C10)+Na <sup>+</sup> ]

**19 : Les polyglucosides de dodécyle/tétradécyle DP=1,5**

Température de fusion du mélange : 84°C

## Spectrométrie de masse

Masse	371	399	533
Formules brutes	$C_{18}H_{36}O_6Na^+$	$C_{20}H_{40}O_6Na^+$	$C_{24}H_{46}O_{11}Na^+$
Produits possibles	[DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C14)+Na <sup>+</sup> ]	[DP2 (C12)+Na <sup>+</sup> ]

Masse	719	747
Formules brutes	$C_{36}H_{72}O_{12}Na^+$	$C_{38}H_{76}O_{12}Na^+$
Produits possibles	[2*DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C12)+DP1 (C14)+Na <sup>+</sup> ]

**20 : Les O-succinyl polyglucosides d'octyle/décyle DP=2,2 DS<sub>CPG2</sub>=0,85**

Température de fusion du mélange : 61-75°C

## Spectrométrie de masse

Masse	315	343	415	443
Formules brutes	$C_{14}H_{28}O_6Na^+$	$C_{16}H_{32}O_6Na^+$	$C_{18}H_{32}O_9Na^+$	$C_{20}H_{36}O_9Na^+$
Produits possibles	[DP1 (C8)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C10)+Na <sup>+</sup> ]	[Mono (C8)+Na <sup>+</sup> ]	[Mono (C10)+Na <sup>+</sup> ]

Masse	515	543
Formules brutes	$C_{22}H_{36}O_{12}Na^+$	$C_{24}H_{40}O_{12}Na^+$
Produits possibles	[Tri (C8)+Na <sup>+</sup> ]	[Tri (C10)+Na <sup>+</sup> ]

**21** : Les *O*-succinyl polyglucosides de dodécyle/tétradécyle DP=1,5 DS<sub>CPG2</sub>=0,78

Température de fusion du mélange : 52-94°C

Spectrométrie de masse

Masse	371	399	471	499
Formules brutes	$C_{18}H_{36}O_6Na^+$	$C_{20}H_{40}O_6Na^+$	$C_{22}H_{40}O_9Na^+$	$C_{24}H_{44}O_9Na^+$
Produits possibles	[DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C14)+Na <sup>+</sup> ]	[Mono (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[Mono (C14)+Na <sup>+</sup> ]

Masse	571	599
Formules brutes	$C_{26}H_{44}O_{12}Na^+$	$C_{28}H_{48}O_{12}Na^+$
Produits possibles	[Tri (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[Tri (C14)+Na <sup>+</sup> ]

## Etude des paramètres influençant la réaction

Les cinétiques d'estérification ont été réalisées sur les monoxylosides et monoglucosides d'alkyle ainsi que sur les polyxylosides d'octyle. Le nombre d'équivalents d'anhydride succinique et la température de la réaction ont été fixés respectivement à 1 et 3 et à 110°C et 130°C. Des tests de fonte ont montré que la réaction n'était pas réalisable à une température inférieure à 110°C à cause de problèmes d'agitation et que la température de 130°C était suffisante pour fondre les deux réactifs.

### Mode opératoire général des cinétiques

Les polyglycosides d'alkyle (1 éq.) et l'anhydride succinique (1 ou 3 éq.) sont introduits dans un ballon de 50 ml et sont chauffés à 110 ou 130°C. Le milieu réactionnel est mis sous agitation dès la fonte de l'APP (~15-35 min). Chaque prélèvement est ensuite réalisé sous agitation afin de conserver un milieu homogène.

### Mode opératoire de la préparation de l'échantillon pour analyse CPG

Le prélèvement (m) et l'étalon interne (%\*m) sont dissous dans 5 ml de pyridine fraîchement distillée dans un ballon de 100 ml ou un flacon de 20 ml. La solubilisation est réalisée à température ambiante. 0,6 ml d'HMDS et 0,4 ml de TMSCl sont alors ajoutés. Le mélange est alors injecté en CPG. La quantité d'étalon introduite à chaque prélèvement a été calculée comme étant égale au pourcentage massique d'APP contenu dans le mélange initial. Les prélèvements ont été de l'ordre de 100 à 300 mg. Le programme de température est 50-300°C : 10°C/min ; 300°C : 0-35 min



## ESTERIFICATION DES POLYGLYCOSIDE D'ALKYLE PAR L'ACIDE SUCCINIQUE

### Estérification des polyxylosides d'octyle par l'acide succinique

#### Recherche de conditions réactionnelles

##### Protocole général

Les polyxylosides d'octyle DP=1,2 (1 éq.), l'acide succinique (1 éq.) et le carbonate de potassium (s'il y en a) sont chauffés à la température voulue et sous pression réduite ou non. L'agitation est mise en route dès la fonte de l'APP (~15-30 min). Chaque prélèvement est ensuite réalisé sous agitation afin de conserver un milieu homogène. Le protocole de silylation et le programme de température (50-300°C : 10°C/min ; 300°C : 15 min) sont les mêmes que ceux décrits pour l'anhydride succinique.

#### Etude de la réaction

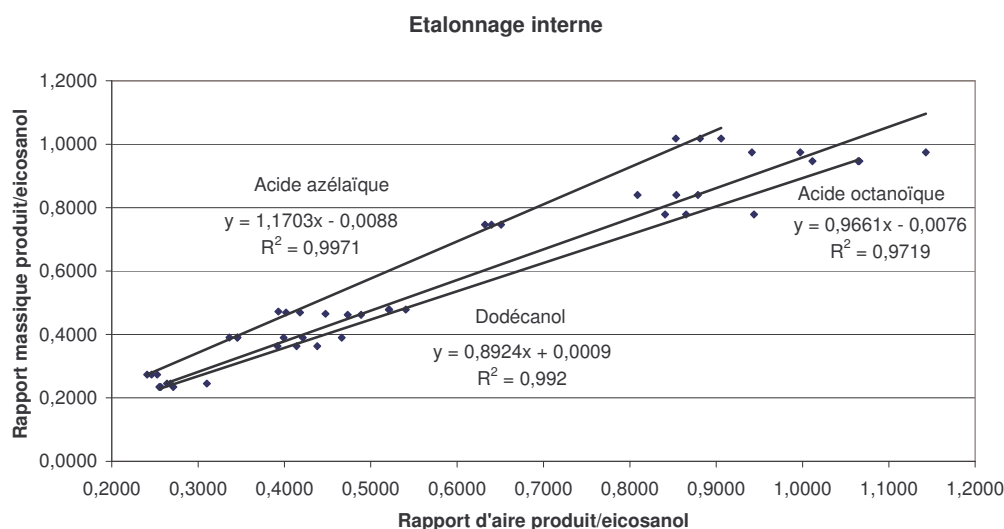
##### Influence de la base

Les polyxylosides d'octyle DP=1,2 (5,50 g, 18,94 mmol), l'acide succinique (2,25 g, 22,5 mmol, 1,2 éq.) et l'hydroxyde de potassium (0,11 g, 1,96 mmol, 0,1 éq.) sont chauffés à 130°C à pression atmosphérique. L'agitation est mise en route dès la fonte de l'APP (35 min). Chaque prélèvement est ensuite réalisé sous agitation afin de conserver un milieu homogène.

##### Influence de l'espèce acide

Le dodécanol (1 éq.) et l'acide succinique, azélaïque ou octanoïque (1 éq.) en présence de carbonate de potassium (0,1 éq.) sont agités à 130°C à pression atmosphérique. Chaque prélèvement est ensuite réalisé sous agitation afin de conserver un milieu homogène.

Les courbes d'étalonnage des acides azélaïque, octanoïque et du dodécanol par rapport à l'eicosanol sont représentées sur le graphique suivant. Le coefficient de réponse de l'acide succinique était de 1.



## Etude du taux d'acide succinique

### Protocole général

Les polyxylosides d'octyle DP=1,2 (1 éq.), l'acide succinique (x éq.) et le catalyseur ( $0,1 \times$  éq.) sont chauffés à 130°C à pression atmosphérique. Le milieu réactionnel est mis sous agitation dès la fonte de l'APP (~15-30 min). La réaction est conduite pendant 7h.

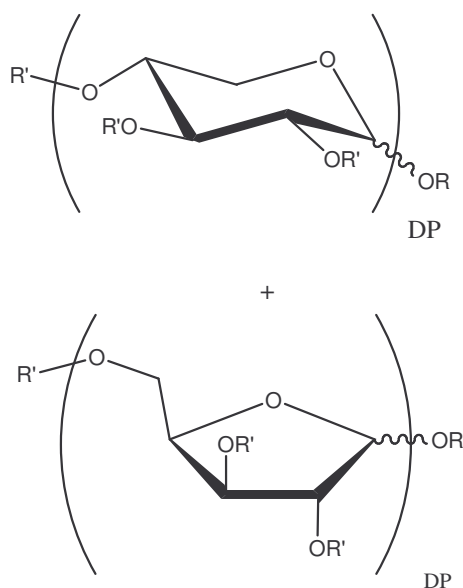
### Synthèse et caractérisation de *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle/tétradécyle

#### Cinétique

Les polyxylosides de dodécyle/tétradécyle DP=1,3 (1,02 g, 2,69 mmol), l'acide succinique (0,322 g, 2,73 mmol, 1,0 éq.) et le carbonate de potassium (0,037 g, 0,27 mmol, 0,1 éq.) sont agités à 130°C. L'agitation est mise en route 30 minutes après la fonte de l'APP. Chaque prélèvement est ensuite réalisé sous agitation afin de conserver un milieu homogène.

#### Synthèse du *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle/tétradécyle

**22 :** Les *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle/tétradécyle DP=1,3 DS<sub>CPG2</sub>=0,039



**22 :** R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>/C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, R' = H ou CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH: SX12/14 DP=1,3 DS=0,039

Les polyxylosides de dodécyle/tétradécyle DP=1,3 (7,00 g, 18,47 mmol), l'acide succinique (2,18 g, 18,47 mmol, 1,0 éq.) et le carbonate de potassium (0,256 g, 1,86 mmol, 0,1 éq.) sont agités à 130°C. L'agitation est mise en route 30 minutes après la fonte de l'APP. La réaction est conduite pendant 2h35 et le mélange est transféré à chaud dans un flacon de 250 ml.

## Spectrométrie de masse

Masse	341	357	369
Formules brutes	$C_{17}H_{34}O_5Na^+$	$C_{17}H_{34}O_5K^+$	$C_{19}H_{38}O_5Na^+$
Produits possibles	[DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C12)+K <sup>+</sup> ]	[DP1 (C14)+Na <sup>+</sup> ]

Masse	441	457	469	485
Formules brutes	$C_{21}H_{38}O_8Na^+$	$C_{21}H_{38}O_8K^+$	$C_{23}H_{42}O_8Na^+$	$C_{23}H_{42}O_8K^+$
Produits possibles	[Mono (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[Mono (C12)+K <sup>+</sup> ]	[Mono (C14)+Na <sup>+</sup> ]	[Mono (C14)+K <sup>+</sup> ]

Masse	573	589	659
Formules brutes	$C_{26}H_{46}O_{12}Na^+$	$C_{26}H_{46}O_{12}K^+$	$C_{34}H_{68}O_{10}Na^+$
Produits possibles	[Mono DP2 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[Mono DP2 (C12)+K <sup>+</sup> ]	[2*DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]



## Références bibliographiques

- 1 E. Fischer, *Ber.*, **1893**, 26, 2400  
E. Fischer et L. Beensch, *Ber.*, **1894**, 27, 2478  
E. Fischer, *Ber.*, **1895**, 28, 1145
- 2 C. Landréat, Glycosidation des pentoses sans solvant. Application à la synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de co-produits agricoles, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, **1996**
- 3 W. von Rybinski, K. Hill, G. Stoll, Alkyl Polyglucosides. Technology, Properties and Applications. *Verlag Chemie, Weinheim*, **1996**  
D. Balzer et H. Lüders, Nonionic surfactants Alkyl Polyglucosides, vol. 91, *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2000**
- 4 H. Waldhoff, J. Scherler, M. Schmitt, *World Surfactants Congress CESIO, 4<sup>th</sup>*, vol. 1, Barcelone (Espagne), **1996**, 507  
P. Billian et H.-J. Stan, *Tenside Surf. Det.*, **1998**, 35, 181
- 5 R. Spiller, B. Menzebach, U. Schneider, I. Venn, *Tenside Surf. Det.*, **1996**, 33, 21
- 6 V. B. Rodriguez, E. J. Alameda, A. R. Requena, A. I. G. Lopez, R. Bailon-Moreno, M. C. Aranda, *J. Surf. Det.*, **2005**, 8, 341
- 7 P. M. McCurry et C. E. Pickens, US Patent 4950743, Henkel, **1990**
- 8 P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2718
- 9 O. Gorius, J.-N. Bertho, J.-M. Nuzillard, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 440, 231
- 10 L. Uppgård, M. Sjöström, S. Wold, *Tenside Surf. Det.*, **2000**, 37, 131
- 11 K. Bock et C. Pedersen, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1983**, 41, 49
- 12 R. G. S. Ritchie, N. Cyr, B. Korsch, H. J. Koch, A. S. Perlin, *Can. J. Chem.*, **1975**, 53, 1424  
T. McEwan, A. G. McInnes, D. G. Smith, *Carbohydr. Res.*, **1982**, 104, 161  
R. López et A. Fernández-Mayoralas, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 737
- 13 A. K. Pathak, V. Pathak, J. A. Maddry, W. J. Suling, S. S. Gurcha, G. S. Besra, R. C. Reynolds, *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, 9, 3145
- 14 T. L. Lowary, S. J. Swiedler, O. Hingsgaul, *Carbohydr. Res.*, **1994**, 256, 257
- 15 V. Subramaniam et T.L. Lowary, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 5965
- 16 S. J. Angyal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1969**, 8, 157
- 17 L. Turchini, D. Fornara, S. Garlisi, A. Albanini, Eur. Patent EP 0258814, Auschem SPA, **1987**  
P. Bernardi, D. Fornara, S. Garlisi, Eur. Patent EP 0510564, Auschem SPA, **1992**

- P. Bernardi, D. Fornara, S. Garlisi, Eur. Patent EP 0510565, Auschem SPA, **1992**
- 18 R. M. Facino, M. Carini, G. Depta, P. Bernardi, B. Casetta, *J. Am. Chem. Oil Soc.*, **1995**, 72, 1
- 19 D. L. Johnson, K. B. Moser, V. Valenty, U.S. Patent 4806275, Staley, **1987**
- 20 V. Lazarowitz, PCT Int. WO 00/72952, Cognis, **2000**
- 21 S. Osanai, M. Higami, Y. Ono, E. Ohta, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1405  
G. Lemanski et T. Ziegler, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 563
- 22 P. Anatas et J. Warner, Green Chemistry : Theory and Practice, *Oxford University Press*, **1998**  
<http://www.epa.gov/oppt/greenchemistry/pubs/principles.html> [novembre 2008]
- 23 V. Goclik et P. Mischnick, *Carbohydr. Res.*, **2003**, 338, 733  
R. L. Shogren, *Carbohydr. Polym.*, **2003**, 52, 319  
A. Biswas, R. L. Shogren, S. Kim, J. L. Willet, *Carbohydr. Polym.*, **2006**, 64, 484
- 24 A. V. Kuhn et R. H. H. Neubert, *Pharm. Res.*, **2004**, 21, 2347
- 25 P. Eichhorn, Comprehensive Analytical Chemistry vol. 40, *Elsevier Science B.V.*, **2003**, 191
- 26 D. Fornara, S. Lago, V. Porta, Lamberti SpA, Italy, *World Surfactants Congress CESIO*, 5<sup>th</sup>, vol. 1, Firenze (Italie), **2000**, 451
- 27 T.P. Mawhinney, R. S. R. Robinett, A. Atalay, M. A. Madson *J. Chromatogr.*, **1986**, 361, 117  
S. Tisza, P. Sass, I. Molnar-Perl, *J. Chromatogr. A*, **1994**, 676, 461
- 28 G. S. Forbes et A. S. Coolidge, *J. Am. Chem. Soc.*, **1919**, 150
- 29 M. J. L. Castro, J. Kovensky, A. F. Cirelli, *Tetrahedron. Lett.*, **1997**, 38, 3995  
M. J. L. Castro, J. Kovensky, A. F. Cirelli, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 12711  
M. J. L. Castro, J. Kovensky, A. F. Cirelli, *Langmuir*, **2002**, 18, 2477  
M. J. L. Castro, A. F. Cirelli, J. Kovensky, *J. Surf. Det.*, **2006**, 9, 279
- 30 J. R. Kanicky, A. F. Poniatowski, N. R. Mehta, D. O. Shah, *Langmuir*, **2000**, 16, 172
- 31 N. Chailloux-Lemarie, Synthèse et propriétés amphiphiles des carboxylates de sodium des monoesters d'acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, **2004**  
V. Nardello, N. Chailloux, G. Joly, J.-M. Aubry, *Colloids Surf. A*, **2006**, 288, 86
- 32 E. A. Swakon, US Patent 4096077, Standard Oil Company, **1978**  
J. M. Babler, US Patent 4314071, **1982**  
B. A. Salka, B. W. Gesslein, N. Milstein, US Patent 5578642, Henkel Corporation, **1996**
- 33 H. E. Hoydonckx, D. E. De Vos, S. A. Chavan, P. A. Jacobs, *Top. Catal.*, **2004**, 27, 83
- 34 V. Budarin, J. H. Clark, J. J. E. Hardy, R. Luque, K. Milkoswki, S. J. Tavener, A. J. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3782

- V. Budarin, R. Luque, D. J. Macquarrie, J. H. Clark, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 6914
- V. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, **2007**, 634
- 35 C. R. Reddy, P. Iyengar, G. Nagendrappa, B. S. J. Pradash, *J. Mol. Catal. A*, **2005**, *229*, 31
- C. R. Reddy, P. Iyengar, G. Nagendrappa, B. S. J. Pradash, *Catal. Lett.*, **2005**, *101*, 87
- 36 J. De la Zerda, G. Barak, Y. Sasson, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 1533
- 37 H. Schlenk et J. L. Gellerman, *Anal. Chem.*, **1960**, *32*, 1412
- 38 R. Bogel-Lukasik, N. M. T. Lourenco, P. Vidinha, M. D. R. Gomes da Silva, C. A. M. Afonso, M. Nunes da Ponte, S. Barreiros, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 243
- 39 H. S. Bevinakatti et A. G. Waite, PCT Int. WO 2006/043048, Imperial Chemical Industries PLC, **2006**
- 40 V. Adasch, B. Hoffmann, W. Milius, G. Platz, G. Voss, *Carbohydr. Res.*, **1998**, *314*, 177
- H. Akita, E. Kawahara, K. Kato, *Tetrahedron Asymmetry*, **2004**, *15*, 1623





CHAPITRE III

EVALUATION DES *O*-SUCCINYL POLYGLYCOSIDES  
D'ALKYLE



## Chapitre III :

### Evaluation des *O*-Succinyl PolyGlycosides d'Alkyle

#### Introduction

A l'issue du chapitre précédent, nous avons préparé une large gamme de nouveaux tensioactifs, les *O*-Succinyl PolyGlycosides d'Alkyle (SAPGly). Ils ont été obtenus à partir des PolyGlycosides d'Alkyle (APGly) correspondants et de différentes quantités d'anhydride succinique. L'évaluation de leurs propriétés physico-chimiques va nous permettre de comprendre la relation structure-activité. Nous allons pour cela présenter les principales propriétés des tensioactifs en solution. Ensuite, après un bref rappel des caractéristiques de nos produits en solution et des modèles de prédiction de leur comportement, nous mesurerons leur stabilité en solution aqueuse. Enfin, nous évaluerons quelques propriétés physico-chimiques : solubilité, température de Krafft, tension de surface statique et dynamique, pouvoir moussant, pouvoir mouillant et potentiel zêta.

#### I. Propriétés des tensioactifs en solution : théories, matériels et méthodes

##### *I.1. Paramètres de micellisation*

##### **I.1.1. Notion de Concentration Micellaire Critique (CMC)**

A faible concentration, les molécules tensioactives sont dispersées dans l'eau à l'état de monomères, avec une adsorption préférentielle à l'interface air-eau du liquide. L'augmentation de la concentration en tensioactifs engendre une saturation progressive de l'interface. Lorsque celle-ci est saturée, les monomères libres en solution s'associent en agrégats appelés micelles (Schéma 1). La concentration (C) à laquelle ce phénomène survient est définie comme étant la Concentration Micellaire Critique (C.M.C.). Cette valeur est caractéristique d'un tensioactif à une température donnée. Le phénomène de micellisation peut être rencontré dans divers solvants, cependant, l'eau reste le milieu privilégié.<sup>1, 2, 3)</sup>

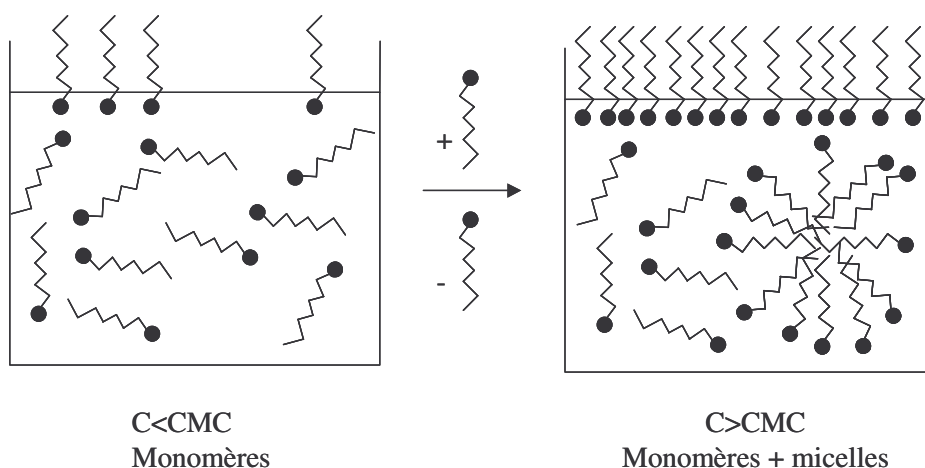
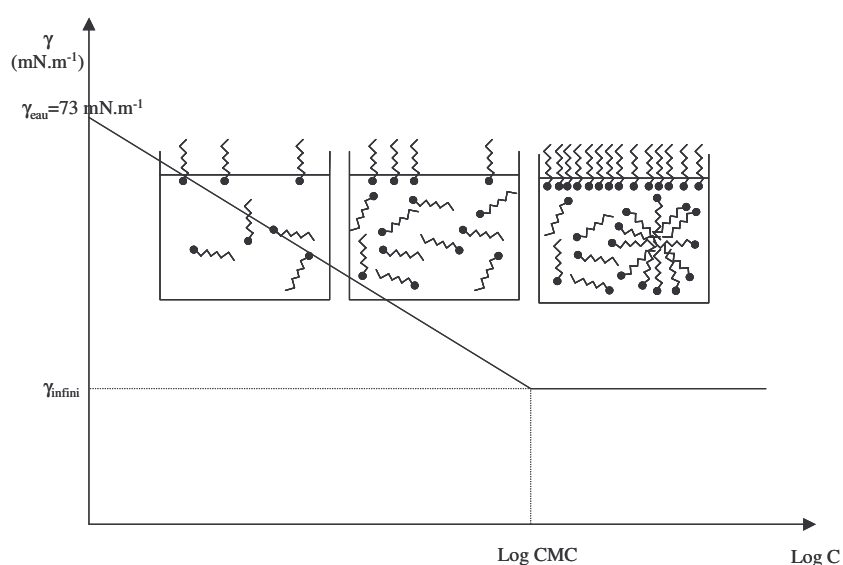


Schéma 1 : Organisation des tensioactifs en solution

La micellisation correspond à une variation plus ou moins brutale des propriétés physico-chimiques de la solution de tensioactifs. Cette variation se traduit par une cassure sur les courbes expérimentales de l'évolution d'une propriété physico-chimique en fonction de la concentration en tensioactifs.<sup>4)</sup> Les méthodes expérimentales les plus largement étudiées pour déterminer cette CMC sont la tensiométrie<sup>5)</sup>, la conductimétrie<sup>6)</sup> pour les tensioactifs chargés, la spectrophotométrie<sup>7)</sup> et la spectroscopie d'absorption UV-visible<sup>8)</sup>. Nous ne présenterons que la tensiométrie que nous avons expérimentée et nous renvoyons aux références pour la description des autres techniques.

La tensiométrie est basée sur la mesure de l'évolution de la tension de surface d'une solution de tensioactifs en fonction de la concentration en tensioactifs (Graphique 1).



Graphique 1 : Détermination de la CMC

Les molécules de tensioactifs sont capables d'abaisser la tension de surface de l'eau depuis des concentrations inférieures à la CMC jusqu'à la CMC. Au delà, la tension de surface n'est généralement plus altérée même pour des concentrations très supérieures à la CMC.

En 1928, Gibbs<sup>9)</sup> a démontré qu'il était possible de relier l'évolution de la tension de surface au logarithme de la concentration en tensioactifs via l'utilisation d'une grandeur, l'excès de surface  $\Gamma$ . Cet excès correspond à l'excès de tensioactifs contenus à la surface par rapport à ceux contenus dans le liquide.

$$d\gamma = -RT n \Gamma d(\ln C) \quad [1]$$

$\gamma$  : tension superficielle (N.m<sup>-1</sup>)

$\Gamma$  : excès superficiel par unité de surface (mol.m<sup>-2</sup>)

$n$  : constante de dissociation ;  $n = 1$  si le tensioactif est non ionique et  $n = 2$  si le tensioactif est ionique

$C$  : concentration en tensioactifs (mol.l<sup>-1</sup>)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$T$  : température (K)

La relation de Gibbs permettant de calculer l'excès de surface  $\Gamma$  en fonction de la pente de la courbe  $\gamma = f(C)$  prend la forme :

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left( \frac{\delta \gamma}{\delta \ln C} \right)_T \quad [2]$$

L'aire de la molécule à l'interface  $A$ , apporte des informations sur le degré d'assemblage et d'orientation du tensioactif à l'interface. Elle est déterminée à partir de l'excès de surface selon la relation :

$$A = \frac{10^{20}}{Na * \Gamma} \quad [3]$$

$A$  : aire de la molécule à l'interface (Å<sup>2</sup>)

$Na$  : nombre d'Avogadro ( $6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$\Gamma$  : excès de surface par unité de surface (mol.m<sup>-2</sup>)

Enfin, la construction de ces courbes va nous permettre la détermination de la  $C_{20}$ . Cette grandeur correspond à la concentration à laquelle le tensioactif abaisse la tension de

surface de  $20 \text{ mN.m}^{-1}$ . Ainsi, pour l'eau, sa tension de surface passe de 73 à  $53 \text{ mN.m}^{-1}$ . Elle a été introduite par Rosen<sup>10)</sup> et elle traduit l'efficacité d'un tensioactif. Rosen a constaté qu'à cette concentration, l'excès de surface a quasiment atteint sa saturation. Elle est souvent exprimée sous la forme  $\text{pC}_{20}$  correspondant au logarithme négatif de la  $\text{C}_{20}$ . Plus cette valeur est forte et plus l'efficacité du tensioactif à s'adsorber à une interface et à réduire la tension de surface est grande.

### I.1.2. Les facteurs influençant la CMC

Parmi les paramètres influençant la CMC, on distingue ceux liés à la structure du tensioactif, ceux liés à la présence d'électrolyte ou de composés organiques et ceux liés à l'évolution de la température.

#### I.1.2.1. Structure du tensioactif

##### *La longueur de la chaîne alkyle*

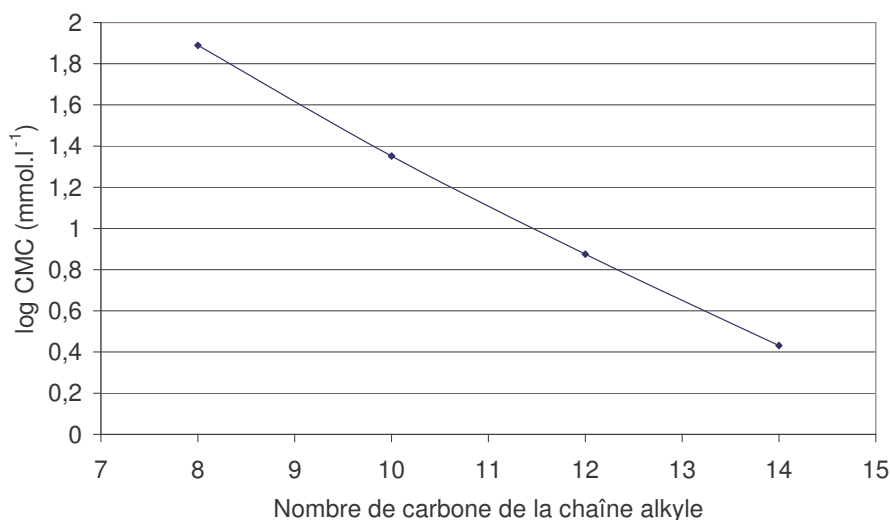
Sur une série de tensioactifs, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle implique une diminution de la CMC car les tensioactifs deviennent plus hydrophobes. Ce phénomène a été introduit par Klevens<sup>11, 12)</sup> et est représenté par l'équation :

$$\text{Log CMC} = a \cdot n_C + b \quad [4]$$

$a$  et  $b$  sont des constantes

$n_C$  est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe.

L'addition d'un groupe méthylène à une chaîne hydrophobe linéaire d'un tensioactif ionique divise la CMC par deux (Graphique 2). Dans le cas d'un tensioactif non ionique, cet effet est exalté ; la CMC est divisée par cinq.<sup>3)</sup>



Graphique 2 : Evolution du logarithme de la CMC avec la longueur de la chaîne alkyle sur les *(n*-alkyl- $\beta$ -D-galactofuranoside)uronates de sodium<sup>13)</sup>

#### *Nature de la tête polaire*

En règle générale, les tensioactifs ioniques possèdent des CMC plus hautes que celles des tensioactifs non ioniques pour un groupement hydrophobe équivalent. Ainsi, pour une chaîne alkyle dodécyle, les CMC des tensioactifs ioniques sont de l'ordre de  $10^{-2}$  M alors que celles des tensioactifs non ioniques sont de l'ordre de  $10^{-4}$  M. Les tensioactifs zwitterioniques possèdent, en revanche, des CMC légèrement plus petites que celles des tensioactifs ioniques.<sup>10)</sup>

Sur les dérivés éthoxylés non ioniques, on constate que le logarithme de la CMC augmente linéairement avec l'augmentation du nombre d'unités oxydes d'éthylène.<sup>12)</sup>

Sur les polyglucosides d'alkyle, l'augmentation du degré de polymérisation modifie peu les valeurs de CMC mais augmente l'aire par tête.<sup>14)</sup>

#### *Nature des contre-ions*

La valeur de la CMC d'un tensioactif reflète le degré de liaison entre la micelle et ses contre-ions. Ce degré de liaison est d'autant plus renforcé que la charge du contre-ion est élevée et que sa polarisabilité est faible. Ainsi, augmenter cette liaison entraîne une diminution de la CMC car la proximité plus forte du contre-ion diminue les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des tensioactifs. A titre d'exemple<sup>10)</sup>, pour un tensioactif anionique donné, l'ordre des valeurs de CMC est le suivant :



Dans le cas d'un tensioactif cationique, l'ordre des valeurs de CMC est le suivant :



### I.1.2.2. Electrolytes ou additifs organiques

L'addition de sel peut induire deux effets sur la CMC. Un effet « salting out » qui va diminuer la CMC et un effet « salting in » qui va l'augmenter. Ces effets ont été introduits par Mukerjee<sup>15)</sup> en 1967 puis étudiés notamment par Ray<sup>16)</sup> et Dahanayake<sup>17)</sup>. Ils correspondent à la propriété d'un ion à ordonner ou désordonner l'organisation des molécules d'eau autour du tensioactif. Par exemple, l'ion  $\text{F}^-$  a un large rapport charge sur rayon, il est facilement hydraté et ordonne les molécules d'eau autour de lui entraînant une diminution des molécules d'eau libres. L'hydratation du tensioactif diminue donc et sa CMC aussi. A contrario, l'ion  $\text{SCN}^-$  possède un petit rapport charge sur rayon et désorganise la structure des molécules d'eau entre-elles entraînant une augmentation des molécules d'eau libres. L'hydratation du tensioactif augmente donc et sa CMC aussi. Les mêmes observations peuvent être faites sur les cations. L'effet total d'un électrolyte correspond donc à la somme approximative de ces effets. Par exemple sur le  $\beta$ -D-maltoside de n-dodécyle<sup>18)</sup>, pour un même cation, l'effet des anions sur la CMC suit l'ordre suivant  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Br}^- < \text{PO}_4^{3-} < \text{citrate}^- < \text{I}^- < \text{SCN}^-$  et pour un même anion, l'effet des cations sur la CMC suit l'ordre suivant  $\text{Cl}^-, \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ .

La présence d'additifs organiques peut modifier de façon significative les valeurs de CMC des tensioactifs en solution aqueuse. Parmi ces additifs, on distingue deux classes : ceux qui vont s'incorporer dans les micelles (alcools ou amides) et ceux qui vont les modifier (interactions solvant-micelles ou solvant-tensioactifs).<sup>10)</sup> La présence d'acide succinique dans nos produits finaux pourra induire des modifications sur la valeur de la CMC et nous essayerons de l'évaluer par la suite.

### I.1.2.3. La température

L'augmentation de la température entraîne une diminution de l'hydratation des têtes polaires favorisant la micellisation. En revanche, on observe aussi une diminution de la structure de l'eau autour de la chaîne alkyle qui défavorise la micellisation. La balance entre ces deux effets détermine l'évolution de la CMC. En règle générale, l'élévation de la température induit, tout d'abord, une diminution de la CMC jusqu'à un minimum puis une nouvelle augmentation. L'optimum de CMC se situe autour de 25°C pour les tensioactifs



ioniques<sup>19, 20)</sup> et de 50°C pour les tensioactifs non ioniques<sup>12, 14)</sup>. Dans toute notre étude, nous utiliserons un bain thermostaté à 25°C afin de limiter l'influence de la température.

### I.1.3. Mesure de la CMC : Méthode de Wilhelmy

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un tensiomètre automatique KRUSS selon la méthode de la lame de Wilhelmy (Schéma 2).

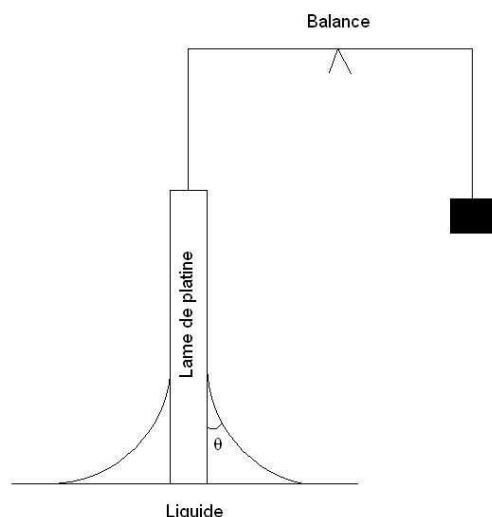


Schéma 2 : Dispositif de mesure de la lame de Wilhelmy

Cette méthode consiste à plonger une lame de platine dans un liquide et à mesurer la force verticale exercée sur cette lame lors d'un déplacement vertical à la surface du liquide. Le poids du ménisque est directement proportionnel à la valeur de la tension superficielle du liquide étudié et est donné par la formule :

$$P = mg = \gamma p \cos \theta \quad [5]$$

P : poids du ménisque de liquide (N)

m : masse de liquide (kg)

g : constante de gravité ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ )

$\gamma$  : tension superficielle ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )

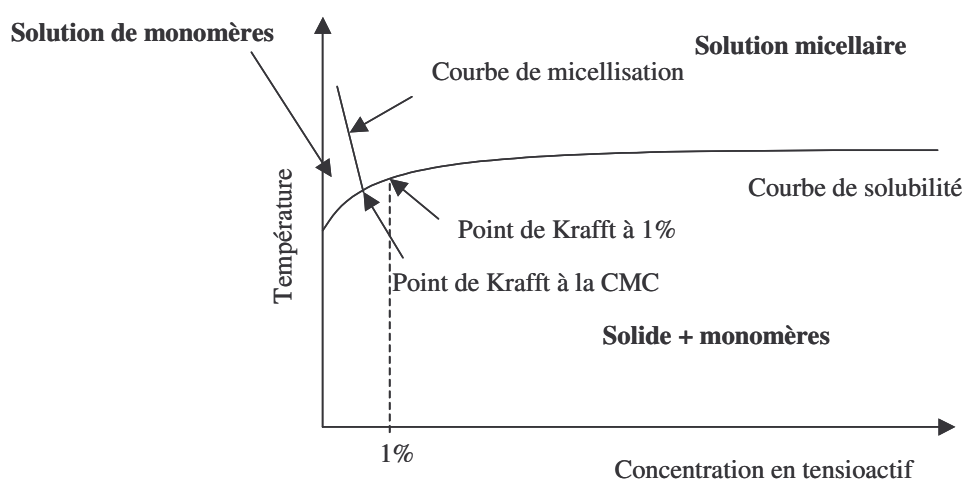
p : périmètre de la lame, longueur mouillée par le liquide (m)

$\theta$  : angle de contact entre la ligne de mouillage et la surface de la lame (°) supposé égal à zéro selon l'hypothèse d'un mouillage parfait dans le cas d'une lame de platine rugueux.

### I.1.4. Autres paramètres

#### I.1.4.1. La température de Krafft

La solubilité des tensioactifs dans l'eau est influencée par la température et notamment la température ou point de Krafft<sup>21)</sup>. Il s'agit de la température à laquelle le solide cristallin hydraté fond et forme des micelles en solution. Usuellement la température de Krafft correspond à la température au dessus de laquelle une suspension aqueuse contenant 1% de tensioactifs ioniques devient limpide (Graphique 3).



Graphique 3 : Diagramme de phase température/concentration d'un tensioactif en solution  
(cas d'un tensioactif ayant une CMC inférieure à 1%)

En dessous de la température de Krafft à la CMC, aucune micellisation n'est possible : à faible concentration, le tensioactif se trouve à l'état de monomères ; à concentration plus élevée il précipite. Au dessus de cette température, il forme des micelles pour une concentration supérieure à la CMC. Notons aussi que des solutions micellaires peuvent être optiquement isotropes ou anisotropes en fonction de la taille des micelles ou des interactions moléculaires.

#### I.1.4.2. Le point de trouble

Dans le cas des tensioactifs non ioniques, il existe un point de trouble ou « cloud point ». Par définition, le point de trouble est la température à partir de laquelle une solution de tensioactifs non ioniques se trouble et se sépare en deux phases : une phase aqueuse dont la concentration en tensioactifs est faible et une phase riche en tensioactifs. Cette démixion correspond à une agrégation des micelles en « super micelles » et s'explique par une

diminution du degré d'hydratation de la partie hydrophile des amphiphiles. Le processus est néanmoins réversible par abaissement de la température.<sup>3)</sup>

## 1.2. Agrégation des tensioactifs en solution

Des considérations géométriques simples permettent de déterminer, à priori, les organisations possibles en solution aqueuse d'un tensioactif. Les forces responsables de la forme des micelles sont divisées en contributions intramicellaires et intermicellaires. Les premières déterminent la forme des micelles juste au dessus de la CMC, tandis que les secondes ont de l'influence à des fortes concentrations en tensioactifs. Ainsi, au voisinage et au dessus de la CMC, la forme des micelles peut être évaluée au moyen de trois paramètres : l'aire par tête ( $A$ ) la longueur de la chaîne alkyle ( $l_t$ ) et le volume de la chaîne alkyle ( $v$ ) (Schéma 3).<sup>22)</sup>

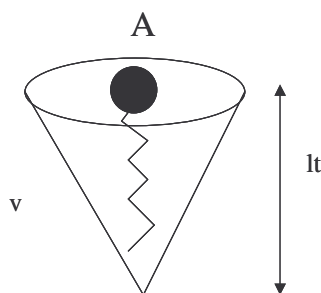


Schéma 3 : Représentation schématique d'un tensioactif

Les valeurs de  $A$  peuvent être déterminées par diffraction des rayons X ou par tensiométrie alors que les valeurs de  $l_t$  et  $v$  sont calculées en tenant compte de la nature de la chaîne hydrophobe. Pour une chaîne alkyle,  $v$  et  $l_t$  sont respectivement calculés par :<sup>23)</sup>

$$v = 27,4 + 26,9 (n_C - 1) \quad [6]$$

$$l_t = 1,5 + 1,265 (n_C - 1) \quad [7]$$

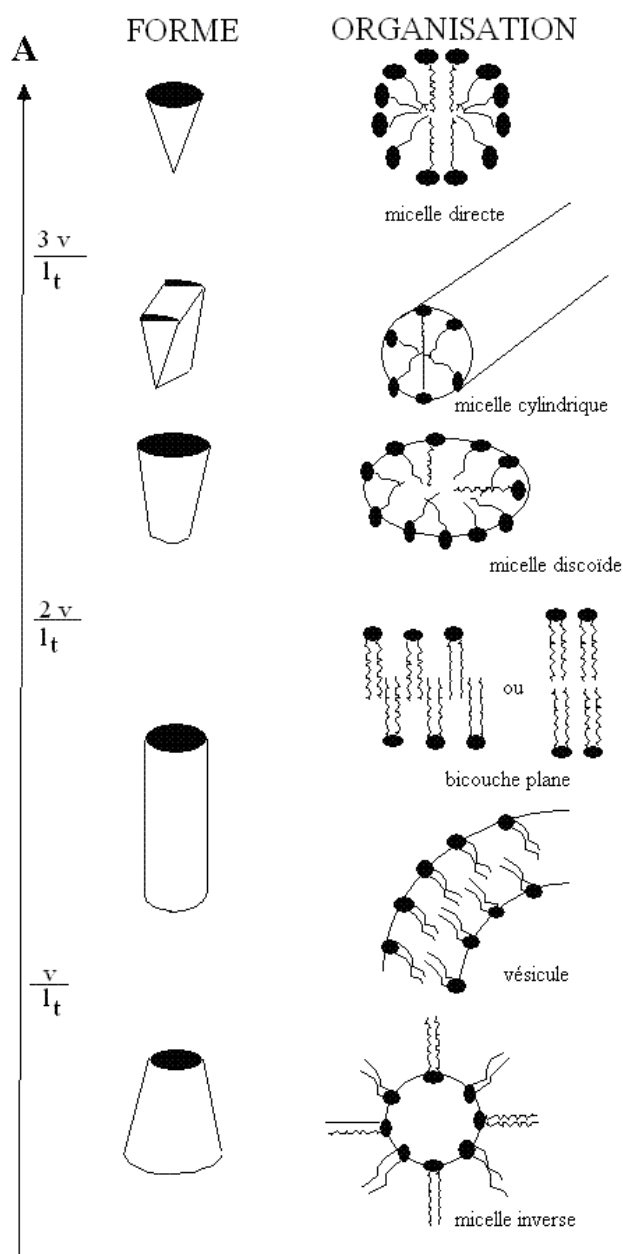
$v$  : volume de la chaîne alkyle ( $\text{\AA}^3$ )

$l_t$  : longueur de la chaîne alkyle ( $\text{\AA}$ )

$n_C$  : nombre de carbone de la chaîne alkyle.

La forme des agrégats sera liée à la valeur de l'aire par tête  $A$  en fonction des rapports

$$\frac{v}{l_t}, \frac{2v}{l_t} \text{ et } \frac{3v}{l_t} \quad (\text{Schéma 4}).$$

Schéma 4 : Différentes formes d'agrégats<sup>24)</sup>

### I.3. La tension de surface dynamique

#### I.3.1. Définition

La tension de surface à l'équilibre n'est pas atteinte instantanément et la connaissance de cette tension de surface dite statique donne finalement une information limitée quant à sa dépendance dans le temps. Les procédés dans lesquels une nouvelle surface est créée en une fraction de seconde sont significativement influencés par le comportement dynamique des tensioactifs en solution. C'est pourquoi, la détermination de la tension de surface dynamique est très importante pour comprendre plus largement les propriétés d'un tensioactif dans des

applications tels le mouillage, l'immersion, la formation d'émulsions, la dispersion ou la formation de mousse (Tableau 1).

Domaines d'application	Echelle de temps/conditions
Dispersion de polymères pour les revêtements	10-100 ms
Phytoprotecteur	30-300 ms ( $\gamma = 35 \text{ mN.m}^{-1}$ )
Séparation de minéraux	10-1000 ms
Encres	200-600 ms
Mouillabilité des tissus	0,001-100 ms
Extraction Liquide-Liquide	0,01-10 s

Tableau 1 : Applications industrielles asservies à une tension de surface dynamique<sup>25)</sup>

La mesure de cette tension de surface ne s'est véritablement démocratisée que dans les années 1990 avec l'apparition d'appareils accessibles capables de mesurer des tensions de surface dynamique sur une fenêtre de temps de l'ordre de la milliseconde. Le tensiomètre à pression maximale de bulle permet de réaliser ce type de mesure

### I.3.2. Mesure de la tension de surface dynamique : Pression maximale de bulle

Le principe de la mesure repose sur la formation de bulles à l'extrémité d'un capillaire plongé dans une solution de tensioactifs. Pour cela, il faut engendrer une pression suffisante pour maintenir l'interface air/liquide afin de contrer l'ascension du liquide par effet capillaire et une pression supplémentaire capable de dépasser la tension superficielle du liquide pour former la bulle. Au cours de la croissance de la bulle, cette pression est maximale lorsque la bulle est hémisphérique c'est-à-dire que son rayon est minimal. Il est alors égal au rayon du capillaire. La bulle continue de grossir jusqu'à ce qu'elle se détache du capillaire pour remonter à la surface. Il est alors possible de déterminer la tension superficielle du liquide grâce à la relation suivante :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} + \rho gh \quad [8]$$

$\Delta P$  : différence de pression entre la pression maximale et la pression de rupture

$\gamma$  : tension superficielle dynamique ( $\text{N.m}^{-1}$ )

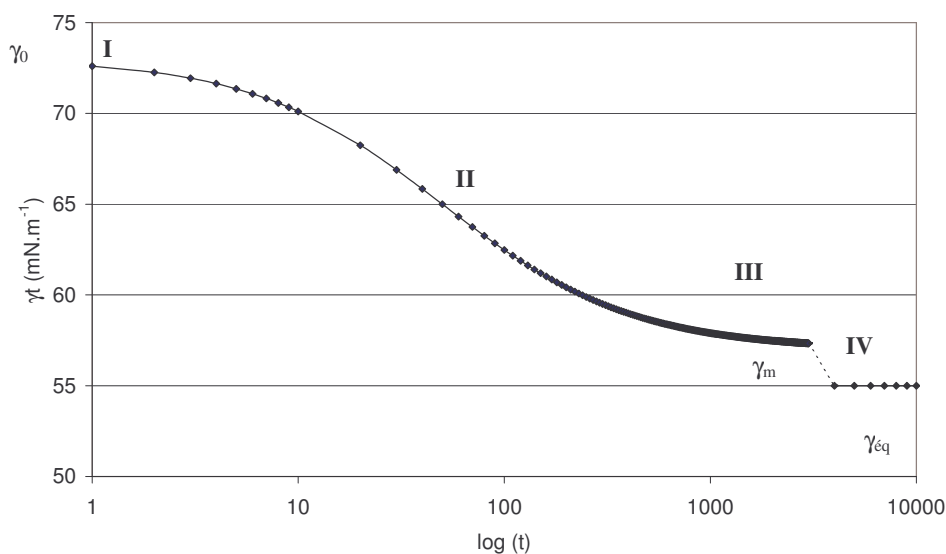
$r$  : rayon intérieur du capillaire (m)

$\rho$  : masse volumique du liquide ( $\text{g.l}^{-1}$ )

$g$  : constante de gravité ( $\text{m.s}^{-2}$ )

$h$  : profondeur du capillaire dans le liquide (m)

En faisant varier la vitesse de formation de la bulle, on est capable de suivre l'évolution de la tension de surface dynamique en fonction de l'âge de la surface (Graphique 4).



Graphique 4 : Evolution de la tension de surface dynamique en fonction de l'âge de la surface

Lors de la formation de la bulle et donc de l'interface, la tension de surface  $\gamma$  est identique à celle du solvant  $\gamma_0$ . Après des temps variant de quelques millisecondes à quelques secondes, la tension de surface évolue vers une tension de surface méso-équilibre  $\gamma_m$  puis équilibre  $\gamma_{eq}$  dépendant de la nature du tensioactif, de la concentration et de la température.

### I.3.3. Notion de diffusion et d'adsorption

En règle générale, en dessous de la CMC, le phénomène de diffusion à l'interface est divisé en deux étapes : dans un premier temps, on considère la diffusion des tensioactifs dans la solution vers la couche subsurfacique et dans un second temps, l'adsorption des tensioactifs de la couche subsurfacique vers la surface (Schéma 5). Pour des concentrations supérieures à la CMC, le processus de micellisation – démicellisation des monomères intervient.<sup>26)</sup>

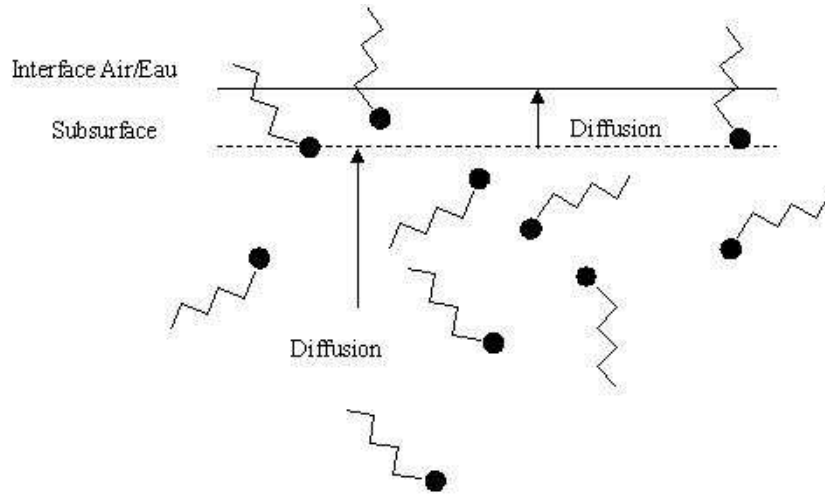


Schéma 5 : Transport des monomères vers l'interface

A partir de l'évolution de la tension de surface dynamique en fonction de l'âge de la surface, il est possible de déterminer les coefficients de diffusion des molécules de tensioactifs vers l'interface air/eau. A ce titre, différents modèles ont été publiés<sup>27)</sup> mais celui de Ward & Tordai<sup>26)</sup> reste le plus utilisé à ce jour. Il prend en compte la diffusion des monomères de tensioactifs du milieu vers l'interface et la diffusion inverse de l'interface vers le milieu lorsque celle-ci se retrouve saturée. Par contre, il ne tient pas compte de la barrière énergétique due à l'augmentation de la pression de surface. L'excès de surface  $\Gamma(t)$  est déterminé comme étant égale à :

$$\Gamma(t) = 2c_0 \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{0,5} - 2 \left( \frac{D}{\pi} \right)^{0,5} * \int_0^{\sqrt{t}} c_s d(t-\tau)^{0,5} \quad [9]$$

$c_0$  : concentration du milieu ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

$c_s$  : concentration à la surface de la bulle ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

$D$  : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$\tau$  : variable auxiliaire

$t$  : temps (s)

Deux équations aux limites ont été tirées de celle-ci :

- Approximation où le temps est très court,  $t \rightarrow 0$  (Zone **I**, Graphique 4).  $D$  est gouverné par la diffusion des molécules ou des micelles vers l'interface eau/air :<sup>28, 29)</sup>

$$\gamma(t) = \gamma_0 - 2nRTc_0 \sqrt{\frac{D_{diff} t}{\pi}} \quad [10]$$

- Approximation où le temps est long,  $t \rightarrow \infty$  (Zone **IV**, Graphique 4).  $D$  est gouverné par l'adsorption des molécules ou des micelles à l'interface eau/air :<sup>29, 30)</sup>

$$\gamma(t) = \gamma_{eq} + \frac{nRT \Gamma_{eq}^2}{c_0} \sqrt{\frac{\pi}{4D_{ads} t}} \quad [11]$$

$\gamma(t)$  : tension de surface à  $t$  ( $N.m^{-1}$ )

$\gamma_0$  : tension de surface à  $t = 0$ , elle est souvent égale à celle de l'eau ( $0,073 N.m^{-1}$ )

$\gamma_{eq}$  : tension de surface à l'équilibre ( $N.m^{-1}$ )

$\Gamma_{eq}$  : excès de surface à l'équilibre ( $mol.m^{-2}$ )

$c_0$  : concentration initiale en tensioactifs ( $mol.m^{-3}$ )

$R$  : constante des gaz parfait ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ )

$T$  : température (K)

$n$  : constante de dissociation ;  $n = 1$  si le tensioactif est non ionique et  $n = 2$  si le tensioactif est ionique

$D_{diff}$  : coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ )

$D_{ads}$  : coefficient d'adsorption ( $m^2.s^{-1}$ )

$t$  : temps (s)

Remarque :  $\gamma_{eq}$  et  $\Gamma_{eq}$  sont mesurés et calculés par tensiométrie (I.1.1.).

La construction des courbes  $\gamma_0 - \gamma_t = f(t^{0,5})$  et  $\gamma_t - \gamma_{eq} = f(t^{0,5})$  permet de calculer respectivement les coefficients de diffusion et d'adsorption en déterminant les coefficients directeurs des droites sur une plage de temps donnée selon les équations suivantes :<sup>31)</sup>

$$D_{diff} = \left( \frac{A * \sqrt{\pi}}{2nRTc_0} \right)^2 \quad [12]$$

$$D_{ads} = \left( \frac{nRT * \Gamma_{eq}^2 * \sqrt{\pi}}{2 * c_0 * B} \right)^2 \quad [13]$$

$A$  : coefficient directeur de la droite  $\gamma_0 - \gamma_t = f(t^{0,5})$

$B$  : coefficient directeur de la droite  $\gamma_t - \gamma_{eq} = f(t^{0,5})$

### I.3.4. Paramètres de Rosen et Hua

Les deux phénomènes précédents représentent les deux modèles extrêmes de la réalité (zone **I** et **III**, Graphique 4). En règle générale, on observe plutôt un mélange de diffusion et d'adsorption gouverné par les propriétés interfaciales de la solution. En 1988, Rosen et Hua<sup>32)</sup> ont proposé une équation empirique utilisant deux paramètres : un temps ( $t^*$ ) et une valeur sans dimension ( $n$ ), qu'ils relient à l'évolution de la tension de surface dynamique dans la zone **II** du Graphique 4 selon l'équation :



$$\gamma(t) = \gamma_m + \frac{(\gamma_0 - \gamma_m)}{1 + \left(\frac{t}{t^*}\right)^n} \quad [14]$$

$\gamma(t)$  : tension de surface à  $t$  ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\gamma_m$  : tension de surface méso-équilibre ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\gamma_0$  : tension de surface initiale, elle est souvent égale à celle de l'eau ( $0,073 \text{ N.m}^{-1}$ )

$t^*$  : temps caractéristique au bout duquel la tension de surface diminue de  $(\gamma_0 - \gamma_m)/2$ , elle traduit un temps pour arriver à l'équilibre (s)

$t$  : temps (s)

$n$  : grandeur sans unité caractéristique du tensioactif étudié.

En 1995, Gao et Rosen<sup>33)</sup> suggèrent que  $n$  traduit la différence entre les énergies d'adsorption et de désorption des tensioactifs.

Le calcul de ces paramètres peut se faire par l'utilisation d'un logiciel de régression (Kyplot<sup>34)</sup>) en utilisant la méthode des moindres carrés. Cette méthode consiste à chercher le minimum de  $J$  correspondant à la somme des écarts entre les points expérimentaux ( $\gamma_{\text{exp}}$ ) et les points théoriques ( $\gamma_{\text{th}}$ ) au carré divisé par le nombre de mesures ( $N$ ) :

$$J = \frac{1}{N} \sum (\gamma_{\text{th}} - \gamma_{\text{exp}})^2 \quad [15]$$

Les  $\gamma_{\text{th}}$  sont calculés par l'équation de Rosen et Hua [14] et le logiciel de régression utilise la méthode itérative pour rechercher ce minimum.<sup>35)</sup>

Une autre grandeur peut être calculée grâce à ces paramètres. En effet, on constate que la vitesse de diminution de la tension de surface dynamique en fonction du temps est maximale lorsque l'on atteint  $t^*$ . En différenciant l'équation [14] et en substituant  $t$  par  $t^*$ , on obtient la vitesse maximale ( $V_{\text{max}}$ ) :<sup>36)</sup>

$$-\left(\frac{d\gamma_t}{dt}\right)_{\text{max}} = V_{\text{max}} = \frac{n(\gamma_0 - \gamma_m)}{4t^*} \quad [16]$$

## ***1.4. Les pouvoirs moussants et mouillants***

### **1.4.1. Les effets Gibbs-Marangoni : Pouvoir moussant**

La mousse est une émulsion de deux phases non miscibles, l'air et l'eau. Elle est produite par agitation mécanique, frottement, bullage ou écoulement.<sup>37)</sup> La stabilité de la mousse formée est liée à la capacité des tensioactifs à stabiliser les films de liquide entre les bulles d'air et à retarder le drainage du liquide. Ce phénomène est basé sur deux théories :

- Effet Gibbs : nous l'avons déjà présenté précédemment et il correspond à la décroissance de la tension de surface avec l'augmentation de la concentration en tensioactifs jusqu'à la CMC
- Effet Marangoni : la tension de surface dynamique nouvellement créée est toujours plus élevée que celle à l'équilibre. Ainsi, pour des temps très courts, les tensioactifs migrent vers l'interface pour l'abaisser.

Ces deux effets sont complémentaires car ils font intervenir à la fois la concentration en tensioactifs et la vitesse de diffusion des tensioactifs vers la nouvelle interface. Ces effets servent de base pour décrire le mécanisme d'élasticité et de stabilité du film de mousse. En effet, lorsque que le film de liquide entre les bulles de mousse descend par gravimétrie, la concentration en tensioactifs dans ce film diminue. L'effet Gibbs montre que ceci entraîne une augmentation de la tension de surface. Ainsi, l'effet Marangoni entre en jeu car les tensioactifs vont migrer vers cette zone pour abaisser cette tension de surface. Au final, on assiste à un retard à l'écoulement de ce film de liquide ce qui stabilise la mousse.

Le pouvoir moussant peut être mesuré selon la méthode Ross-Miles<sup>38)</sup> qui permet d'évaluer un volume de mousse initial et sa stabilité dans le temps. Cette méthode repose sur une mesure statique et est couramment utilisée dans l'industrie. Toutefois, d'autres méthodes de mesure existent reposant notamment sur des principes dynamiques.<sup>39)</sup>

### **1.4.2. Pouvoir mouillant**

Le pouvoir mouillant est évalué selon la norme expérimentale NF T 73-406 soit en mesurant la durée nécessaire pour qu'un disque de coton écru commence à s'enfoncer dans une solution de tensioactifs de concentration donnée et à 25°C. La technique est dérivée de la méthode Drave.<sup>40)</sup>

### 1.5. Le potentiel zêta

Le potentiel zêta ou potentiel électrocinétique est le potentiel électrique qui s'établit dans le plan d'écoulement entre une particule chargée en mouvement et la phase continue. De nombreux scientifiques ont travaillé sur le positionnement de ce potentiel et sur la modélisation de la double couche électrique.<sup>22)</sup> En effet, pour respecter l'électronégativité d'une particule chargée, il se forme un gradient de contre-ions au voisinage de l'interface (Schéma 6). Le potentiel zêta est donc une valeur du potentiel de surface à une certaine distance de la particule.

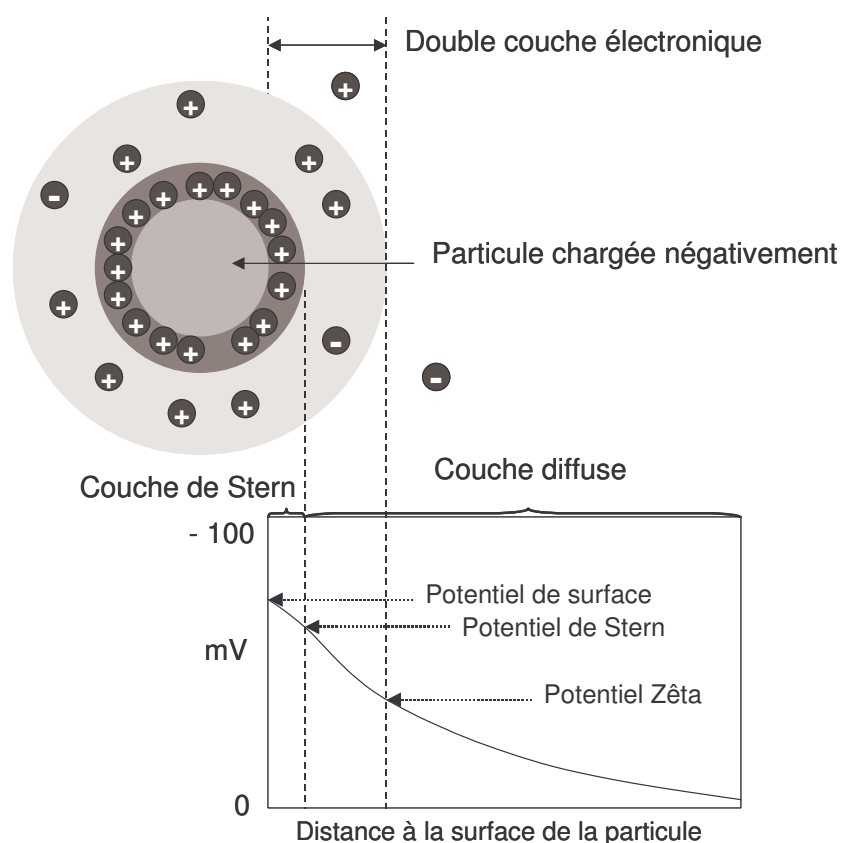


Schéma 6 : Structure de la double couche électronique entourant une charge négative<sup>41)</sup>

La mesure du potentiel zêta peut être effectuée par plusieurs techniques reposant sur des phénomènes électrocinétiques<sup>42)</sup> mais aussi sur le phénomène électroacoustique.<sup>43)</sup>

L'appareil que nous avons utilisé, le Zetacompact de la société CAD mesure la mobilité de particules dans le plan stationnaire sous l'effet d'un champ électrique et repose sur un phénomène électrophorétique. La vitesse atteinte par les particules de cette phase dispersée par rapport au champ électrique appliqué peut être corrélée au potentiel zêta. En effet, lors de son déplacement, la particule entraîne avec elle une partie de sa double couche et met à jour son potentiel zêta et la mobilité électrophorétique est donnée par l'équation :

$$U_e = \frac{V_e}{E} \quad [17]$$

$U_e$  : mobilité électrophorétique ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ )

$V_e$  : vitesse électrophorétique ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

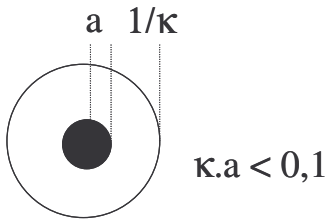
$E$  : champ électrique ( $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ )

Plusieurs modèles permettent ensuite de calculer le potentiel zêta associé. Les trois principaux reposent sur le rapport entre le diamètre de la particule ( $a$ ) et l'épaisseur de sa double couche ( $1/\kappa$ ) (Schéma 7).  $\kappa$  est la longueur de Debye-Hückel.

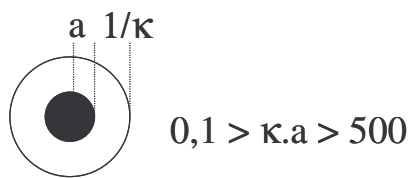
1) Théorie de Hückel<sup>44)</sup>

2) Théorie de Henry<sup>45)</sup>

3) Théorie de von Smoluchowski<sup>46)</sup>

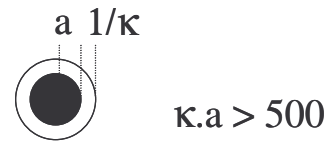


$$U_e = \frac{2\varepsilon\xi}{3\eta} \quad [18]$$



$$U_e = \frac{2\varepsilon\xi}{3\eta} f_1(\kappa a) \quad [19]$$

$f_1(\kappa \cdot a)$  fonction de Henry



$$U_e = \frac{\varepsilon\xi}{\eta} \quad [20]$$

$U_e$  : mobilité électrophorétique ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ )

$\varepsilon$  : permittivité de la solution ( $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$\xi$  : potentiel zêta (V)

$\eta$  : viscosité du liquide ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Schéma 7 : Théories courantes

D'autres théories plus modernes existent et prennent en compte la distorsion de la double couche connue sous le nom d'effet relaxation. La résolution des nouvelles équations intégrant cet effet, nécessitent l'utilisation de calcul numérique<sup>47, 48, 49)</sup>. Enfin d'autres auteurs ont pris en compte l'influence du mouvement Brownien<sup>50)</sup> et des effets viscoélectriques<sup>51, 52)</sup>.

La plupart des travaux sur la mobilité électrophorétique utilise l'approximation de von Smoluchowski. En effet, l'épaisseur de la double couche est en règle générale très faible devant la taille de la particule. De plus, les solutions sont préparées en présence d'une forte concentration en sel ce qui entraîne une compression importante de la double couche ( $\kappa a > 500$ ). Avant d'aborder le comportement de nos tensioactifs en solution, nous allons rappeler leurs caractéristiques analytiques.

## 1.6. Caractéristique analytique des compositions étudiées

Ces compositions sont constituées des dérivés *O*-Succinyl PolyXylosides d'Alkyle (SAPX) possédant une chaîne lipophile à 8, 10 et 12 atomes de carbone et un mélange industriel contenant des chaînes de 10 à 16 atomes de carbone (12/14, coupe « coco », proportions massiques : 0,9/68,6/23,4/6,0 pour C10/C12/C14/C16 ; Chapitre II, II.3.3.1.). Des mélanges techniques *O*-Succinyl PolyGlucosides d'Alkyle (SAPGlu) de chaîne alkyle 8 et 10 ou de 10 à 16 atomes de carbone (8/10, proportions massiques : 50/50 pour C8/C10 ou 12/14, coupe « coco » ; Chapitre II, II.3.3.2.) ont aussi été préparés. Enfin, nous étudierons les PolyXylosides d'Alkyle (APX) et PolyGlucosides d'Alkyle (APGlu) dont ils sont issus.

Chaque composition a été analysée par différentes méthodes décrites au chapitre précédent et est caractérisée par :

- Une longueur de chaîne alkyle et un degré de polymérisation moyen (DP) fournis par le produit de départ. Nous supposons que le DP n'a pas été modifié lors de la réaction d'estérification
- Un degré de substitution moyen (DS) calculé par CPG correspondant au  $DS_{CPG2}$
- Un pKa et une pureté du mélange ; les sous-produits étant l'acide succinique et l'anhydride succinique
- Une masse molaire moyenne exprimée en nombre (M) à pH natif et après neutralisation

La détermination des masses molaires a été très importante pour l'étude physico-chimique et ce pour vérifier des théories très largement utilisées.

Pour les APGly, le calcul de la masse molaire a été décrit au Chapitre II, I. selon la formule :

$$M_{APGly} = M_{alcohol} + DP * (M_{ose} - M_{eau})$$

Pour les produits issus du greffage d'unités succiniques, nous avons utilisé une masse molaire moyenne en nombre prenant en compte le pourcentage molaire des espèces dosées en CPG (Tableaux 2). Ainsi, en plus des monoglycosides d'alkyle (DP1) et ceux issus du greffage (esters), il faut rajouter l'acide succinique et l'anhydride succinique. La quantité d'alcool résiduel est négligée et les quantités de mono-alkyl et di-alkyl succinate sont incluses dans le DS. L'intégration des quantités d'acide succinique et d'anhydride succinique dans le

calcul de la masse molaire moyenne, nous permet d'évaluer un produit par rapport à sa matière totale et de prendre en compte leurs apports sur les propriétés physico-chimiques. D'autre part, nous avons considéré deux masses molaires moyennes suivant la neutralisation ou pas des fonctions acides. Ainsi, deux formules générales sont proposées :

$$M_{\text{SAPGly native}} = \text{Pureté} * (\text{DS} * (M_{\text{AcS}} - M_{\text{eau}}) + M_{\text{APGly}}) + \% \text{ AcS} * M_{\text{AcS}} + \% \text{ AnS} * M_{\text{AnS}}$$

$$M_{\text{SAPGly neutralisée}} = \text{Pureté} * (\text{DS} * (M_{\text{AcSNa}} - M_{\text{eau}}) + M_{\text{APGly}}) + (\% \text{ AcS} + \% \text{ AnS}) * M_{\text{AcSNa2}}$$

AnS : anhydride succinique ; AcS : acide succinique ;

AcSNa : acide succinate de monosodium ; AcSNa<sub>2</sub> : succinate de disodium

Afin de faciliter la lecture des graphiques et tableaux par la suite, nous avons réutilisé la même nomenclature d'abréviation que celle décrite au Chapitre I, IV.2. dont nous rappelons la construction. Chaque produit est nommé par une écriture de la forme, une lettre, un chiffre, un DP et un DS. La lettre correspond à la nature de la tête polaire : « G » pour glucosides et « X » pour xylosides. Elle est précédée d'un « S » lorsque que le produit possède des greffons succiniques. Le chiffre correspond au nombre de carbone de la chaîne alkyle. Le DP est le degré de polymérisation de la tête sucre. Le DS correspond au DS<sub>CPG2</sub> et est le nombre moyen d'unités succiniques greffées. Ainsi, les *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle obtenus à partir d'un équivalent d'anhydride succinique sont abrégés en SX12 DP=1,2 DS=1,03.

Nom du produit	X8 DP=1,2	X8 DP=1,0	SX8 DP=1,2 DS=1,03	SX8 DP=1,2 DS=2,91	X10 DP=1,1	X10 DP=1,0	SX10 DP=1,1 DS=1,01	SX10 DP=1,1 DS=2,29
N°	<b>2</b>	<b>2'</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>3</b>	<b>3'</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
pKa	/	/	4,72	4,94	/	/	5,03	4,99
% molaire d'AnS	/	/	ND	11,08	/	/	ND	30,48
% molaire d'AcS	/	/	6,96	18,27	/	/	4,79	12,91
% molaire DP1	/	/	19,44	1,62	/	/	21,86	0,50
% molaire d'esters	/	/	73,60	69,03	/	/	73,35	56,11
Pureté (% molaire)	100	100	93	71	100	100	95	57
M (g.mol <sup>-1</sup> ) native	290	262	375	444	306	290	392	349
neutralisée			399	504			416	402

Nom du produit	X12 DP=1,2	X12 DP=1,0	SX12 DP=1,2 DS=1,03	SX12 DP=1,2 DS=2,41	X12/14 DP=1,3	SX12/14 DP=1,3 DS=0,81	SX12/14 DP=1,3 DS=2,31
N°	<b>4</b>	<b>4'</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>5</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
pKa	/	/	5,81	5,47	/	6,02	5,71
% molaire d'AnS	/	/	ND	19,33	/	ND	11,08
% molaire d'AcS	/	/	4,46	17,86	/	16,52	30,91
% molaire DP1	/	/	28,73	1,23	/	13,46	ND
% molaire d'esters	/	/	66,80	61,58	/	70,02	58,00
Pureté (% molaire)	100	100	96	63	100	83	58
M (g.mol <sup>-1</sup> ) native neutralisée	343	318	432 456	407 460	367	394 416	394 444

Nom du produit	G8/10 DP=2,2	SG8/10 DP=2,2 DS=0,85	G12/14 DP=1,5	SG12/14 DP=1,5 DS= 0,78
N°	<b>18</b>	<b>20</b>	<b>19</b>	<b>21</b>
pKa	/	5,21	/	5,92
% molaire d'AnS	/	ND	/	ND
% molaire d'AcS	/	20,30	/	26,73
% molaire DP1	/	12,60	/	11,84
% molaire d'esters	/	67,10	/	61,42
Pureté (% molaire)	100	78	100	73
M (g.mol <sup>-1</sup> ) native neutralisée	500	490 514	438	410 434

ND : Non détecté

Tableaux 2 : Caractéristiques des produits

Par ailleurs, des dérivés greffés anioniques d'APGlu déjà disponibles dans le commerce nous ont été échantillonnés. Ils sont obtenus à partir d'un mélange industriel APGlu coupe 12/14 estérifiés par les acides chloro-acétique, citrique, tartrique et maléique (suivie d'une sulfonation) :

- Plantapon LGC Sorb : *O*-éthyl carboxylate polyglucosides de dodécyle/tétradécyle de sodium (Cognis)<sup>53)</sup>
- AGE SS : *O*-sulfosuccinate polyglucosides de dodécyle/tétradécyle de sodium (Cesalpinia Chemical)<sup>54)</sup>
- AGE EC : *O*-citrate polyglucosides de dodécyle/tétradécyle de sodium (Cesalpinia Chemical)<sup>55)</sup>
- AGE ET : *O*-tartrate polyglucosides de dodécyle/tétradécyle de sodium (Cesalpinia Chemical)<sup>55)</sup>

La détermination des DS n'a pas été possible sur ces produits car la détection des produits d'estérification en CPG n'a pas fonctionné. Il nous a donc été impossible de déterminer une masse molaire moyenne. Néanmoins, les proportions massiques des DP1 et des alcools gras résiduels ont été mesurées (Tableau 3).

	Plantapon	AGE SS	AGE EC	AGE ET
N°	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>
Matière Sèche (%)	33	42	32	35
% massique DP1	30,50	31,60	27,40	35,20
% massique alcool gras	12,60	3,00	17,70	3,60
% massique mono-estérifiés théorique	53,20*	65,40	54,90	61,20

\* Présence de 3,7% de NaCl

Tableau 3 : Caractéristiques des produits concurrents

Toutes nos compositions sont des mélanges complexes de tensioactifs et nous discuterons de tendances plutôt que de résultats précis. Néanmoins, nous pouvons essayer de prévoir leur comportement en solution.

### ***1.7. Prédiction du comportement des compositions étudiées en solution***

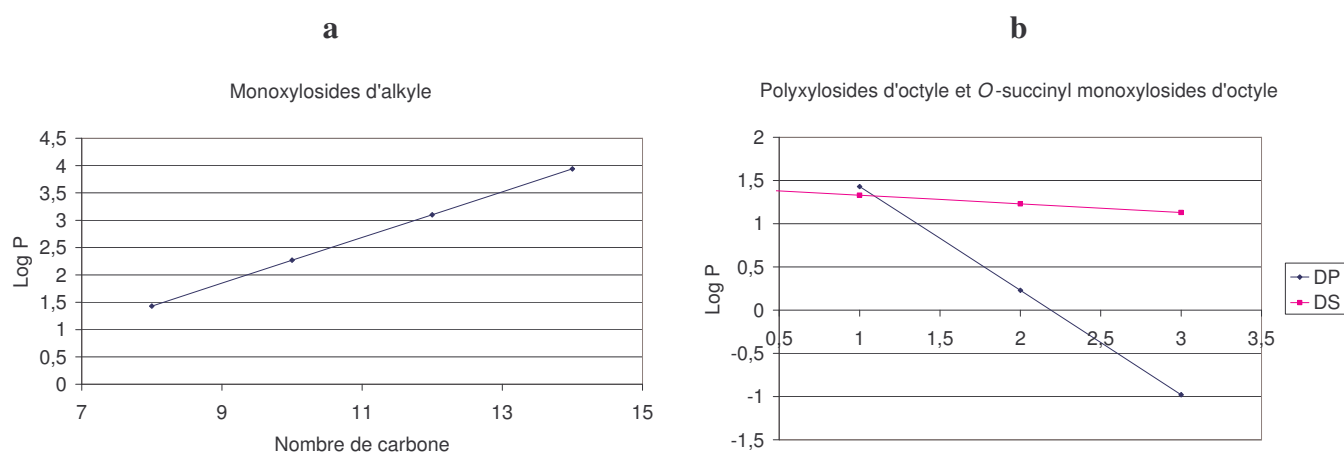
Des considérations théoriques peuvent nous permettre d'appréhender les conséquences que va avoir notre modification chimique sur la polarité de nos molécules. Une échelle peut être construite à partir de deux paramètres : le coefficient de partage octanol/eau (log P) et les valeurs de la Balance Hydrophile/Lipophile ou HLB en anglais.<sup>1)</sup> Ces deux paramètres ont été calculés sans tenir compte de la quantité d'anhydride succinique et acide succinique car nous voulions seulement nous focaliser sur les molécules tensioactives (APGly et SAPGly). Ils nous permettront d'évaluer le caractère tensioactif de nos produits afin de les positionner par rapport à des tensioactifs courant et de dégager des domaines d'application. Tout au long de notre étude physico-chimique, nous essayerons de confirmer ces différences de polarité avec des valeurs expérimentales et de mesurer l'influence des impuretés.

Le coefficient de partage octanol/eau est une mesure de la distribution de produits chimiques entre ces deux solvants. Il est égal au logarithme du rapport des concentrations de la substance dans l'octanol saturé en eau et dans l'eau saturée en octanol :



$$\log P = \log \left( \frac{C_{oc\ tan\ ol}}{C_{eau}} \right) \quad [21]$$

Il peut être obtenu expérimentalement (Méthodes OCDE 107, 117 ou 123) ou par le calcul grâce à l'utilisation de logiciel (ChemDraw Ultra 8.0). Ce calcul fait appel à la fragmentation de Leo et Hansch<sup>56)</sup> et à l'algorithme de Crippen<sup>57)</sup>. Sa détermination sur des molécules modèles montre que celui-ci évolue linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle (Graphique 5a), le DP et le DS (Graphique 5b). Ainsi, nous pouvons exprimer le log P en fonction de ces trois paramètres et déterminer les coefficients de proportionnalité (Equations [22] et [23]).



Graphiques 5 : Evolution du log P en fonction du nombre de carbone, du DP et du DS

Pour les APX,  $\log P = 0,417 n_C - 1,205 DP - 0,102 DS - 0,700$  [22]

Pour les APGlu,  $\log P = 0,417 n_C - 1,743 DP - 0,103 DS - 0,698$  [23]

$n_C$  représente le nombre de carbone de la chaîne alkyle

Le coefficient de partage octanol/eau de nos compositions peut alors être calculé sur tous nos produits. Par contre, sa détermination sur les produits concurrents est construite pour une molécule modèle mono-ester G12/14 DP=1,0 DS=1,0.

La HLB reste très utilisée en dépit de son imprécision (2 unités) et de ses nombreuses limitations (température, électrolyte, alcool). Sa valeur (0-20) prédit le comportement et le domaine d'application des tensioactifs (Tableau 4). Elle exprime le poids de la partie hydrophile par rapport au poids de la partie lipophile du tensioactif.

La formule générale pour la calculer sur les tensioactifs selon Griffin<sup>58)</sup> est :

$$HLB = \frac{M_H}{M_H + M_L} * 20 \quad [24]$$

$M_H$  : masse molaire de la partie hydrophile

$M_L$  : masse molaire de la partie lipophile

HLB	Solubilité dans l'eau	Application
1	Acide oléique	
1,5-3,0	Insoluble	Antimousse
3-8	Faiblement dispersé	Emulsion eau/huile
7-9	Dispersé	Mouillage
7-15	/	Moussant
8-18	Dispersé	Emulsion huile/eau
13-15	Soluble	Détergence
15-20	Soluble	Solubilisant
20	Oléate de potassium	

Tableau 4 : Solubilité dans l'eau et domaines d'application des tensioactifs selon la HLB<sup>59, 60)</sup>

Cette formule peut être adaptée à nos produits en faisant intervenir comme dans le calcul du log P, la longueur de la chaîne alkyle, le DP et le DS :<sup>61)</sup>

$$HLB = \frac{(M_{AG} * DP + [M_{AcS} + M_{Na} - M_{H_2O} - M_H] * DS + M_O)}{(M_{AG} * DP + [M_{AcS} + M_{Na} - M_{H_2O} - M_H] * DS + M_O + M_{nc})} * 20 \quad [25]$$

$M_{AG}$  : masse molaire de l'anhydro glycoside ;  $M_{AcS}$  : masse molaire de l'acide succinique ;  $M_{Na}$  : masse molaire de l'ion sodium ;  $M_{OH}$  : masse molaire de l'ion hydroxyde ;  $M_{H_2O}$  : masse molaire de l'eau ;  $M_O$  : masse molaire de l'oxygène ;  $M_{nc}$  : masse molaire de la chaîne alkyle

De la même manière que pour le calcul du coefficient de partage octanol/eau, la HLB des produits concurrents est construite sur un dérivé mono-ester G12/14 DP=1,0 DS=1,0.

A partir de toutes ces équations ([22], [23] et [25]), nous pouvons positionner tous nos produits sur un axe de polarité (Schémas 8 et 9). Nous rappelons ici que ces axes sont construits à partir de compositions APGly et SAPGly ne prenant pas en compte les impuretés.

Les coefficients de partage octanol/eau des APGly de départ se répartissent sur une échelle de polarité de -0,78 (les polyglucosides d'octyle/décyle DP=2,2) à 3,10 (monoxylosides de dodécyle DP=1,0). Par rapport, aux APGlu, nos APX sont moins polaires et leur coefficient de partage est plus élevé. La modification chimique apportée permet de

diminuer cette valeur ( $\sim 0,1$  à  $0,25$  unités) et de balayer la zone entre les APGlu et les APX suivant le DS et la longueur de la chaîne alkyle. Les produits de la gamme AGE et le Plantapon sont beaucoup plus polaires que les dérivés SX12/14 DP=1,3 DS=0,81 ou DS=2,31. Nos produits devraient donc se démarquer de leurs concurrents. Toutefois, la méthode de calcul du log P ne prend pas en compte la forme sel des produits. Ainsi, tous les produits greffés devraient être encore plus polaires. C'est pourquoi, l'étude de la HLB s'est révélée plus intéressante car elle intègre dans son calcul la valeur du contre-ion sodium.

Comme pour le coefficient de partage octanol/eau, la HLB est encadrée par les polyglucosides d'octyle/décyle de DP=2,2 (14,91) et les monoxylosides de dodécyle DP=1,0 (9,34) et les domaines d'application associés sont la formation d'émulsion huile/eau ou de mousse, la détergence et la solubilisation (Tableau 4). D'après ces résultats, seuls les APGlu octyle/décyle sont solubles en solution et pourront être utilisés en détergence. Le greffage d'unités succiniques induit une augmentation de la polarité traduite par une augmentation de la HLB. Ainsi, les APGly faiblement solubles deviennent solubles. Toutefois, les produits de DS $\sim$ 1 et de chaîne alkyle dodécyle et dodécyle/tétradécyle restent seulement dispersés en solution aqueuse.

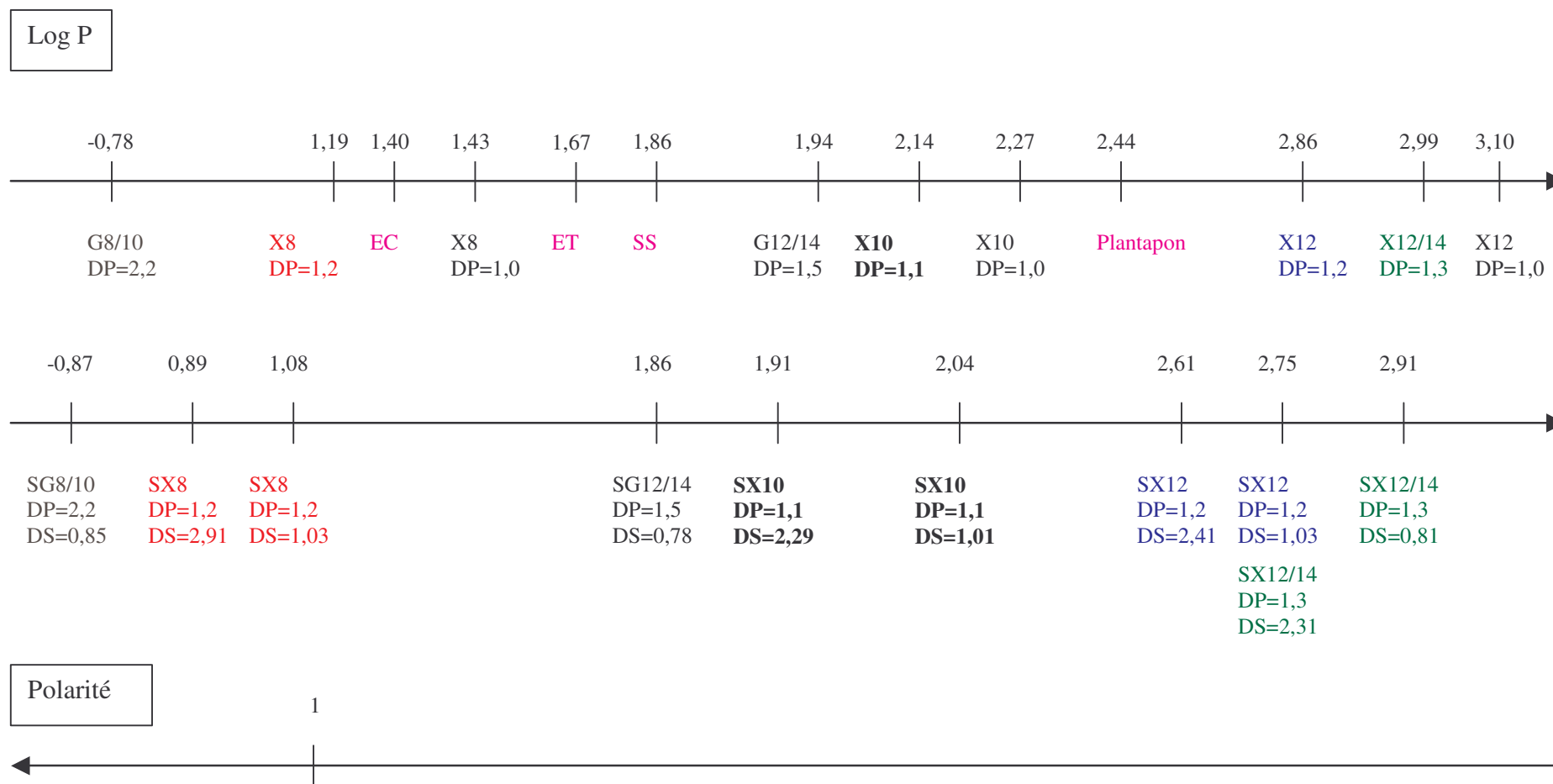


Schéma 8 : Echelle comparative des coefficients de partage octanol/eau

197

En conclusion, le greffage d'unités succiniques devrait apporter une augmentation de la solubilité des produits en les rendant plus polaires. Cette augmentation permettrait un élargissement du domaine d'application des APP et ainsi atteindre de nouvelles applications comme la détergence et la solubilisation. Néanmoins, ces modèles théoriques ne sont pas toujours fiables et ont été construits sans tenir compte des impuretés. Nous allons donc, tout au long de ce chapitre, tenter de les confirmer à l'aide de mesures expérimentales. Avant cela, nous avons étudié la stabilité de nos produits après neutralisation en solution aqueuse.

## **II. Evaluation du comportement des tensioactifs en solution**

### ***II.1. Stabilité des nouveaux polypentosides d'alkyle***

Le greffage d'unités acides succiniques permet à nos APP de passer de la classe des non ioniques à la classe des anioniques. Néanmoins, après la réaction de greffage, ils restent sous leur forme acide. Il est donc nécessaire de neutraliser l'acide pour former le sel correspondant. De nombreuses études existent concernant l'influence de la nature du sel sur les propriétés physico-chimiques, mais nous nous sommes intéressés exclusivement à la formation de sels de sodium par neutralisation avec des bases sodiques.<sup>15)</sup> Lors de la neutralisation, la base peut réagir soit sur la fonction acide soit sur la fonction ester entraînant une saponification de celle-ci. C'est pourquoi, cette réaction de neutralisation n'est pas triviale et il faut trouver le meilleur compromis entre la formation du sel et le contrôle de la réaction de saponification. Par la suite, la liaison ester peut s'hydrolyser en solution aqueuse. Nous allons présenter l'étude de ces deux aspects : la mise en solution et la neutralisation du dérivé APGly puis sa stabilité en solution.

#### **II.1.1. Formation du sel de sodium des *O*-succinyl polyxylosides de décyle**

Nous nous sommes intéressés aux *O*-succinyl polyxylosides de décyle DP=1,1 DS=2,29. Le produit est solubilisé dans l'eau à une matière sèche (MS) de 67%. Nous l'avons alors neutralisé avec de la soude à 10N jusqu'à pH=6,37 (MS=42%) et à pH=9,29 (MS=26%) (Schéma 10).

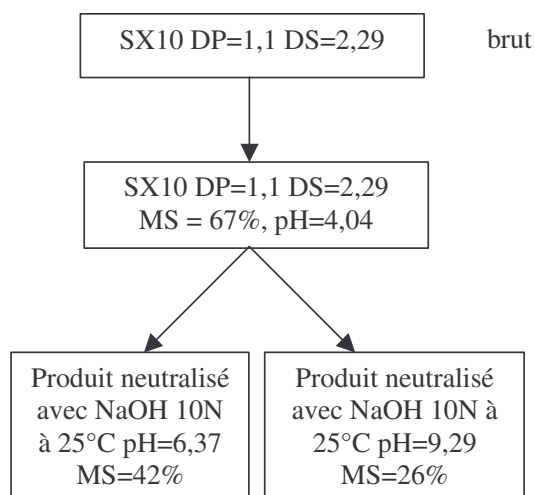
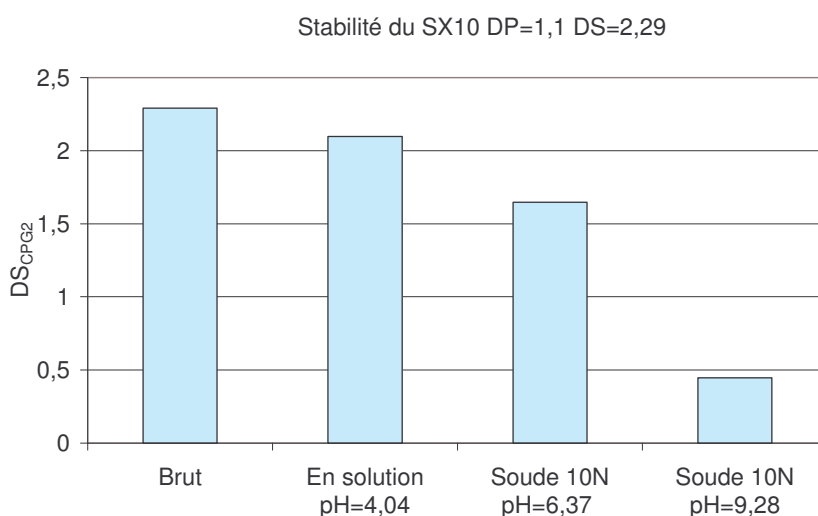


Schéma 10 : Procédure de neutralisation

Les mélanges sont analysés par CPG après silylation. Lors de l'étape de silylation, chaque produit est évaporé en présence de pyridine afin d'éliminer l'eau. Puis, une fois le produit séché, nous réalisons la réaction de silylation dans la pyridine avec les réactifs silylant. Cette étape d'évaporation réalisée dans un excès de pyridine et d'eau peut entraîner une saponification partielle des esters. En outre, nous observons la précipitation de produits lors de la mise en solution dans la pyridine pouvant résulter de la formation de sels pyridinium avec les têtes carboxylates des produits estérifiés. Ces deux observations peuvent entraîner une diminution de la quantité de produits estérifiés. Toutefois, nous avons tenté d'interpréter ces résultats en nous basant sur la valeur du  $DS_{CPG2}$  (Graphique 6).

Graphique 6 : Evolution du  $DS_{CPG2}$  des *O*-succinyl polyxylosides de décyle DP=1,1 DS=2,29 à température ambiante

La mise en solution du produit entraîne une faible hydrolyse du produit pouvant être due à la préparation de l'échantillon. Puis, sa neutralisation à pH 6,37 hydrolyse une partie du produit. Par contre, à pH basique, elle est plus importante car le  $DS_{CPG2}$  passe de 2,10 à 0,45. Cette saponification passe par l'enchaînement suivant : produits de di-estérification → produits de mono-estérification → DP1 et acide succinique car aucun produit de tri-estérification n'est détecté en CPG. Pour rappel, les structures des produits sont décrites sur le Schéma 11.

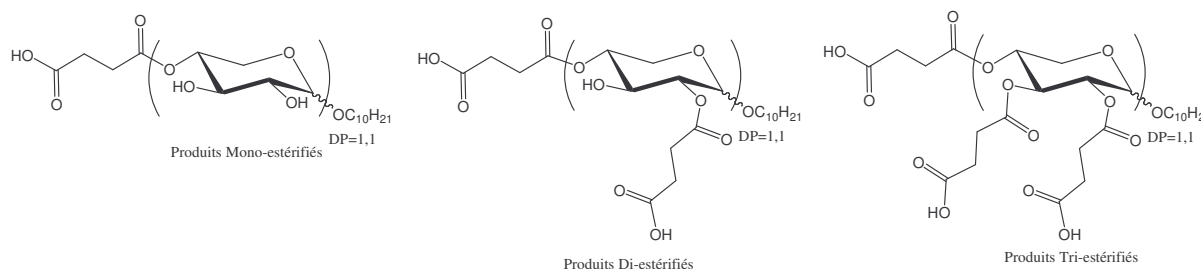


Schéma 11 : Rappel des structures possibles des produits

D'autre part, nous ne sommes pas parvenus à saponifier totalement les esters lors d'un essai réalisé à ce pH basique à 60°C pendant 72h. Des essais de neutralisation avec des bases plus faibles comme le carbonate de sodium et l'hydrogénocarbonate de sodium ont été réalisés, mais se sont révélés difficiles à mettre en œuvre. Lors de la neutralisation, du dioxyde de carbone est dégagé, mais reste emprisonné dans la matière entraînant une expansion du milieu incompatible avec un développement industriel.

En conclusion, cette étude de stabilité montre que le produit s'hydrolyse faiblement dans l'eau mais que cette hydrolyse est plus importante avec sa neutralisation. Afin de limiter cette saponification, nous pourrions envisager de neutraliser le produit directement sans passer par une mise en solution aqueuse. L'évaluation de nos nouveaux tensioactifs sera malgré tout réalisée en solution aqueuse après neutralisation par de la soude. Le  $DS_{CPG2}$  utilisé sera celui calculé avant la neutralisation. Nous considérons, en effet, que la modification apportée sur celui-ci lors de la neutralisation devrait être de même nature quelque soit le produit. Nous allons, cependant, vérifier la stabilité de nos produits à pH neutre en solution diluée sur le domaine d'étude des propriétés physico-chimiques de nos produits. Pour cela, nous avons préféré utiliser la HPLC pour doser la quantité d'acide succinique résiduel plutôt que la méthode CPG. En effet, cette dernière soulevait quelques doutes quant à l'innocuité de la préparation d'échantillon sur nos esters en solution aqueuse.

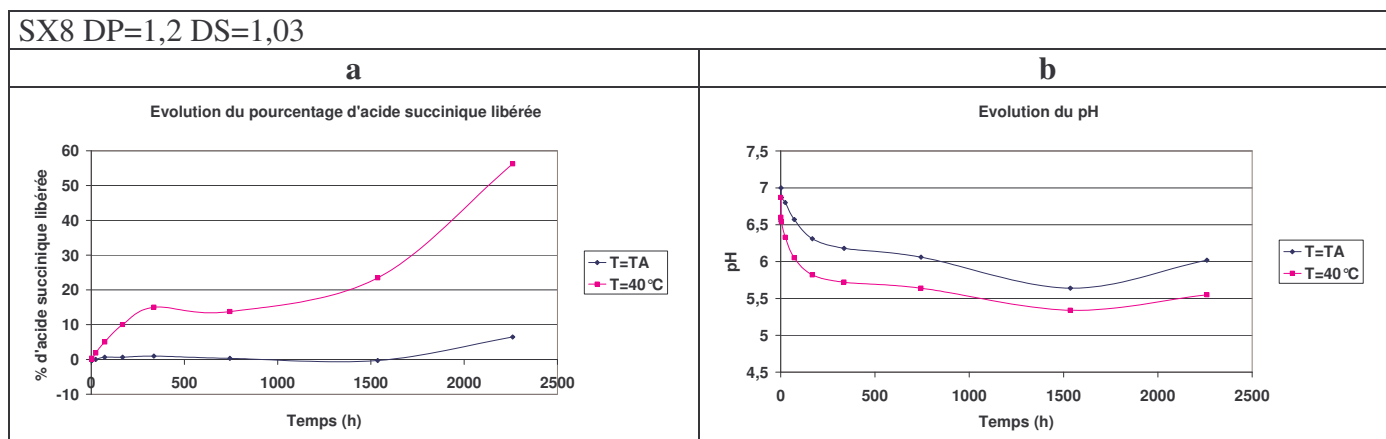


### II.1.2. Cinétiques d'hydrolyse

Des cinétiques d'hydrolyse de trois mélanges *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle : octyle, décyle et dodécyle de DS~1 ont été conduites à température ambiante et à 40°C et ceci à une concentration de 1 g.l<sup>-1</sup>. La quantité d'acide succinique libérée lors de l'hydrolyse de la liaison ester est dosée par HPLC. Les résultats sont présentés sous forme de graphiques illustrant, d'une part l'évolution du pourcentage d'acide succinique libéré en fonction du temps (Graphiques 7a, 7c et 7e) et d'autre part l'évolution du pH, toujours en fonction du temps (Graphiques 7b, 7d et 7f).

A température ambiante, le pourcentage d'acide succinique libéré est faible et le pH varie généralement de moins d'une demi unité ce qui semble indiquer que les produits s'hydrolysent peu. Les SX10 DP=1,1 DS=1,01 présentent une évolution négative due à un problème de mesure sur les deux premiers prélèvements. Seul le prélèvement final sur les SX12 DP=1,2 DS=0,81 montre une hydrolyse importante (33%). Cependant, l'essai a été réalisé dans une pièce différente où la température ambiante variait de 25 à 30°C.

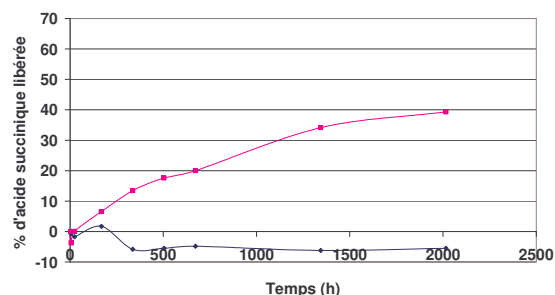
A 40°C, quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle, les produits s'hydrolysent fortement et ce jusqu'à atteindre 65% au bout de trois mois. Le pH diminue de 1,0 à 1,5 unités. Toutefois, si nous considérons une période d'un mois, l'hydrolyse des produits reste inférieure à 26%.



SX10 DP=1,1 DS=1,01

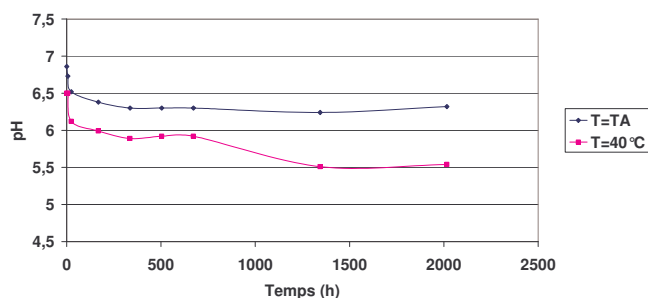
c

Evolution du pourcentage d'acide succinique libérée



d

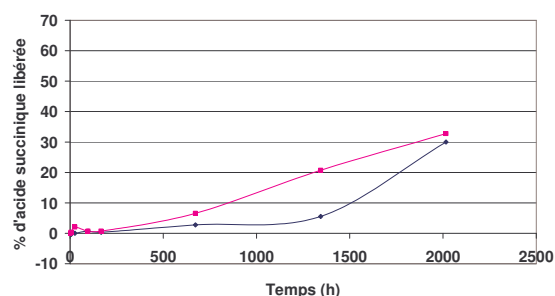
Evolution du pH



SX12 DP=1,2 DS=0,81

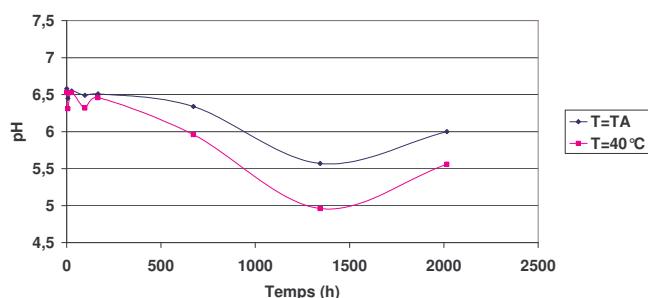
e

Evolution du pourcentage d'acide succinique libérée



f

Evolution du pH

Graphiques 7 : Stabilité à 1 g.l<sup>-1</sup> à pH=6,5-7,5 des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle DS~1

Chailloux *et al.*<sup>62)</sup> ont travaillé sur les cinétiques de saponification du mono-octyl succinate de sodium. A température ambiante et à une concentration de 63 g.l<sup>-1</sup>, ils ont observé une certaine stabilité du produit à pH 7 et 9 mais une saponification importante à pH 11. Cette stabilité particulière du tensioactif à pH 7 et 9 peut s'expliquer par la présence d'agrégats micellaires (CMC=2,52 g.l<sup>-1</sup>) qui protégeraient la fonction ester (Schéma 12). De plus, cette stabilité pourrait être renforcée par encombrement stérique de la partie carboxylate.

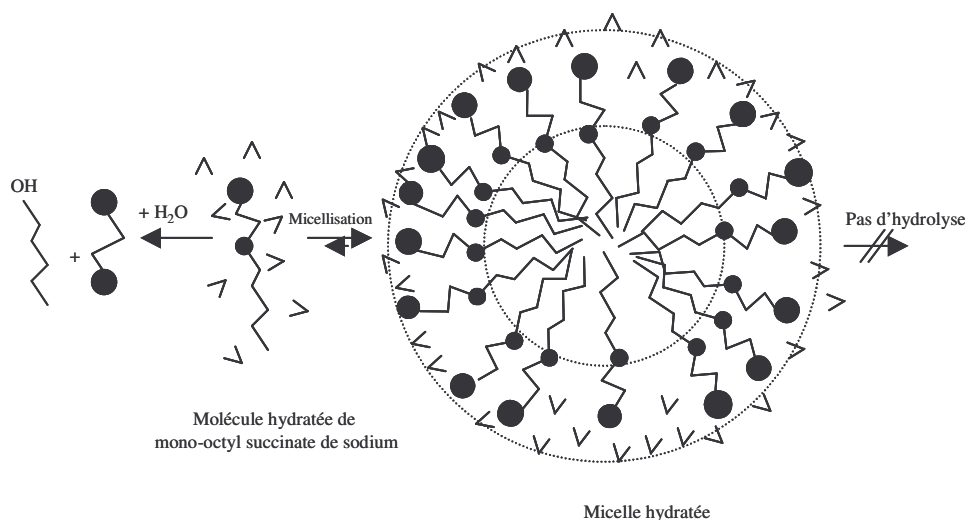


Schéma 12 : Equilibre intervenant pour des concentrations supérieures ou égales à la CMC sur le mono-octyl succinate de sodium (v symbolise les molécules d'eau)<sup>62)</sup>

Les concentrations micellaires critiques de nos produits déterminées par la suite se sont révélées toutes inférieures à  $1 \text{ g.l}^{-1}$ . La stabilité de nos produits à température ambiante ne peut pas se justifier de la même façon car la liaison ester se retrouve en périphérie de la micelle et devrait être donc plus sensible à l'hydrolyse (Schéma 13). Néanmoins, on conserve la gêne stérique apportée par le greffon succinique. Par ailleurs, nous pensons que cette stabilisation pourrait s'expliquer en partie par l'intervention de liaisons hydrogènes entre les hydroxyles non greffés de la tête polaire xylose et l'oxygène du carbonyle. Ces liaisons stabiliseraient l'édifice micellaire et le rendrait moins sensible à l'hydrolyse. Une élévation de la température entraîne une rupture de ces liaisons hydrogènes déstabilisant la micelle et favorisant l'hydrolyse. D'autre part, la présence des polyxylosides d'alkyle de départ dans la composition peut aussi conduire à des co-micelles où, là aussi, des liaisons hydrogènes stabiliseraient l'édifice micellaire.

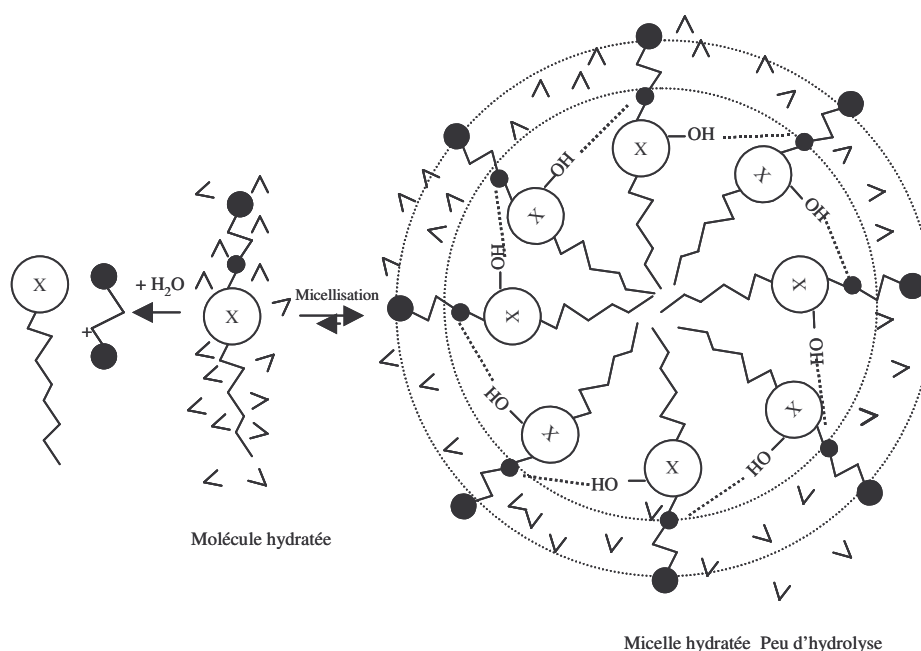


Schéma 13 : Equilibre intervenant pour des concentrations supérieures ou égales à la CMC sur les *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle (v symbolise les molécules d'eau)

En conclusion, nos produits subissent une saponification partielle lors de la neutralisation, mais sont ensuite stables à température ambiante en solution aqueuse. Nous pouvons donc mesurer leurs propriétés physico-chimiques dans ces conditions (25°C, pH ~ 7). D'ores et déjà, ce type de tensioactifs sera préconisé pour des applications ne nécessitant pas nécessairement de pH alcalin comme par exemple le domaine de la cosmétique (pH physiologique de la peau 5,5).

## II.2. Etude de la solubilité et de la température de Krafft

### II.2.1. La solubilité

Le calcul de la HLB nous a permis de prédire la solubilité de nos tensioactifs en solution. Nous avons alors vérifié ce modèle théorique en observant à l'œil nu la solubilité à une concentration de 10 g.l<sup>-1</sup> (1%) par rapport à la matière sèche, à 25°C sur les polyglycosides d'alkyle (pH natif) et sur les *O*-succinyl polyglycosides d'alkyle (pH neutre) (Schéma 14).

Solubilité théorique									
	SX12/14 DP=1,3 DS=2,31	SX10 DP=1,1 DS=1,01	SX8 DP=1,2 DS=1,03	G8/10 DP=2,2	SG12/14 DP=1,5 DS=0,78	SX12 DP=1,2 DS=1,03	G12/14 DP=1,5	X8 DP=1,2	X10 DP=1,1
←	SX12 DP=1,2 DS=2,41	SX10 DP=1,1 DS=2,29	SX8 DP=1,2 DS=2,91	SG8/10 DP=2,2 DS=0,85	Plantapon SS, ET, EC		SX12/14 DP=1,3 DS=0,81	X12/14 DP=1,3	X12 DP=1,2
	Soluble					Dispersé			

Solubilité réelle									
Plantapon	SX12/14 DP=1,3 DS=0,81	SX12 DP=1,2 DS=1,03	SX10 DP=1,1 DS=1,01	SX8 DP=1,2 DS=1,03	SG12/14 DP=1,5 DS=0,78	G12/14 DP=1,5	X8 DP=1,2	X10 DP=1,1	
←	SS, ET, EC	SX12/14 DP=1,3 DS=2,31	SX12 DP=1,2 DS=2,41	SX10 DP=1,1 DS=2,29	SX8 DP=1,2 DS=2,91	SG8/10 DP=2,2 DS=0,85	G8/10 DP=2,2	X12/14 DP=1,3	X12 DP=1,2
	Soluble					Dispersé			

Schéma 14 : Echelle comparative de la solubilité de nos produits à 1% à 25°C (pH neutre sur les SAPGly et pH natif sur les APGly)

La solubilité théorique avancée par le calcul de la HLB est éloignée de la réalité. Seuls les APP de départ présentent une insolubilité et restent dispersés en solution. Ceci justifie notre greffage d'acide succinique car ces nouveaux tensioactifs sont solubles à 25°C et à pH neutre (Tableau 5).

**APGly et SAPGly**



X8 DP=1,2 ; X10 DP=1,1; X12 DP=1,2; X12/14 DP=1,3



G8/10 DP=2,2 ; G12/14 DP=1,5



SX8 DP=1,2 DS=2,91 ; SX8 DP=1,2 DS=1,03 ; X8 DP=1,2



SX10 DP=1,1 DS=2,29 ; SX10 DP=1,1 DS=1,01 ; X10 DP=1,1



SX12 DP=1,2 DS=2,41 ; SX12 DP=1,2 DS=1,03 ; X12 DP=1,2



SX12/14 DP=1,3 DS=2,31 ; SX12/14 DP=1,3 DS=0,81 ; X12/14 DP=1,3




 <p>SG8/10 DP=2,2DS=0,85 ; G8/10 DP=2,2</p>	 <p>SG12/14 DP=1,5DS=0,78 ; G12/14 DP=1,5</p>
<b>Produits concurrents</b>	
 <p>Plantapon ; ET ; EC ; SS</p>	

Tableau 5 : Photos des produits à 1% à 25°C (pH neutre sur les SAPGly et pH natif sur les APGly)

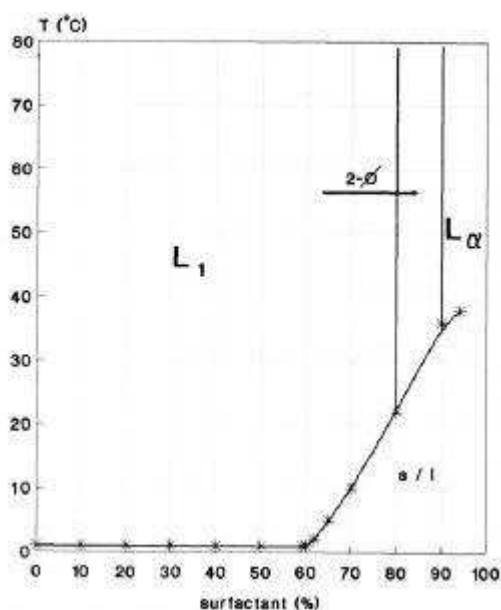
Les produits SAPX DS~1 et DS>2 sont limpides et transparents. Seuls les SX12/14 DS>2 présentent une forte couleur rouge brune liée à une possible dégradation de la tête xylose. De même les produits SAPGlu DS~1 sont colorés. Cette coloration intervient aussi à cause des températures de réaction plus élevées.

En conclusion, les nouveaux tensioactifs base xylose sont solubles et pourront être utilisés à température ambiante. D'autre part, la mesure du point de Krafft à cette concentration va nous permettre d'affiner cette solubilité et de comparer ces produits entre eux.

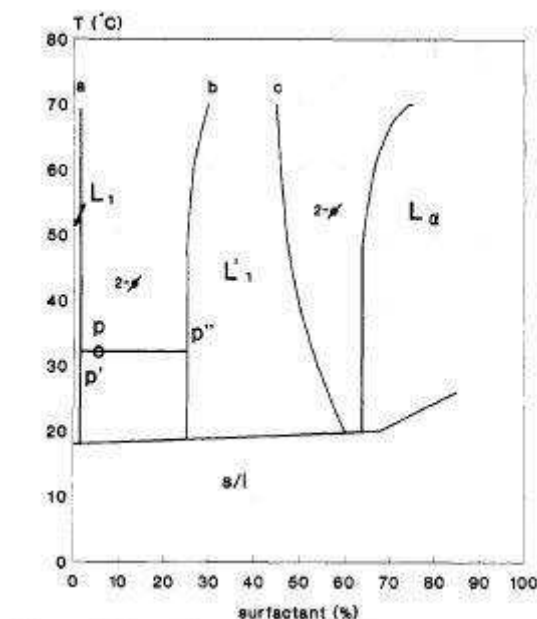
## II.2.2. La température de Krafft

La température de Krafft a été mesurée comme étant la température à partir de laquelle les solutions de tensioactifs à 1% deviennent limpides (I.1.4.1.). Ces valeurs sont rassemblées sur le Schéma 15.

D'après la littérature<sup>14)</sup>, la température de Krafft des APGlu varie principalement suivant la longueur de la chaîne alkyle (Graphiques 8 et 9). Nous observons la même chose sur nos APGlu où les températures de Krafft des G12/14 DP=1,5 et G8/10 DP=2,2 sont respectivement de 19,5°C et <0°C. L'allongement de la chaîne alkyle entraîne une augmentation de la température de Krafft. Ces produits possèdent aussi une zone de trouble comme pour les alcools éthoxylés qui correspond à la température de déshydratation des micelles et à la formation de deux phases. Cette zone de trouble est très dépendante de la longueur de la chaîne alkyle et du degré de polymérisation. En effet, une variation d'une unité sur la longueur de la chaîne alkyle ou de 0,55 sur le degré de polymérisation entraîne une augmentation du point de trouble de 20°C à 90°C (Graphiques 10 et 11).

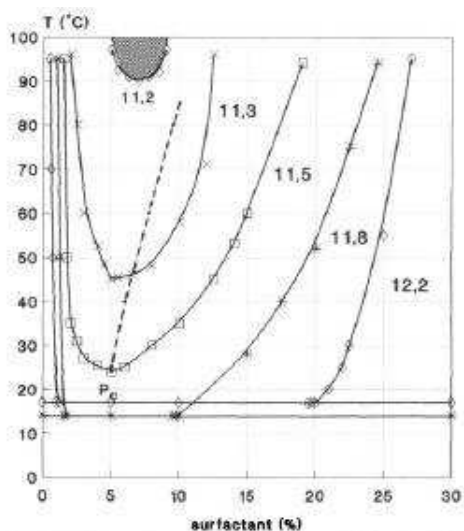


Graphique 8 : Diagramme de phase du  
G10/12 DP=1,3<sup>14)</sup>

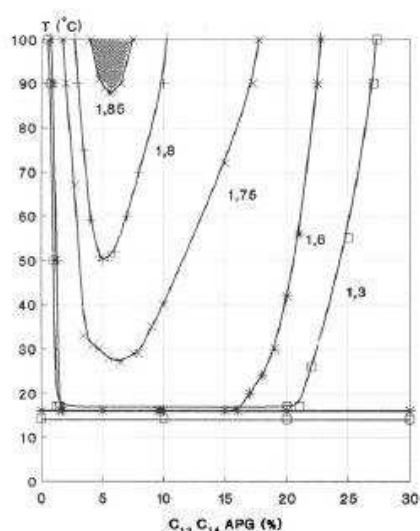


Graphique 9 : Diagramme de phase du  
G12/14 DP=1,3<sup>14)</sup>





Graphique 10 : Diagramme de phase des Gn  
DP=1,3<sup>14)</sup>



Graphique 11 : Diagramme de phase des  
G12/14 DP=n<sup>14)</sup>

Sur nos APX, nous observons un comportement légèrement différent de celui des APGlu avec le passage d'une solution solide/liquide vers une solution micellaire anisotrope sans passer par une zone limpide. Nous pensons donc que les températures de Krafft et les points de trouble de nos APX sont confondus. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle entraîne ensuite une augmentation de la température de Krafft.

Les *O*-succinyl APGly possèdent des températures de Krafft inférieures à 0°C sauf les SX12 DP=1,2 DS=1,03 et SX12/14 DP=1,3 DS=0,81. Ces deux produits contiennent, en effet, encore de les APX de départ (13-25% massique CPG, Chapitre II, II.3.3.1.) qui précipitent à faible température. Les produits concurrents possèdent des températures de Krafft comprises entre 10°C et 14°C. De la même façon que pour les SX12 et SX12/14 DS~1, ces produits contiennent encore des APGly de départ (27-35% massique CPG) qui précipitent à faible température. Nous remarquons que les SG12/14 DP=1,5 DS=0,78 ont une température de Krafft inférieure à 0°C car ils contiennent moins de G12/14 DP=1,5 (13% massique CPG, Chapitre II, II.3.3.2.).

En conclusion, le greffage d'unités succiniques permet de diminuer la température de Krafft et de faire disparaître la zone de trouble des APX. D'après l'évolution de la température avec la concentration en tensioactifs (Graphique 3), nous constatons que cette température ne devrait pas beaucoup évoluer avec l'augmentation de la concentration. Ainsi, ces nouveaux tensioactifs pourront être proposés en solution aqueuse à une concentration plus importante tout en conservant un produit manipulable à température ambiante.

Nous allons maintenant mesurer les propriétés de surface de ces nouveaux tensioactifs.

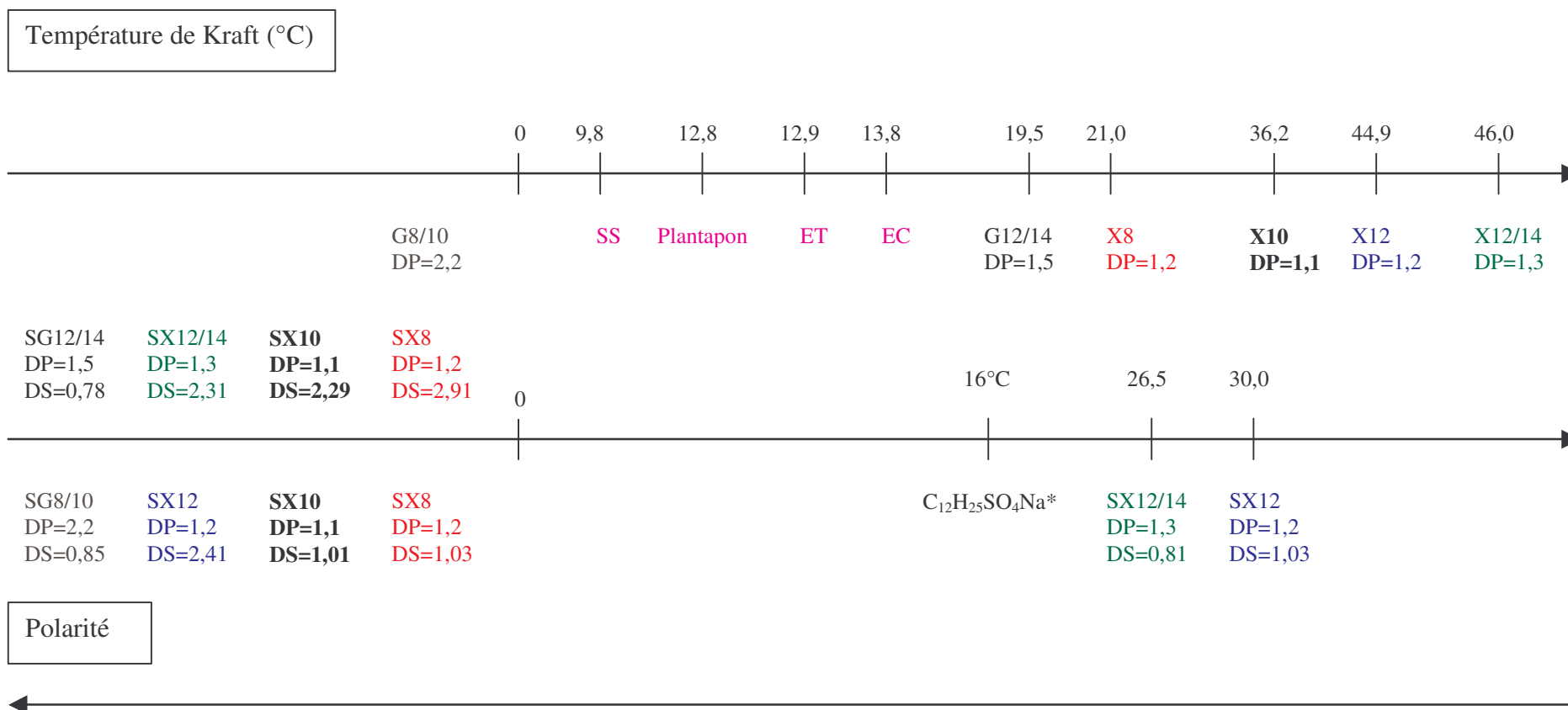
\* Référence<sup>10)</sup>

Schéma 15 : Echelle comparative de la température de Kraft

## II.3. Mesure de la CMC

### II.3.1. Etude des polyglycosides d'alkyle

Afin de juger de l'intérêt du greffage d'unités succiniques sur les APGly, nous avons étudié au préalable les APGly seuls (Tableau 6). Au delà de la simple mesure de CMC, les courbes obtenues par tensiométrie vont nous permettre de mesurer la tension de surface, la  $pC_{20}$ , l'excès de surface et l'aire par tête (I.1.1.).

Produits	X8 DP=1,2	X8 DP=1,0	X10 DP=1,1	X10 DP=1,0	X12 DP=1,2	X12 DP=1,0	X12/14 DP=1,3*
pH natif	6,46	6,65	6,74	5,86	7,08	6,13	7,09
% molaire de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> théorique	1,0	/	1,2	/	1,1	/	1,1
CMC (mg.l <sup>-1</sup> )	464,1	953,4	212,7	301,9	17,1	144,0	8,2
CMC (mmol.l <sup>-1</sup> )	1,60	3,64	0,696	1,04	0,0498	0,453	0,0223
$pC_{20}$	4,30	4,03	4,28	4,14	5,50	4,95	5,52
$\gamma_{\text{fini}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	26,0	26,2	26,4	26,1	27,5	27,8	26,7
L'excès de surface (10 <sup>-6</sup> mol.m <sup>-2</sup> )	2,56	4,01	4,53	4,23	4,25	4,10	4,53
Aire par tête (Å <sup>2</sup> )	64,9	41,4	36,6	39,2	39,1	40,5	36,7

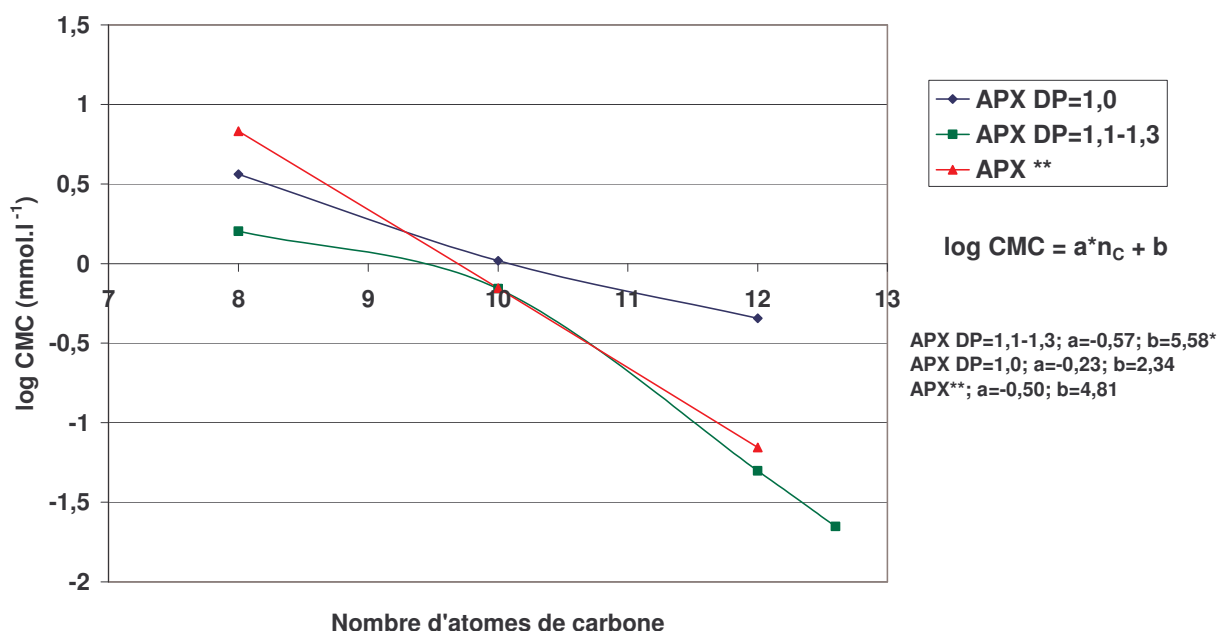
\*Produits ayant subi une décoloration et contenant de l'éthanol

Tableau 6 : Propriétés de surface des polyxylosides et monoxylosides d'alkyle à 25°C

### La CMC

Contrairement à ce qui est fréquemment observé sur les tensioactifs, nous constatons ici que nos APX respectent mal la relation reliant le logarithme de la CMC avec la longueur de la chaîne alkyle (Graphique 12). Les polyxylosides d'octyle présentent une CMC beaucoup trop basse par rapport à ce que donne la littérature.<sup>63)</sup> Nous pensons que ces produits n'ont pas un comportement classique de tensioactifs ; et les polyglucosides d'octyle sont reconnus pour avoir des effets hydrotropes.<sup>64)</sup> D'autre part, si nous comparons les valeurs de CMC des polyxylosides d'alkyle avec celles des monoxylosides d'alkyle, nous remarquons qu'elles sont toutes plus faibles. Ceci est surprenant car les polyxylosides d'alkyle contiennent des produits de DP supérieur à 1, plus hydrophiles, et donc, devraient posséder des CMC supérieures à celles des monoxylosides d'alkyle. Cette observation contradictoire s'explique par la présence ou non des sels de sulfate de sodium (Tableau 6). Cet électrolyte possède un effet « salting out » sur la CMC c'est-à-dire qu'il l'abaisse.<sup>10, 18)</sup> Cet effet a été évalué sur les monoxylosides d'octyle. Nous avons alors observé une chute de la CMC de 3,64 à 3,04 mmol.l<sup>-1</sup> avec l'ajout de sulfate de sodium (1,0 % molaire). Néanmoins, cette valeur de CMC reste encore

relativement éloignée de la CMC du X8 DP=1,2. Nous pensons que d'autres impuretés peuvent être responsables de cet écart (alcool et xylose résiduels). Les monoxylosides d'alkyle respectent  $\log \text{CMC} = a \cdot n_c + b$  (Graphique 12) car leur CMC n'est pas influencée par la présence du sel de sulfate de sodium.



\* en excluant la valeur de X8 DP=1,2

\*\* Référence<sup>63)</sup>

Graphique 12 : Evolution de la CMC en fonction de la longueur de la chaîne alkyle sur les APX à 25°C

Par rapport aux formes pures APGlu<sup>14)</sup> (Tableau 7), les monoxylosides d'alkyle présentent bien un caractère plus hydrophobe. Cependant, les monoxylosides de dodécyle sont plus hydrophiles que les  $\beta$ -D-glucopyranosides de dodécyle. Ce comportement pourrait s'expliquer par la présence du mélange d'isomères favorisant la solubilisation de l'APX en solution. Les APGlu de coupe industrielle octyle/décyle ou dodécyle/tétradécyle possèdent des CMC en accord avec celles des formes pures APGlu (Tableau 7). De plus, les APGlu dodécyle/tétradécyle ont une CMC supérieure à celle du polyxylosides d'alkyle de même longueur de chaîne ce qui démontre son caractère plus hydrophile.

Si nous comparons les coefficients a et b de la relation reliant le logarithme de la CMC avec la longueur de la chaîne alkyle des APGly à d'autres séries de tensioactifs (Tableau 8), nous constatons que la décroissance des APX DP=1,1-1,3 et APGlu est comparable à celle des alcools éthoxylés (a ~ -0,5). La valeur de b des alcools éthoxylés plus faible montre leur

plus forte hydrophobie. Par contre, les monoxylosides d'alkyle ont un comportement qui se rapproche d'un tensioactif anionique ( $a \sim 0,3$ ).

Produits	$\beta$ -G8*	$\beta$ -G10*	$\beta$ -G12*	G8/10 DP=2,2	G12/14 DP=1,5
CMC (mg.l <sup>-1</sup> )	/	/	/	1164,4	42,1
CMC (mmol.l <sup>-1</sup> )	20	2,2	0,15	2,33	0,0961
pC <sub>20</sub>	/	/	/	3,89	5,21
$\gamma_{\text{infini}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	30,5	/	27,3	27,2	28,5
L'excès de surface (10 <sup>-6</sup> mol.m <sup>-2</sup> )	/	/	/	4,15	2,78
Aire par tête (Å <sup>2</sup> )	48	47	51	40,0	59,8

\* forme pure  $\beta$ -D-glucopyranoside d'alkyle. Référence<sup>14)</sup>

Tableau 7 : Propriétés de surface des  $\beta$ -D-glucopyranosides et polyglucosides d'alkyle à 25°C

	APX DP=1,1-1,3	APX DP=1,0	APX <sup>63)</sup>	$\beta$ -D- glucopyranosides d'alkyle <sup>14)</sup>	Alkyl para- benzène sulfonate de sodium <sup>65)</sup>	Alcools hexaéthoxylés <sup>66)</sup>
T°C	25	25	25	25	55	25
a	-0,57	-0,23	-0,50	-0,53	-0,29	-0,49
b	5,58	2,34	4,81	5,59	1,68	1,82
Coefficient de corrélation	1,0000 a)	0,9867	1,0000	0,9968	/	/

a) en excluant le X8 DP=1,2

Tableau 8 : Coefficients de  $\log \text{CMC} = a \cdot n_c + b$

### La pC<sub>20</sub> et la tension de surface à l'infini

Sur les APGly, nous constatons une augmentation de la pC<sub>20</sub> avec l'allongement de la chaîne ce qui est en accord avec la littérature.<sup>10, 67)</sup> La tension de surface varie très peu avec cet allongement de la chaîne alkyle.<sup>68)</sup> D'autre part, pour une même longueur de chaîne alkyle, les APX semblent plus efficaces que les APGlu (pC<sub>20</sub>) et possèdent des tensions de surface légèrement inférieures.

### L'excès de surface et l'aire par tête

Concernant l'évolution de l'aire par tête des monoxylosides d'alkyle, nous observons une aire quasi constante. Par contre, sur les polyxylosides d'alkyle, nous détectons une aire par tête maximale pour les produits de chaîne octyle. Ce comportement peut s'expliquer par une solubilisation partielle de la chaîne alkyle dans le milieu entraînant une augmentation de

la tête polaire. Par rapport aux APGlu, les polyxylosides et monoxylosides, à l'exception des X8 DP=1,2, ont des aires par tête plus petites car ils possèdent un groupement CH<sub>2</sub>OH en moins. L'excès de surface, inversement proportionnel à l'aire par tête, est compris entre 4,0 et 4,5 10<sup>-6</sup> mol.m<sup>-2</sup> pour les APX sauf pour les X8 DP=1,2 où il est minimal.

### Les paramètres d'agrégation

Ils peuvent être calculés afin de prévoir l'organisation de ces tensioactifs en solution (I.2. et Tableau 9).

Longueur de la chaîne alkyle	8	10	12	12/14 (12,6)
APX DP=1,0	41,4	39,2	40,9	/
APX DP=1,1-1,3	64,9	36,6	39,1	36,7
APGlu DP=1,0	48	49	51	/
APGlu DP=1,5-2,2	40,0		/	59,8
v (volume de la chaîne alkyle)	215,7	269,5	323,3	339,4
lt (longueur de la chaîne alkyle)	10,4	12,9	15,4	16,2
$\frac{v}{lt}$	20,8	20,9	21,0	21,0
$\frac{2v}{lt}$	41,7	41,8	41,9	42,0
$\frac{3v}{lt}$	62,5	62,7	62,9	63,0

Tableau 9 : Calcul des paramètres d'agrégation

Tous les monoxylosides d'alkyle possèdent une aire par tête comprise entre  $\frac{v}{lt}$  et  $\frac{2v}{lt}$ .

Ils formeront ainsi en solution des bicouches cylindriques. Par contre, les polyxylosides d'alkyle vont s'organiser différemment suivant la longueur de la chaîne alkyle :

- Les polyxylosides d'octyle vont s'organiser sous forme de micelles sphériques
- Les polyxylosides de décyle, dodécyle et dodécyle/tétradécyle vont s'organiser sous forme de lamelles bi-couches cylindriques

Les APGlu formeront en solution soit des micelles cylindriques (G12/14 DP=1,5 ;  $\beta$ -G8 ;  $\beta$ -G10 ;  $\beta$ -G12) soit des lamelles bi-couches cylindriques (G8/10 DP=2,2).

En conclusion, la présence du sel de sulfate de sodium explique les différences observées sur la CMC entre les monoxylosides et les polyxylosides d'alkyle. De plus, les APX DP=1,1-1,3 présentent bien un caractère plus hydrophobe que les APGlu. Nous allons pouvoir placer ces différents produits sur un axe de polarité à partir de la CMC (Schéma 16). D'autre part, il est possible de proposer une formule générale sur les APX reliant le logarithme de la CMC avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle ( $n_C$ ) et le degré de polymérisation (DP) :

$$\log CMC = - 0,303 n_C - 3,15 DP + 6,27 [26]$$

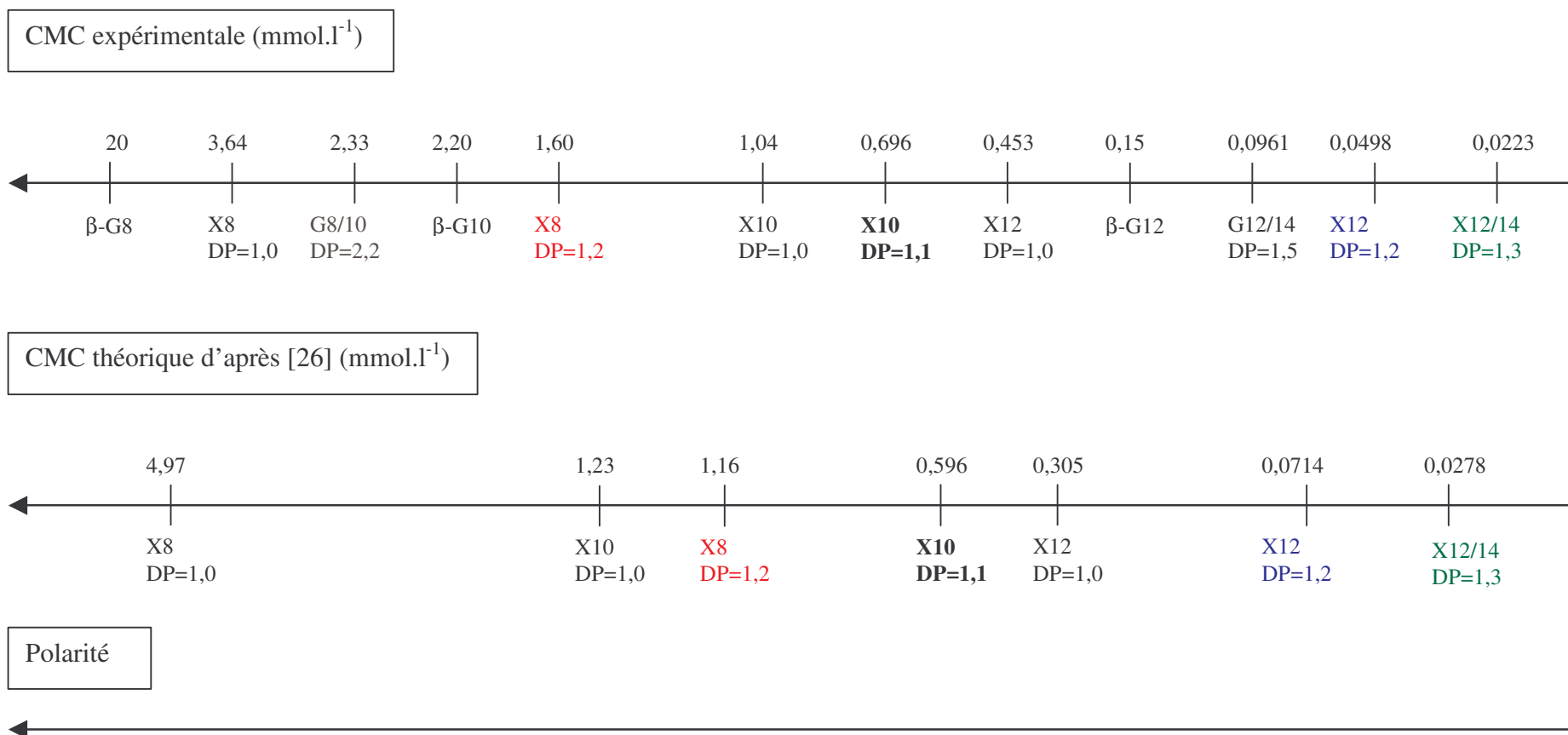


Schéma 16 : Echelle comparative de la CMC des polyglycosides d'alkyle



### II.3.2. Etude des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle

#### II.3.2.1. Influence du pH sur les *O*-succinyl polyxylosides d'octyle

Nos nouveaux tensioactifs possèdent des têtes carboxylates et devraient être sensibles au pH. Les propriétés de surface associées seront complètement différentes. Nous avons donc mesuré les CMC des *O*-succinyl polyxylosides d'octyle DP=1,2 DS=1,03 à différents pH (Tableau 10).

Produits	X8 DP=1,2 (Rappel)	SX8 DP=1,2 DS=1,03 pKa=4,72				
pH	6,46	3,36	4,45	5,40	6,13	6,90
CMC (mg.l <sup>-1</sup> )	464,1	295,9	202,4	184,9	765,1	780,6
CMC (mmol.l <sup>-1</sup> ) a)	1,60	0,788	0,528	0,469	1,92	1,96
pC <sub>20</sub>	4,30	4,32	4,87	4,94	4,52	5,37
$\gamma_{\text{infini}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	26,0	28,8	30,9	30,7	28,8	28,1
L'excès de surface (10 <sup>-6</sup> mol.m <sup>-2</sup> )	2,56	2,58	2,49	0,949 b)	1,07 b)	0,683 b)
Aire par tête (Å <sup>2</sup> )	64,9	64,4	66,6	174,9 b)	154,6 b)	243,4 b)
% forme acide c)	/	95,8	65,1	17,3	3,7	0,7
% forme basique d)	/	4,2	34,9	82,7	96,3	99,3

a)  $M = \%A \cdot M_A + \%B \cdot M_B$  ; B : concentration de la base et A : concentration de l'acide

b) calculé en utilisant la formule de Gibbs pour les ioniques (n=2) (I.1.1.)

c) calculé grâce à la relation  $\text{pH} = \text{pKa} + \log (B/A)$  ;  $A = 100/(1+10^{(\text{pH}-\text{pKa})})$

d)  $B = 100-A$

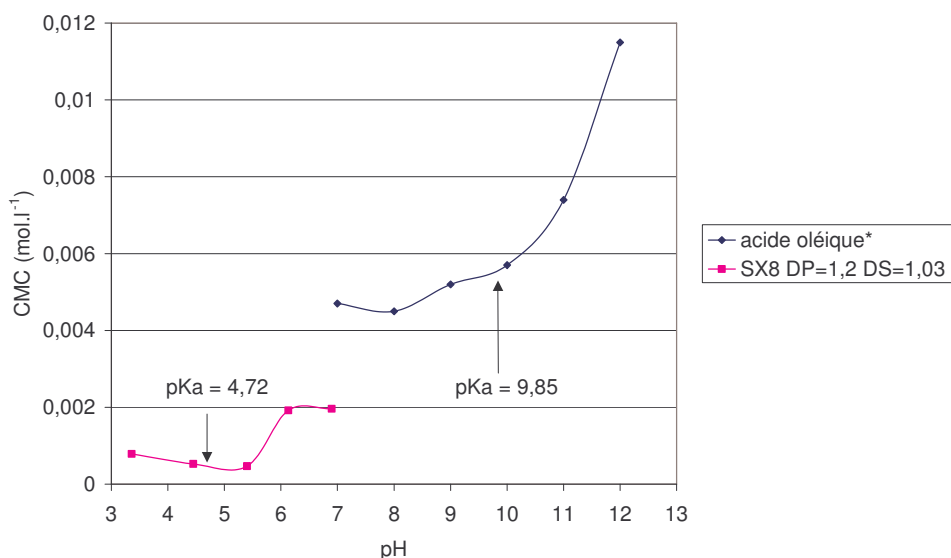
Tableau 10 : Propriétés de surface des *O*-succinyl polyxylosides d'octyle DP=1,2 DS=1,03 à différents pH à 25°C

Tout d'abord, les nouveaux produits issus du greffage d'unités succiniques sont des tensioactifs car ils sont capables d'abaisser la tension de surface de l'eau. Cependant, ils l'abaissent moins que les polyxylosides d'octyle de départ.

#### La CMC

Suivant la valeur du pH par rapport au pKa du produit (4,72), les proportions d'acide et de base vont être différentes. Ainsi, à pH natif (3,36), les proportions d'acide et de base des fonctions carboxyliques sont de l'ordre respectivement de 95,8% et 4,2%. Le mélange est non ionique et est plus hydrophobe que les polyxylosides d'octyle de départ ce que prouve sa valeur de CMC plus basse. Par contre, à pH neutre (6,90), les proportions d'acide et de base des fonctions carboxyliques sont de l'ordre de 0,7% et 99,3%. Le mélange contient des tensioactifs non ioniques et anioniques et est plus hydrophile que les polyxylosides d'octyle

de départ. L'évolution de la CMC en fonction du pH a été étudiée par Theander et Pugh<sup>69)</sup> sur un savon, l'acide oléique (Graphique 13). Ils ont remarqué que sa CMC augmentait avec l'augmentation du pH. Comme pour cet acide, notre composition a le même comportement c'est-à-dire qu'à  $\text{pH}=\text{pKa}-1$ , il est non ionique et sa CMC évolue peu avec une diminution du pH. Par contre, à  $\text{pH}=\text{pKa}+1$ , le mélange est non ionique/anionique et sa CMC augmente.



\* Référence<sup>69)</sup>

Graphique 13 : Evolution de la CMC de l'acide oléique et du SX8 DP=1,2 DS=1,03 en fonction du pH à 25°C

### La $\text{pC}_{20}$ et la tension de surface

L'évolution de la  $\text{pC}_{20}$  démontre une augmentation de la performance de nos tensioactifs par rapport aux polyxylosides d'octyle de départ. Par contre, la tension de surface semblerait passer par un maximum correspondant à  $\text{pH} \sim \text{pKa}$ . Ce maximum pourrait s'expliquer par une interaction maximale entre les têtes carboxylates, acides et alcools des tensioactifs à ce pH.<sup>70)</sup>

### L'excès de surface et l'aire par tête

A titre indicatif, nous avons calculé l'excès de surface et l'aire par tête. Il faut prendre certaines précautions quant à l'interprétation sur ces deux paramètres car nos produits sont des compositions complexes. Toutefois, nous constatons que l'aire par tête augmente avec le pH. En dessous de  $\text{pH}=\text{pKa}-1$ , la composition est non ionique (4% d'anioniques) et l'aire par tête est proche de celle des polyxylosides d'octyle. Le greffage ne semble pas modifier cette aire. Au dessus de  $\text{pH}=\text{pKa}+1$ , la composition est un mélange non ionique/anionique et l'aire par

tête augmente fortement à cause de l'effet de répulsion électrostatique des têtes carboxylates. De la même manière, l'excès de surface n'évolue pas beaucoup après greffage à pH natif. Par contre, il diminue fortement à pH neutre car ces nouveaux tensioactifs sont sous forme ionique et occupent un plus grand volume à l'interface.

Par la suite, les produits seront étudiés à pH neutre et l'équation de Gibbs fera intervenir un coefficient de dissociation égal à 2 propre aux tensioactifs ioniques même si notre composition contient encore des APP de départ.

### Les paramètres d'agrégation

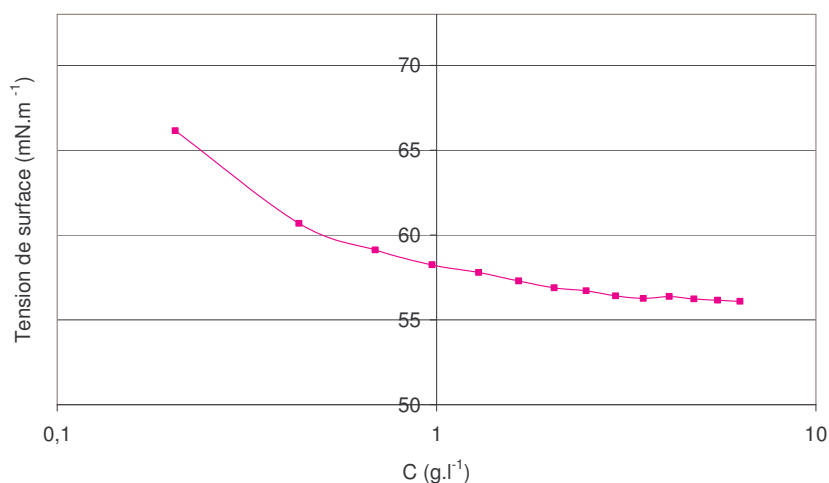
Ils sont les mêmes que ceux calculés sur les X8 DP=1,2 (Tableau 9) et quelque soit le pH, les nouveaux tensioactifs s'organiseront sous forme de micelles sphériques.

En conclusion, il apparaît à la vue des différentes analyses effectuées que ces nouvelles compositions possèdent des propriétés tensioactives et que le pH a une très forte influence sur la valeur de leurs CMC. La présence d'acide succinique résiduel dans nos tensioactifs devant avoir une influence sur ces CMC, nous avons essayé de la quantifier.

#### II.3.2.2. Evaluation du succinate de disodium

##### II.3.2.2.1. Le succinate de disodium

L'acide succinique et l'anhydride succinique présents parfois en forte concentration dans nos mélanges seront sous forme de succinate de disodium à pH neutre (les pKa étant de 4,21 et 5,64). Nous avons donc observé son comportement en solution (Graphique 14).



Graphique 14 : Evolution de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration du succinate de disodium à 25°C

Le succinate de disodium est capable d'abaisser la tension de surface de l'eau à partir d'une concentration d'environ 200 mg.l<sup>-1</sup>. Toutefois, cet abaissement est faible (73 à 56 mN.m<sup>-1</sup>) et, au delà d'environ 3000 mg.l<sup>-1</sup>, la tension de surface n'évolue plus avec l'augmentation de la concentration. Ainsi, sa présence dans nos compositions entraînera à priori une diminution de la tension de surface mais ne pourra pas expliquer un abaissement inférieur à 56 mN.m<sup>-1</sup>. Par contre, le succinate de disodium peut avoir un comportement d'électrolyte et avoir un effet « salting out » ou « salting in » sur la CMC (I.1.2.2). Nous allons donc essayer d'observer cet éventuel effet sur les APP et les SAPP.

#### II.3.2.2.2. Effet électrolytique du succinate de disodium sur les polyxylosides d'octyle

Nous avons étudié cet effet sur les polyxylosides d'octyle en présence de un et trois équivalents d'anhydride succinique (AnS) afin de reproduire les mêmes mélanges réactionnels que ceux réalisés lors de la synthèse des dérivés *O*-succinyl polyxylosides d'octyle. Les mélanges sont ensuite neutralisés par de la soude pour former le sel de succinate de disodium (Tableau 11). Notre objectif est d'une part, observer la différence de comportement entre les produits issus du greffage et l'APP de départ en mélange avec l'acide succinique ; et d'autre part, évaluer l'effet « salting » du succinate de disodium.

Produits	X8 DP=1,2 (Rappel)	X8 DP=1,2 + AnS*	X8 DP=1,2 + AnS*	SX8 DP=1,2 DS=1,03 (Rappel)
Ratio molaire AnS/X8 DP=1,2	0	1	3	/
pH	6,46	7,02	6,95	6,90
CMC (mg.l <sup>-1</sup> )	464,1	270,3	258,6	780,6
CMC (mmol.l <sup>-1</sup> )	1,60	0,932	0,890	1,96
pC <sub>20</sub>	4,30	4,63	4,54	5,37
γ <sub>infini</sub> (mN.m <sup>-1</sup> )	26,0	25,1	26,0	28,1
L'excès de surface (10 <sup>-6</sup> mol.m <sup>-2</sup> )	2,56	3,76	4,08	0,683
Aire par tête (Å <sup>2</sup> )	64,9	44,1	40,7	243,4

\* En tenant compte de la dilution

Tableau 11 : Effet du succinate de disodium sur les propriétés de surface des polyxylosides d'octyle DP=1,2 à 25°C

Comme nous le supposions, le succinate de disodium a un effet « salting out » sur nos produits ; en effet, la CMC chute de moitié environ par rapport aux X8 DP=1,2. Par contre, la quantité d'anhydride succinique ne semble pas avoir d'influence. Par ailleurs, nous pensons

que l'aire par tête diminue en raison de l'effet d'écrantage des hydroxyles polarisés de la tête xylose par le succinate de disodium. La CMC du SX8 DP=1,2 DS=1,03 est bien plus élevée que celle de l'APP de départ et prouve bien l'augmentation de polarité apportée par la modification chimique. Ces produits possèdent des propriétés complètement différentes.

#### II.3.2.2.3. Effet électrolytique du succinate de disodium sur les *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle

Nous avons aussi étudié l'influence de l'acide succinique (AcS) sur les propriétés des *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle DP=1,2 DS=1,03 et DS=2,41 à pH neutre (Tableaux 12).

Produits	SX12 DP=1,2 DS=1,03	SX12 DP=1,2 DS=1,03 + AcS*	SX12 DP=1,2 DS=1,03 + AcS*
Ratio molaire AcS/SX12	0	0,38	1,16
pH	6,89	7,03	7,03
CMC (mg.l <sup>-1</sup> )	68,0	65,4	45,0
CMC (mmol.l <sup>-1</sup> )	0,149	0,143	0,099
pC <sub>20</sub>	5,48	5,05	5,35
$\gamma_{\text{infini}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	26,4	29,4	29,4
L'excès de surface (10 <sup>-6</sup> mol.m <sup>-2</sup> )	0,790	1,21	1,37
Aire par tête (Å <sup>2</sup> )	210,1	137,8	121,5

Produits	SX12 DP=1,2 DS=2,41	SX12 DP=1,2 DS=2,41 + AcS*	SX12 DP=1,2 DS=2,41 + AcS*
Ratio molaire AcS/SX12	0	0,39	1,18
pH	6,94	6,96	6,98
CMC (mg.l <sup>-1</sup> )	267,7	290,8	154,3
CMC (mmol.l <sup>-1</sup> )	0,581	0,632	0,335
pC <sub>20</sub>	5,41	4,04	3,92
$\gamma_{\text{infini}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	28,1	35,4	35,6
L'excès de surface (10 <sup>-6</sup> mol.m <sup>-2</sup> )	0,822	2,25	2,55
Aire par tête (Å <sup>2</sup> )	202,1	73,9	65,1

\* En tenant compte de la dilution

Tableaux 12. : Effet du succinate de disodium sur les propriétés de surface des *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle DP=1,2 DS =1,03 et 2,41 à 25°C

Dans ces deux cas, le succinate de disodium a un effet « salting out » sur la CMC à partir d'un ratio molaire supérieur à 0,4. La  $pC_{20}$  diminue avec cet ajout. Par contre, la tension de surface augmente. L'aire par tête diminue fortement car le succinate de disodium écran les têtes carboxylates diminuant ainsi leur répulsion.

En conclusion, le succinate de disodium à forte concentration abaisse la tension de surface de l'eau. D'autre part, il a un effet « salting out » à la fois sur la CMC des polyxylosides d'alkyle et sur la CMC des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle. Ainsi, sa présence dans nos compositions devrait diminuer la CMC des dérivés SAPGly. Nous allons maintenant étendre cette étude aux produits SAPX.

### III.3.2.3. Les *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle

L'influence de la longueur de la chaîne alkyle et du degré de substitution sur nos produits peut se visualiser sur la CMC des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle (Tableaux 13).

Produits	X8 DP=1,2	SX8 DP=1,2 DS=1,03	SX8 DP=1,2 DS=2,91	X10 DP=1,1	SX10 DP=1,1 DS=1,01	SX10 DP=1,1 DS=2,29
pH	6,46	6,90	7,01	6,74	6,59	6,88
CMC (mg.l <sup>-1</sup> )	464,1	780,6	4769,5	212,7	273,1	699,2
CMC (mmol.l <sup>-1</sup> )	1,60	1,96	9,46	0,696	0,657	1,74
$pC_{20}$	4,30	5,37	5,16	4,28	5,39	5,19
$\gamma_{\text{infini}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	26,0	28,1	30,0	26,4	26,1	28,5
L'excès de surface (10 <sup>-6</sup> mol.m <sup>-2</sup> )	2,56	0,683	0,868	4,53	0,740	0,857
Aire par tête (Å <sup>2</sup> )	64,9	243,4	191,4	36,6	224,3	193,7

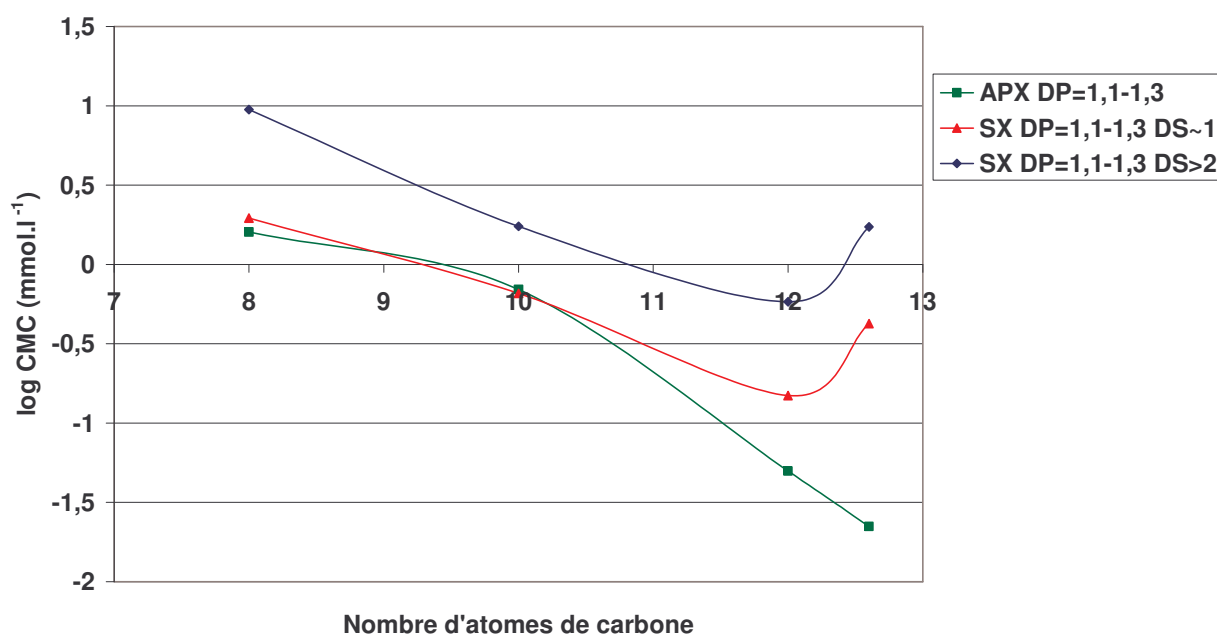
Produits	X12 DP=1,2	SX12 DP=1,2 DS=1,03	SX12 DP=1,2 DS=2,41	X12/14 DP=1,3*	SX12/14 DP=1,3 DS=0,81	SX12/14 DP=1,3 DS=2,31
pH	7,08	6,89	6,94	7,09	6,92	7,00
CMC (mg.l <sup>-1</sup> )	17,1	68,0	267,7	8,2	175,9	765,1
CMC (mmol.l <sup>-1</sup> )	0,0498	0,149	0,581	0,0223	0,423	1,72
$pC_{20}$	5,50	5,48	5,41	5,52	5,09	4,69
$\gamma_{\text{infini}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	27,5	26,4	28,1	26,7	27,9	33,3
L'excès de surface (10 <sup>-6</sup> mol.m <sup>-2</sup> )	4,25	0,790	0,822	4,53	0,489	1,11
Aire par tête (Å <sup>2</sup> )	39,1	210,1	202,1	36,7	339,4	150,0

\*Produits ayant subi une décoloration et contenant de l'éthanol

Tableaux 13 : Propriétés de surface des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle à 25°C

## La CMC

Il apparaît que, d'une façon générale, le greffage d'unités succiniques sur les APX augmente la valeur de la CMC (sauf les SX10 DP=1,1 DS=1,01) alors que l'allongement de la chaîne alkyle la diminue. Si on exclut les SX12/14, nous constatons que nos nouveaux APX respectent assez bien la linéarité du logarithme de la CMC avec l'allongement de la chaîne alkyle (Graphique 15 et Tableau 14). Il semble par conséquent que la présence du sel de sulfate de sodium qui posait problème lors de l'étude des APX, est négligeable ici en raison de la quantité assez importante de soude que nous avons utilisé afin de neutraliser ces produits. En outre, la décroissance de cette CMC est plus importante avec les polyxylosides d'alkyle (-0,57) qu'avec les produits greffés (~ -0,29). En effet, il est probable que le greffage augmente la taille de la tête polaire et dès lors les nouveaux tensioactifs sont moins sensibles à une augmentation de la chaîne alkyle (Tableau 14). C'est ce que nous observons sur les dérivés Alkyl para-benzène sulfonate de sodium (-0,29).



Graphique 15 : Evolution de la CMC en fonction de la longueur de la chaîne alkyle à pH neutre

	APX DP=1,1- 1,3*	SX DP=1,1-1,3 DS~1**	SX DP=1,1-1,3 DS>2**	Alkyl para- benzène sulfonate de sodium <sup>65)</sup>	Alcools hexaéthoxylés <sup>66)</sup>
T°C	25	25	25	55	25
a	-0,57	-0,28	-0,30	-0,29	-0,49
b	5,58	2,56	3,56	1,68	1,82
Coefficient de corrélation	1,0000	0,9923	0,9849	/	/

\* en excluant les X8 DP=1,2

\*\* en excluant les SX12/14

Tableau 14 : Coefficients de  $\log \text{CMC} = a \cdot n_C + b$ 

### La pC<sub>20</sub> et la tension de surface

Les pC<sub>20</sub> ont deux comportements différents suivant la longueur de la chaîne alkyle et semblent démontrer que les SX8 et SX10 seront plus efficaces alors que les SX12 et SX12/14 ne le seront pas. La tension de surface augmente légèrement avec le DS (excepté pour les SX10 et SX12 DS~1).

### L'excès de surface et l'aire par tête

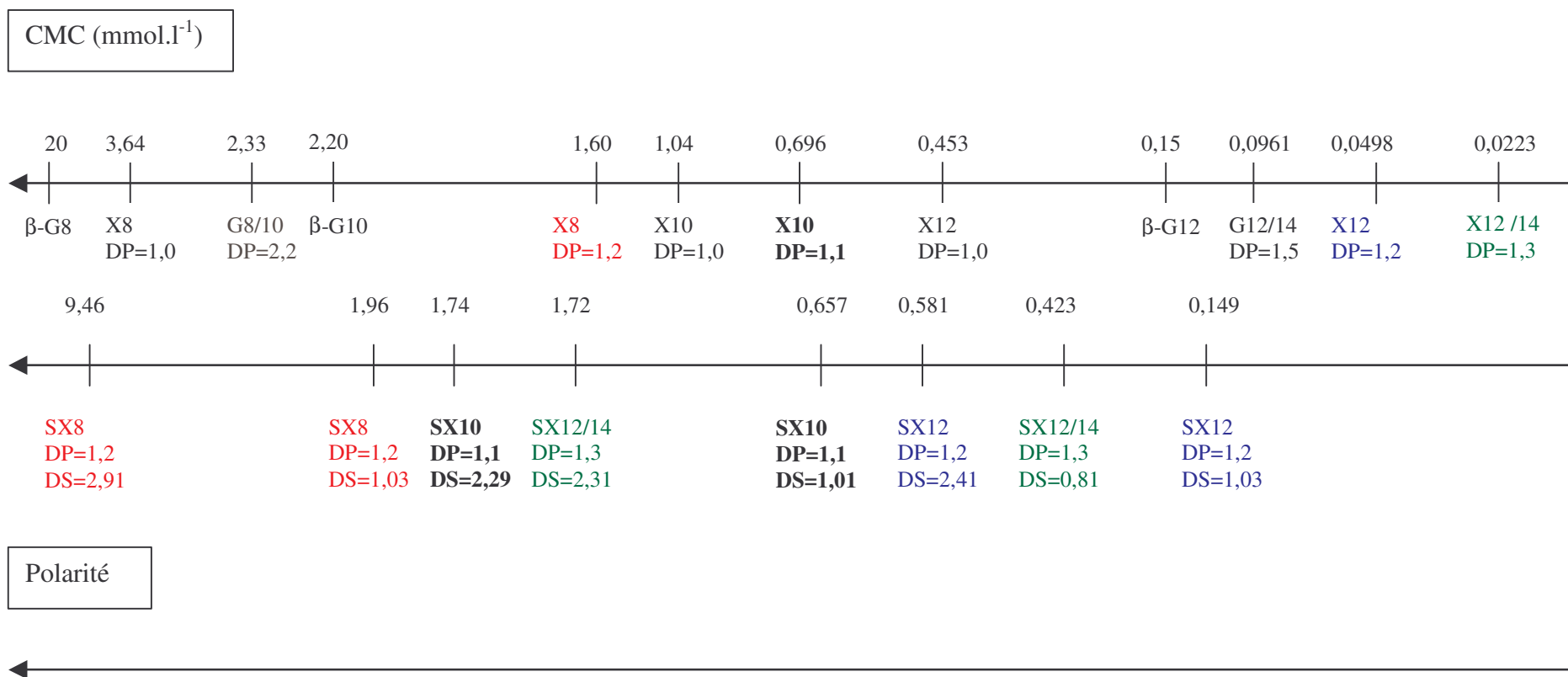
Les excès de surface de ces nouveaux APX sont très faibles par rapport aux APX dont ils sont issus à cause, d'une part, de l'augmentation de la taille du tensioactif et, d'autre part, de la répulsion des têtes carboxylates nouvellement greffées. L'aire par tête augmente considérablement avec le greffage à cause du caractère ionique mais ne suit pas de réelle tendance avec l'allongement de la chaîne alkyle.

### Les paramètres d'agrégation

Le calcul de ces paramètres est le même que celui des APX de départ (Tableau 9). Toutes nos compositions tensioactives s'organiseront en solution sous forme de micelles sphériques.

Ces nouveaux produits peuvent être positionnés sur une échelle de polarité (Schéma 17). Comme pour les APX, nous avons tenté de construire une formule reliant ici le logarithme de la CMC avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle, le degré de polymérisation et le degré de substitution. Cependant, la formule calculée ne traduit pas la réalité et même en négligeant le DP, la nouvelle formule recalculée ne parvient pas à donner une bonne approximation des résultats.



Schéma 17 : Echelle comparative de la CMC des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle

En conclusion, cette stratégie de modification s'avère intéressante sur des chaînes alkyles assez longues, supérieures ou égales à 10 car la modification chimique amène une augmentation importante de l'hydrophilie du tensioactif. Il faut alors une chaîne alkyle assez longue pour conserver une balance hydrophile/lipophile intéressante. A présent, nous allons comparer les propriétés physico-chimiques de nos dérivés d'APP à celles des dérivés d'APGlu. Pour cela, deux produits dérivés succiniques, dont la synthèse a été décrite au Chapitre II, II.3.3.2., et quatre produits commerciaux dérivés d'APGlu ont été évalués.

### II.3.3. Propriétés des dérivés polyglucosides d'alkyle

#### II.3.3.1. Les *O*-succinyl polyglucosides d'alkyle

Ils ont été synthétisés à partir d'anhydride succinique et de polyglucosides d'alkyle déjà disponibles commercialement. Les propriétés de surface ont été évaluées et celles des dérivés base xylose ont été reproduites pour comparaison (Tableau 15).

Produits	G8/10 DP=2,2 (Rappel)	SG8/10 DP=2,2 DS=0,85	SX8 DP=1,2 DS=1,03 (Rappel)	SX10 DP=1,1 DS=1,01 (Rappel)	G12/14 DP=1,5 (Rappel)	SG12/14 DP=1,5 DS=0,78	SX12/14 DP=1,3 DS=0,81 (Rappel)
pH	/	6,94	6,90	6,59	/	6,87	6,92
CMC (mg.l <sup>-1</sup> )	1164,4	1408,1	780,6	273,1	42,1	464,1	175,9
CMC (mmol.l <sup>-1</sup> )	2,33	2,74	1,96	0,657	0,0961	1,07	0,423
pC <sub>20</sub>	3,89	4,79	5,37	5,39	5,21	4,92	5,09
$\gamma_{\text{infini}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	27,2	30,1	28,1	26,1	28,5	34,4	27,9
L'excès de surface (10 <sup>-6</sup> mol.m <sup>-2</sup> )	4,15	0,679	0,683	0,740	2,78	0,473	0,489
Aire par tête (Å <sup>2</sup> )	40,0	244,4	243,4	224,3	59,8	350,9	339,4

Tableau 15 : Propriétés de surface des *O*-succinyl polyglucosides d'alkyle à 25°C

La comparaison entre les APGlu et les APX a déjà été présentée précédemment (II.3.1.) et nous avons pu percevoir à travers les valeurs de CMC leur différence d'hydrophilie.

#### Les dérivés *O*-succinyl APGlu

Comme pour les APX, le greffage d'unités succiniques entraîne une élévation de la CMC liée à l'augmentation de l'hydrophilie du tensioactif. En outre, ces dérivés APGlu présentent des tensions de surface plus élevées que celles des APGlu dont ils sont issus. L'excès de surface subit une diminution importante suite au greffage et l'aire par tête est

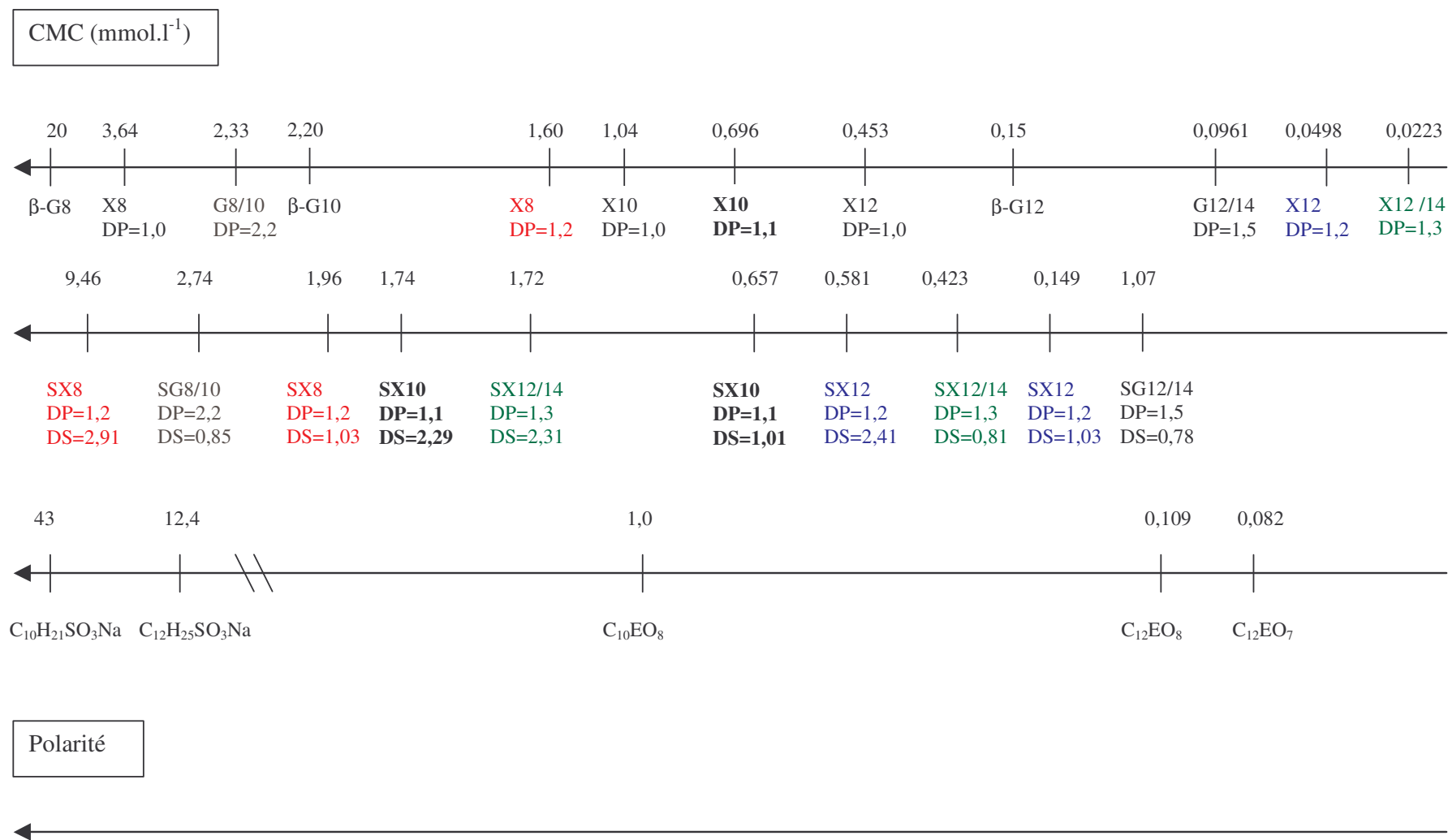
jusqu'à six fois plus élevée. L'efficacité ( $pC_{20}$ ) subit une diminution sur les G12/14 DP=1,5 mais une augmentation sur les G8/10 DP=2,2.

### Comparatif SAPGlu et SAPX

La différence d'hydrophilie des APX par rapport aux APGlu du fait de l'absence d'un hydroxyle se retrouve sur les produits greffés. Les dérivés d'APGlu présentent des CMC plus importantes que leurs homologues APX. D'autre part, les tensions de surface des *O*-succinyl APGlu sont plus élevées que celles des *O*-succinyl APP pour des excès de surface et aires par tête équivalents. Ainsi, ces tensioactifs sont moins performants.

Ces produits base APGlu peuvent être ajoutés à l'échelle de polarité établie précédemment pour les polyglycosides d'alkyle et les *O*-succinyl polyglycosides d'alkyle (Schéma 18). Par rapport aux autres tensioactifs courants<sup>10)</sup>, nos compositions tensioactives ont des CMC du même ordre de grandeur que les alcools éthoxylés mais elles possèdent un caractère anionique qui pourra leur conférer des propriétés physico-chimiques nouvelles.

En conclusion, nos dérivés base xylose sont plus intéressants que leurs homologues base glucose car ils sont plus hydrophobes. Le greffage d'unités succiniques sur les APX leur permet d'augmenter leur hydrophilie tout en conservant des propriétés tensioactives intéressantes. Par contre, le greffage sur les APGlu augmente trop leur hydrophilie et déstabilise leur balance hydrophile/lipophile. Cette étude valide donc l'intérêt de cette modification chimique. L'hydrophilie apportée est suffisante sur nos APX, mais elle devra être contrebalancée sur des APGlu. D'autre part, nos nouveaux tensioactifs sont capables de concurrencer les tensioactifs base pétrochimique déjà disponibles sur le marché. A présent, nous allons comparer nos dérivés *O*-succinyl APGly à d'autres dérivés d'APGlu.

\* Produits autres référence<sup>10)</sup>Schéma 18 : Echelle comparative de la CMC des *O*-succinyl polyglycosides d'alkyle

### II.3.3.2. Les dérivés de polyglucosides d'alkyle commerciaux

Ces produits regroupent trois compositions de la gamme AGE (Cesalpinia Chemicals) : citrique (EC), tartrique (ET) et sulfosuccinique (SS), et un dérivé du plantacare 1200, le plantapon LGC Sorb (Cognis). Le plantapon LGC Sorb propose un greffage à faible modification d'hydrophilie. Une fonction carboxylate est ajoutée et ce type de greffage se rapproche le plus de notre stratégie de modification chimique. Les produits de la gamme AGE sont beaucoup plus hydrophiles et les concepteurs ont compensé cette augmentation par l'ajout d'une quantité non-équimolaire de greffon.<sup>71)</sup> Leurs propriétés physico-chimiques sont résumées dans le Tableau 16.

Produits	Plantapon LGC Sorb	AGE ET	AGE EC	AGE SS	SX12/14 DP=1,3 DS=0,81 (Rappel)	SG12/14 DP=1,5 DS= 0,78 (Rappel)
pH	6,69	6,97	6,58	5,40	6,92	6,87
CMC (mg.l <sup>-1</sup> )	83,1	88,2	75,2	145,5	175,9	464,1
C <sub>20</sub> (mg.l <sup>-1</sup> )	3,3	2,5	2,0	3,8	3,4	5,2
$\gamma_{\text{infini}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	27,1	27,1	23,7	25,5	27,9	34,4

Tableau 16 : Propriétés de surface des dérivés polyglucosides de dodécyle/tétradécyle à 25°C

Tous ces produits possèdent une CMC de même ordre de grandeur sauf les AGE SS qui sont plus hydrophiles et comparables aux SX12/14 DP=1,3 DS=0,81. Par contre, les SG12/14 DP=1,5 DS= 0,78 sont hors gamme (CMC=464,1 mg.l<sup>-1</sup>). En outre, la C<sub>20</sub> des SX12/14 est quasi identique à celle du plantapon LGC Sorb et de l'AGE SS mais reste supérieure à celles des AGE EC et ET. Enfin, l'AGE EC possède la tension de surface la plus basse et est le plus performant de ces produits.

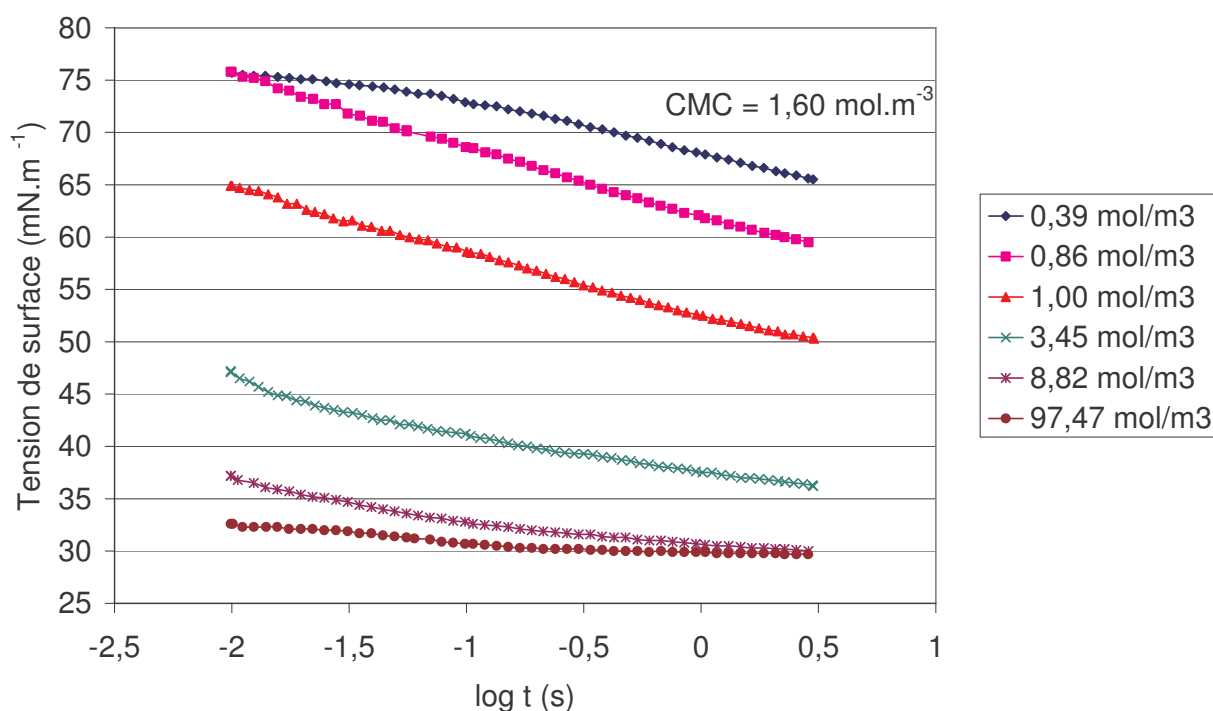
En conclusion, notre meilleur candidat, les SX12/14 DP=1,2 DS=0,81 présentent une CMC supérieure à celle des produits concurrents. Néanmoins, son efficacité reste bonne et sa tension de surface est suffisante. Afin d'être plus performant, il pourra être enrichi avec l'APX dont il est issu. Par contre, les SG12/14 DP=1,5 DS=0,78 sont moins intéressants.

Nous allons maintenant évaluer les performances d'abaissement de la tension de surface de l'eau de ces nouveaux tensioactifs à travers l'étude de la tension de surface dynamique.

## II.4. Mesure de la tension de surface dynamique

### II.4.1. Etude des polyxylosides d'alkyle

L'évolution de la tension de surface dynamique a été mesurée sur les polyxylosides d'alkyle de départ à chaîne alkyle octyle, décyle et dodécyle à différentes concentrations. Les courbes d'évolution de la tension de surface dynamique en fonction du logarithme de l'âge de la surface des polyxylosides d'octyle sont présentées sur le Graphique 16. L'âge de la surface varie de 10 ms à 3 s. L'évolution observée sur les polyxylosides d'octyle est la même sur tous les APX.



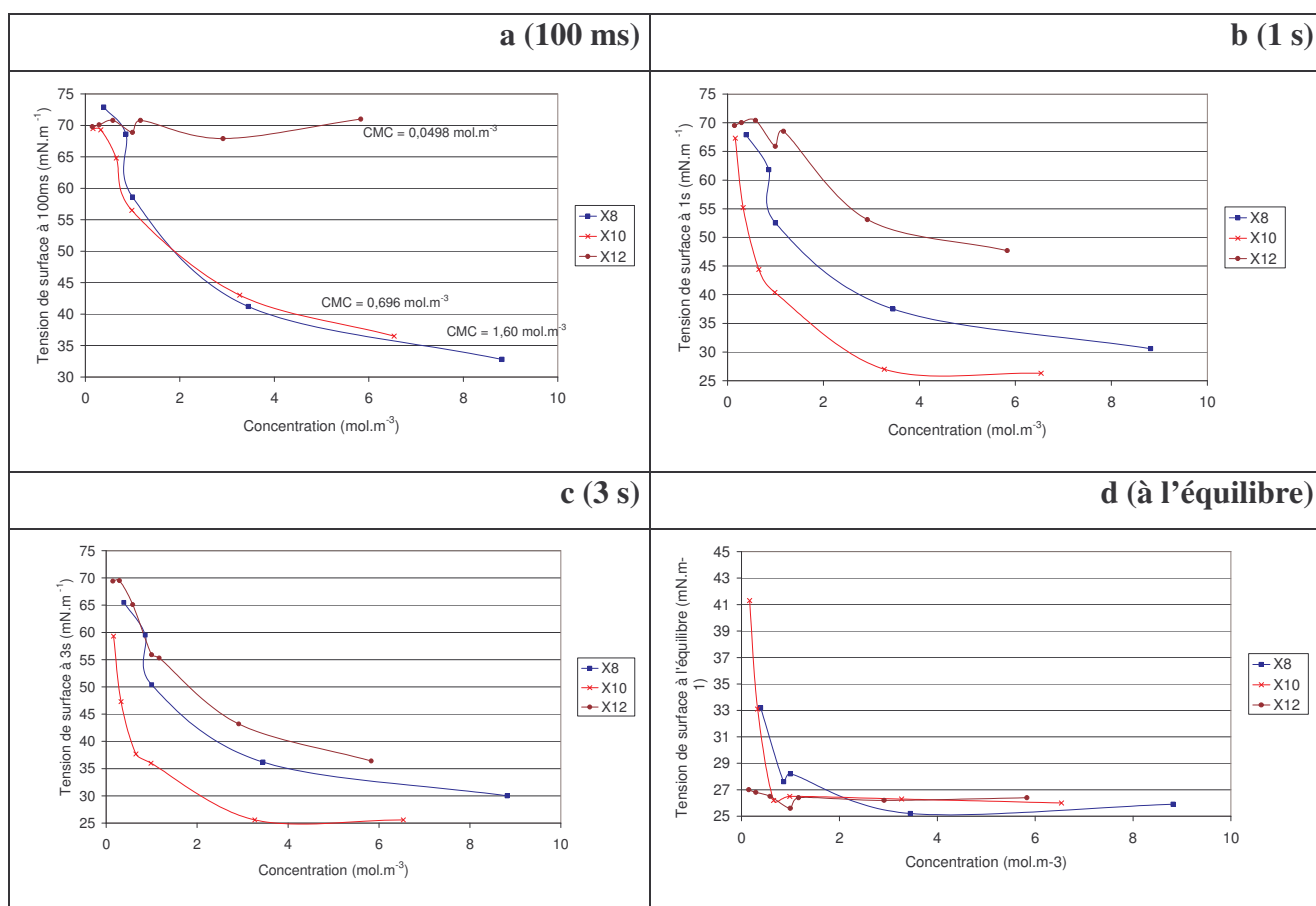
Graphique 16 : Exemple d'évolution de la tension de surface dynamique en fonction de l'âge de la surface sur les polyxylosides d'octyle à différentes concentrations à 25°C

### Influence de la concentration

La tension de surface dynamique diminue avec l'augmentation de l'âge de la surface. A des temps très courts, la tension de surface est proche de celle de l'eau (73 mN.m<sup>-1</sup>) car les tensioactifs n'ont pas le temps de diffuser vers l'interface. Après quelques millisecondes à secondes suivant la concentration, les tensioactifs diffusent vers la nouvelle interface créée pour abaisser la tension de surface de l'eau. Cette décroissance est d'autant plus grande que la concentration augmente. La solution contient, alors, plus de tensioactifs capables d'agir. Ceci est bien visualisé sur le Graphique 16 où au delà d'une concentration de 8,82 mol.m<sup>-3</sup>, la

tension de surface atteint une valeur méso-équilibre à  $30 \text{ mN.m}^{-1}$  (sa tension de surface à l'équilibre étant de  $26,0 \text{ mN.m}^{-1}$ ). D'autre part, la diffusion des tensioactifs dans la solution est dépendante de la CMC. En effet, pour une concentration supérieure à la CMC, le phénomène de désorption des monomères des micelles s'ajoute à celui de leur diffusion dans la solution.

Les Graphiques 17 montrent l'évolution de la tension de surface dynamique en fonction de la concentration des APX pour un âge de surface de 100 millisecondes, 1 seconde, 3 secondes et à l'équilibre.

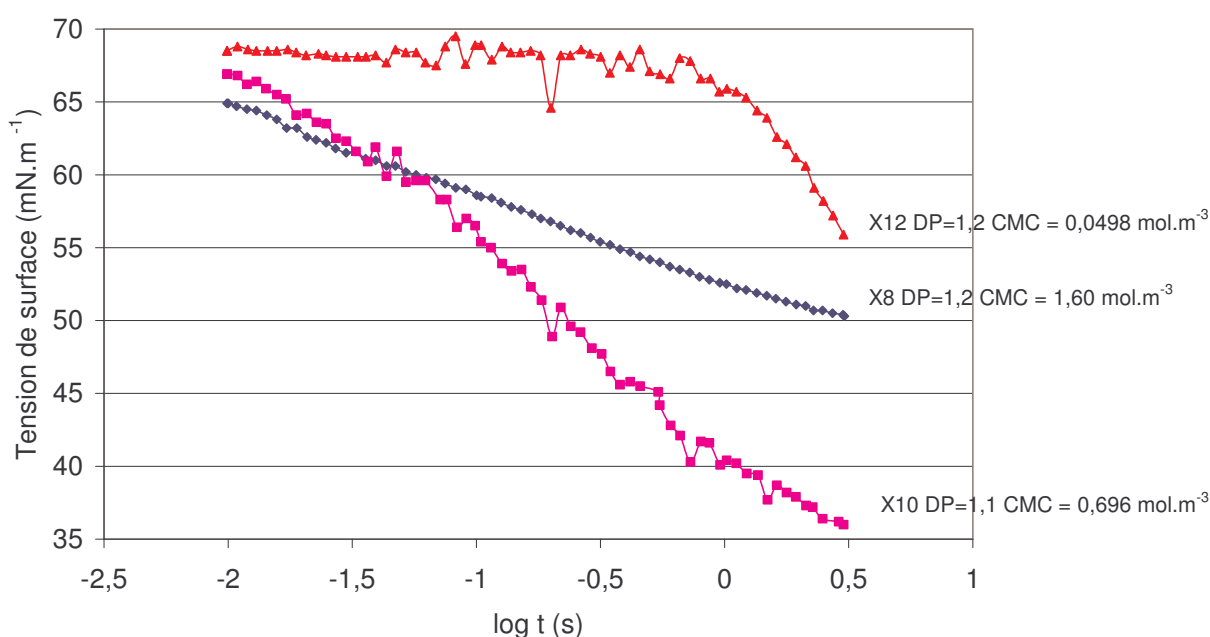


Graphiques 17 : Evolution de la tension de surface dynamique en fonction de la concentration pour un âge de surface de 100 ms, 1s, 3s et à l'équilibre sur les polyxylosides d'alkyle à  $25^\circ\text{C}$

Pour les X12 DP=1,2, l'abaissement de la tension de surface dynamique est faible même pour une concentration six fois supérieure à la CMC ( $0,0498 \text{ mol.m}^{-3}$ ) et ce pour un âge de surface de 100 ms, 1s voire 3s (Graphiques 17a, 17b et 17c). Pourtant, les valeurs de la tension de surface à l'équilibre sont très basses (Graphique 17d). Ainsi, le tensioactif n'est pas efficace pour une application nécessitant un abaissement de la tension de surface rapide.

### Influence de la longueur de la chaîne alkyle

Zilles<sup>72)</sup> a étudié la tension de surface dynamique en fonction de l'âge de la surface sur les  $\beta$ -D-glucosides de n-alkyle (hexyle, heptyle, octyle, nonyle et décyle) à 1 mM et à 20°C afin de calculer leurs coefficients de diffusion. Il a constaté que la décroissance de la tension de surface dynamique était maximale pour une chaîne alkyle décyle. Au delà, des problèmes de solubilité viennent perturber la mesure. Le même comportement est observé avec nos APX où cette décroissance est maximale pour les polyxylosides de décyle (Graphique 18). Au delà, les polyxylosides de dodécyle ont une trop faible solubilité pour abaisser efficacement la tension de surface dynamique.



Graphique 18 : Evolution de la tension de surface dynamique en fonction de l'âge de la surface sur les polyxylosides d'alkyle à 1mM à 25°C

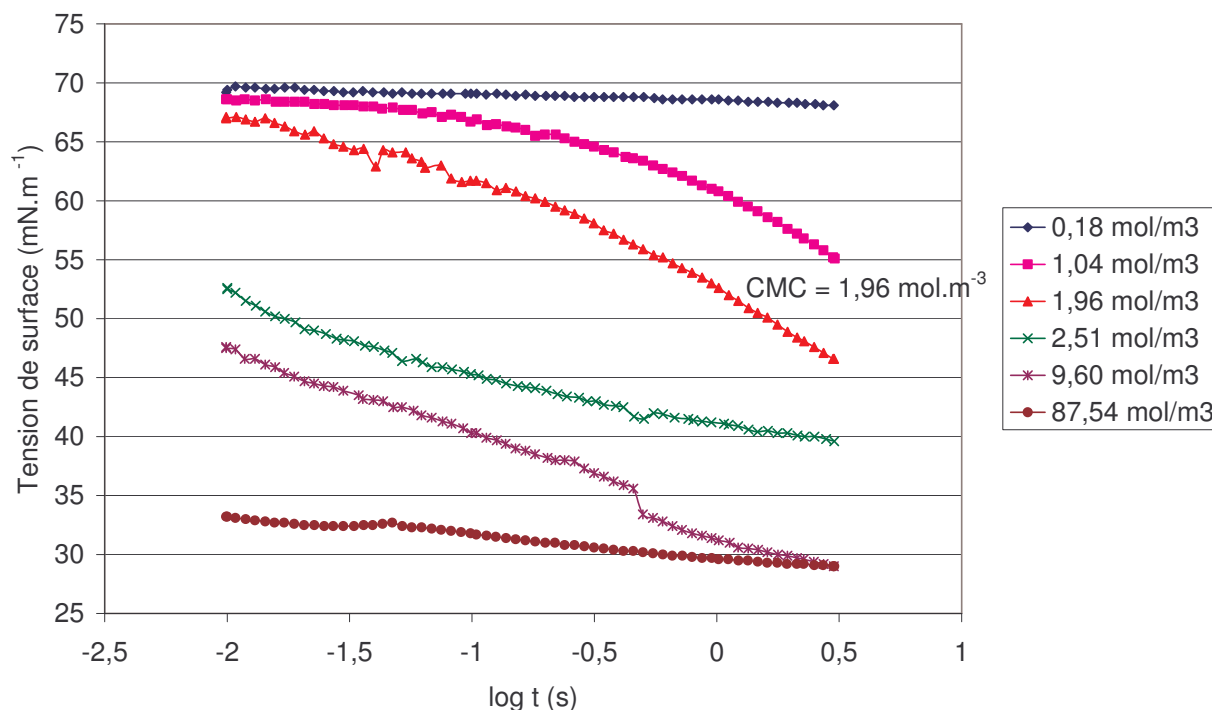
En conclusion, l'augmentation de la concentration entraîne une diminution de la tension de surface dynamique. En outre, l'augmentation de la chaîne alkyle sur les APGly induit le passage par un optimum d'abaissement de la tension de surface dynamique. Au delà, des problèmes de solubilité viennent perturber cette décroissance. Nous allons maintenant observer le comportement des produits greffés.

#### II.4.2. Etude des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle

Cette étude a été menée sur les produits *O*-succinyl polyxylosides d'octyle, décyle et dodécyle DS~1 et DS>2 à différentes concentrations. L'évolution sur les *O*-succinyl



polyxylosides d'octyle DP=1,2 DS=1,03 observée Graphique 19 est la même sur tous nos produits.



Graphique 19 : Exemple d'évolution de la tension de surface dynamique en fonction de l'âge de la surface sur les *O*-succinyl polyxylosides d'octyle DP=1,2 DS=1,03 à différentes concentrations à 25°C

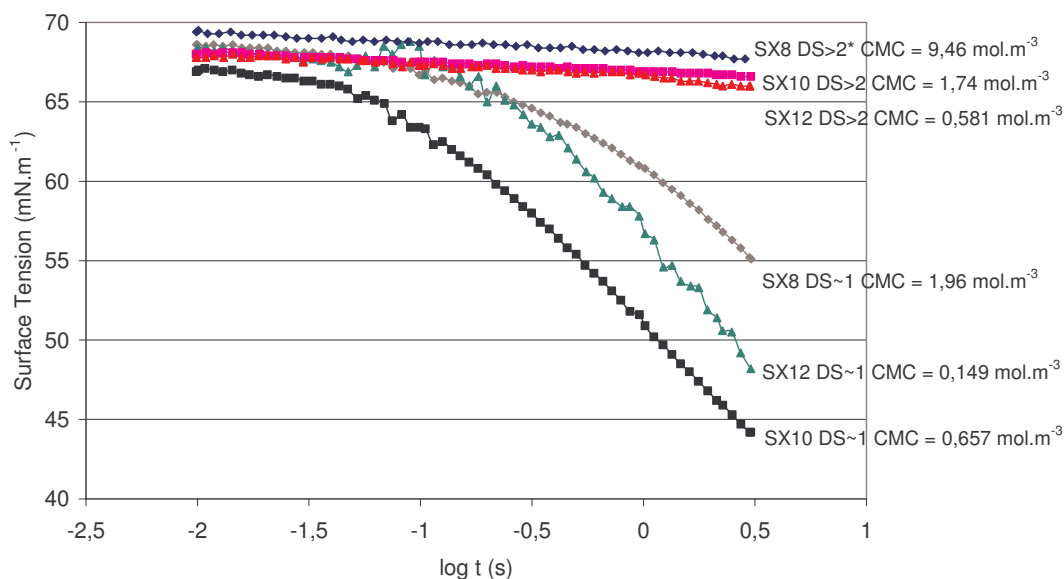
### Influence de la concentration

Comme pour les APX, l'augmentation de la concentration entraîne une décroissance de la tension de surface dynamique en fonction du temps.

### Influence de la longueur de la chaîne alkyle et du DS

A même concentration (1mM, Graphique 20), l'ordre d'efficacité d'abaissement de la tension de surface dynamique en fonction de la longueur de la chaîne alkyle change. Pour les produits DS~1, les dérivés décyle restent les plus performants mais viennent ensuite les produits dodécyle et enfin les produits octyle. La faible efficacité des dérivés octyle peut s'expliquer par leur hydrophilie plus élevée. Ces tensioactifs ont alors une affinité plus importante pour la solution que pour l'interface hydrophobe. Pour les produits de DS>2, la chute de la tension de surface dynamique est quasi nulle et ce indépendamment de la longueur de la chaîne alkyle. Cette diminution des performances des tensioactifs avec un degré de

greffage supérieur à 2 s'explique par la déstabilisation de la partie hydrophile et par une trop grande affinité des tensioactifs avec l'eau plutôt qu'avec l'interface eau/air.



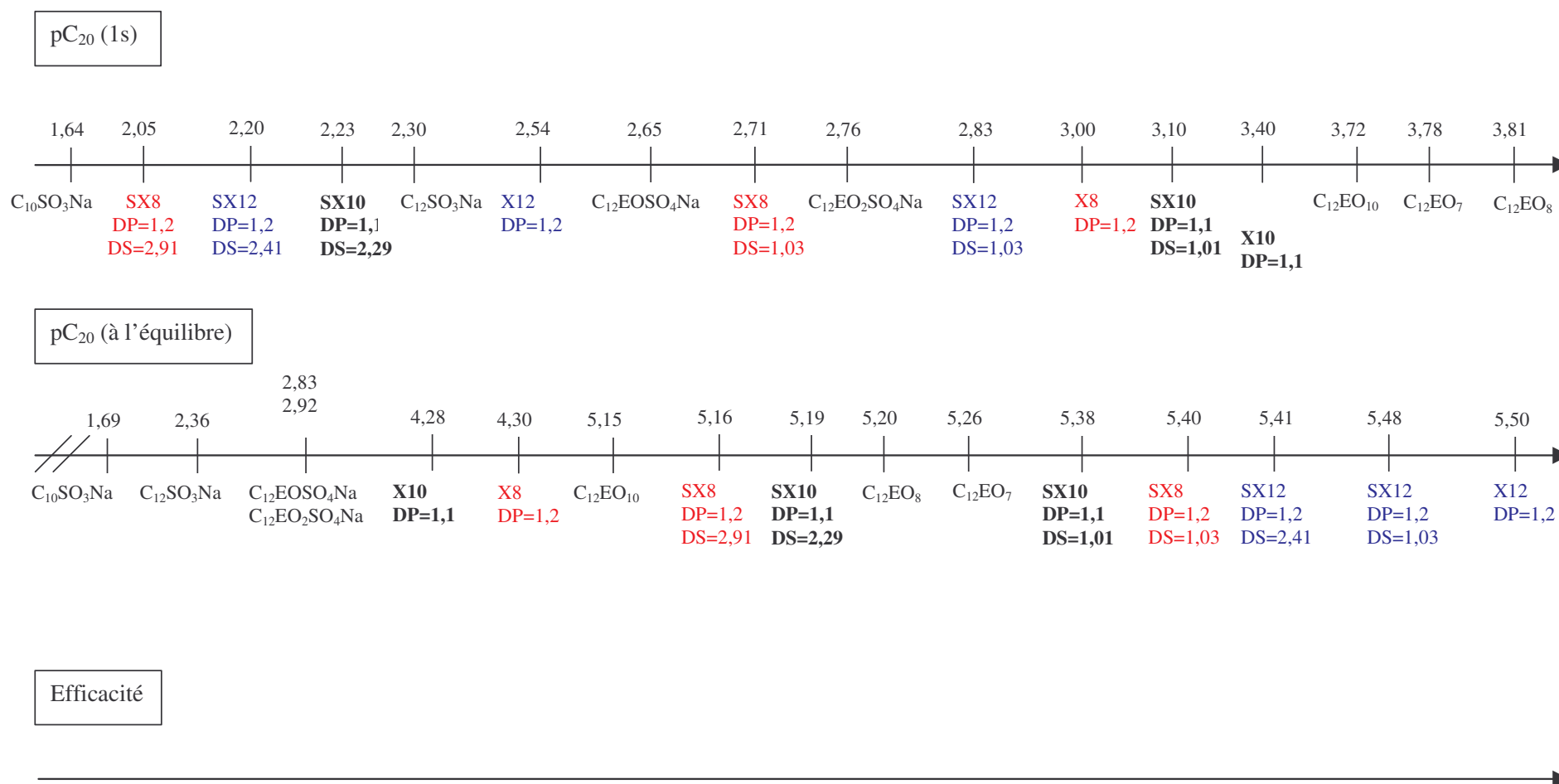
\* concentration de 1,260 mol.m<sup>-3</sup>

Graphique 20 : Evolution de la tension de surface dynamique en fonction de l'âge de la surface sur les *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle à 1mM et à 25°C

La  $pC_{20}$  introduite par Rosen<sup>10)</sup> (I.1.1.) peut être étendue à la tension de surface dynamique à un âge de surface connu.<sup>73)</sup> Le Schéma 19 regroupe ces valeurs.

Suivant l'âge de la surface, nous assistons à des inversions d'efficacité. Pour des applications nécessitant des temps courts, nous préférons les SX10 DP=1,1 DS=1,01. Par contre, sur des temps plus long, la série dodécyle sera la plus efficace. Comparé à des tensioactifs anioniques tels les alcools éthoxylés, alkyl sulfates et alkyl sulfonates<sup>74)</sup>, les produits issus du greffage d'unités succinique sont plus performants, ce qui conforte à nouveau notre stratégie.

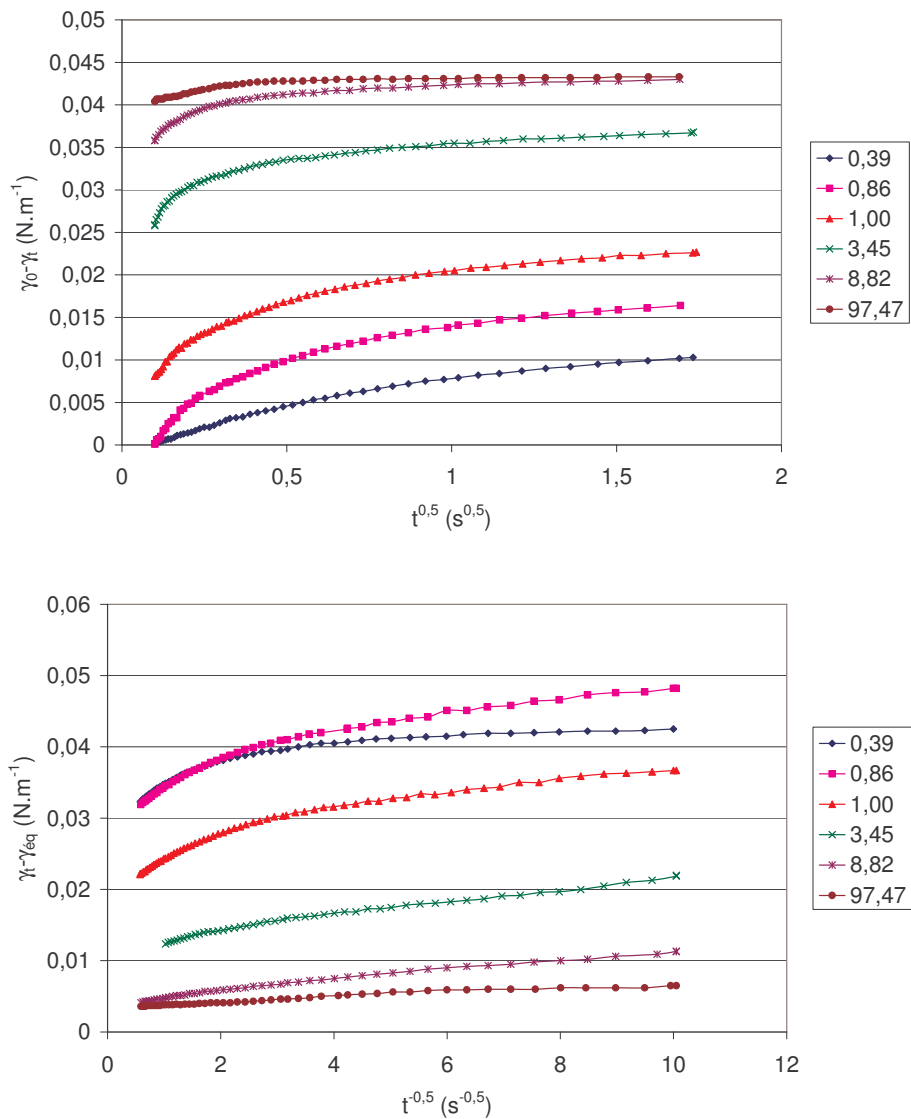
En conclusion, le greffage d'unités succiniques induit une diminution de la performance d'abaissement de la tension de surface dynamique pour des temps courts sauf pour les SX12 DP=1,2 DS=1,03. Néanmoins, ces produits restent compétitifs vis-à-vis d'autres tensioactifs anioniques. Nous allons maintenant essayer de relier cet abaissement de la tension de surface dynamique aux coefficients de diffusion et d'adsorption ainsi qu'aux paramètres de Rosen et Hua.

\* Produits autres référence<sup>74)</sup>Schéma 19 : Echelle des pC<sub>20</sub> (mol.l<sup>-1</sup>) de différents tensioactifs à pH neutre et à 25°C

### II.4.3. Détermination des coefficients de diffusion et d'adsorption

#### II.4.3.1. Etude des polyxylosides d'alkyle

Le calcul de ces coefficients a été réalisé à partir des équations [12] et [13] (I.3.3.). La construction des courbes  $\gamma_0 - \gamma_t = f(t^{0,5})$  (Graphique 21) et  $\gamma_t - \gamma_{eq} = f(t^{0,5})$  (Graphique 22) permet de déterminer les coefficients directeurs. Nous avons considéré des échelles de temps différentes ( $10 \text{ ms} < t < 50$  pour le coefficient de diffusion et  $t > 1 \text{ s}$  pour le coefficient d'adsorption) afin de nous placer dans les conditions d'utilisation de ces équations. Les résultats sont présentés dans le Tableau 17.



Graphiques 21 et 22 : Exemple du polyxylosides d'octyle à 25°C

Produits	Concentration (mol.m <sup>-3</sup> )	$\gamma_{\text{équilibre}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Coefficient de diffusion (10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Coefficient d'adsorption (10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
X8 DP=1,2  CMC = 1,60 mmol.l <sup>-1</sup> M = 290 g.mol <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{éq}} = 2,56 \cdot 10^{-6}$ mol.m <sup>-2</sup>	0,39	33,2	129,7	38,5
	0,87	27,6	337,7	8,00
	CMC 1,00	28,2	199,5	7,65
	3,45	25,2	15,9	1,81
	8,82	25,9	1,18	1,36
	97,47	26,1	10,0 10 <sup>-3</sup>	0,136
X10 DP=1,1  CMC = 0,696 mmol.l <sup>-1</sup> M = 306 g.mol <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{éq}} = 4,53 \cdot 10^{-6}$ mol.m <sup>-2</sup>	0,16	41,3	52,2	186,3
	0,33	33,1	69,2	51,5
	CMC 0,65	26,2	146,2	14,5
	0,99	26,5	429,8	18,3
	3,27	26,3	65,8	21,1
	6,54	26,0	14,4	16,4
X12 DP=1,2  CMC = 0,0498 mmol.l <sup>-1</sup> M = 343 g.mol <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{éq}} = 4,25 \cdot 10^{-6}$ mol.m <sup>-2</sup>	CMC			
	0,15	27,0	50,6	822022,4
	0,29	26,8	7,96	15285,5
	0,58	26,5	3,39	53,5
	1,00	25,6	2,84	3,62
	1,17	26,4	2,74	1,44
	2,92	26,2	7,96 10 <sup>-2</sup>	0,269
	5,83	26,4	0,223	6,89 10 <sup>-2</sup>
<i>n</i> -hexylammonium <i>n</i> - dodécyl sulfate <sup>75)</sup> à 25°C  CMC = 1,0 mmol.l <sup>-1</sup> M = 368 g.mol <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{éq}} = 3,848 \cdot 10^{-6}$ mol.m <sup>-2</sup>	0,20	/	157	168
	0,30		103	313
	0,50		236	161
	0,75		303	517
	CMC 1,00		445	409
	2,00		677	323
SDS <sup>33)</sup> M = 288 g.mol <sup>-1</sup>	0,1 (0,1 M NaCl)	/	170	120
C <sub>13</sub> EO <sub>8</sub> <sup>76)</sup> à 20°C	0,18 (>CMC = 0,137)	/	2000	/
C <sub>11</sub> EO <sub>7</sub> <sup>76)</sup> à 20°C	0,21 (<CMC = 0,848)	/	1900	/
C <sub>10</sub> EO <sub>6</sub> <sup>76)</sup> à 20°C	0,24 (<CMC = 0,836)	/	1600	/

Tableau 17 : Valeurs des coefficients de diffusion et d'adsorption à 25°C

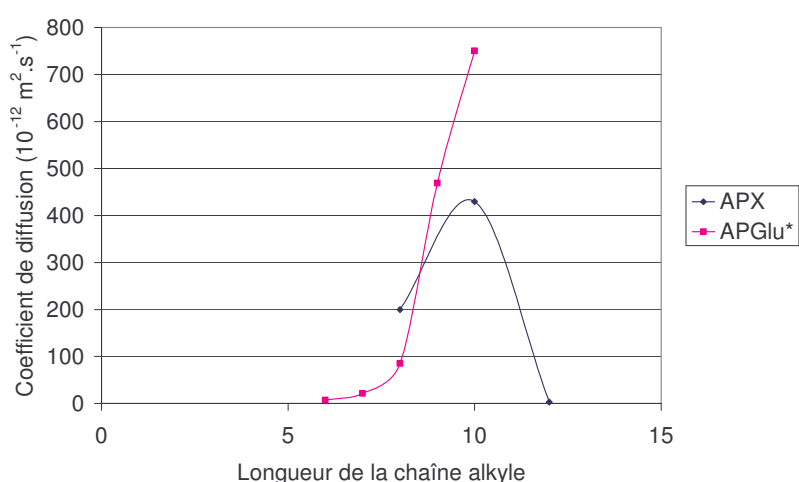
### Le coefficient de diffusion

L'augmentation de la concentration induit des comportements différents suivant la longueur de la chaîne alkyle. Sur les polyxylosides d'octyle et décyle, on passe par un maximum de diffusion à respectivement 0,87 mM (<CMC) et 0,99 mM (>CMC). A faible concentration, les tensioactifs migrent vers l'interface et ce d'autant plus vite que la concentration et la longueur de chaîne alkyle augmentent. Néanmoins, au delà d'une certaine

concentration, le coefficient de diffusion diminue de nouveau. Cette diminution peut s'expliquer en partie par une gêne stérique des molécules ou micelles entre elles qui diffusent alors moins bien vers l'interface. Sur les polyxylosides de dodécyle, nous avons déjà atteint ce maximum à une concentration de 0,15 mM et son coefficient de diffusion diminue seulement avec l'augmentation de la concentration. Par ailleurs, sa faible solubilité en solution est en partie responsable de sa plus faible valeur de coefficient de diffusion.

Les valeurs des coefficients de diffusion des APX sont beaucoup plus faibles que celles des alcools éthoxylés<sup>76)</sup> et ces produits ont un comportement plus proche d'un tensioactif ionique<sup>33, 75)</sup>.

A même concentration (1 mM), les coefficients de diffusion des APX passent par un maximum pour les polyxylosides de décyle (Graphique 23). Si l'on compare ces valeurs à celles des  $\beta$ -D-glucosides de n-alkyle<sup>72)</sup>, on remarque qu'ils ont le même comportement. En effet, l'auteur constate qu'au delà d'une chaîne décyle, la solubilité des  $\beta$ -D-glucosides de n-alkyle décroît très fortement entraînant une diminution du coefficient de diffusion et ainsi de leur efficacité. La valeur du coefficient de diffusion des polyxylosides d'octyle est bien supérieure à celle des  $\beta$ -D-glucoside de n-octyle car le tensioactif est plus hydrophobe et dès lors diffuse plus vite vers l'interface. Par contre, la valeur de celle des polyxylosides de décyle reste inférieure à celle des  $\beta$ -D-glucoside de n-décyle. A cette concentration (1 mM) les polyxylosides de décyle sont sous forme micellaire (CMC=0,696 mM) alors que les  $\beta$ -D-glucoside de n-décyle ne le sont pas (CMC=2,2 mM<sup>14)</sup>). Le phénomène de désorption des monomères de la micelle pourrait ralentir la diffusion des APX.



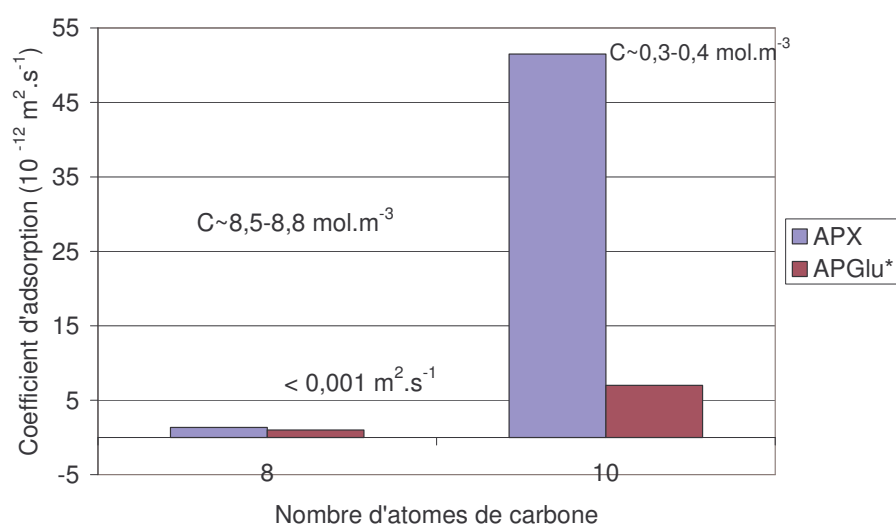
\* Référence<sup>72)</sup>

Graphique 23 : Comparaison des coefficients de diffusion entre les APGlu et les APX à 1mM à 25°C

### Le coefficient d'adsorption

Le coefficient d'adsorption quant à lui diminue avec l'augmentation de la concentration<sup>10, 60, 77)</sup> (Tableau 17). Néanmoins, sur les produits décyle, il semble atteindre une valeur constante. A une concentration inférieure ou proche de la CMC, il suit l'ordre X12 (0,15 mmol.l<sup>-1</sup>) > X10 (0,65 mmol.l<sup>-1</sup>) > X8 (1,00 mmol.l<sup>-1</sup>). Nous pensons que l'augmentation de l'hydrophobie du tensioactif le pousse à s'adsorber plus rapidement vers l'interface. A une concentration quatre fois supérieure à la CMC, l'ordre reste le même X12 (0,29 mmol.l<sup>-1</sup>) > X10 (3,27 mmol.l<sup>-1</sup>) > X8 (8,82 mmol.l<sup>-1</sup>) mais les valeurs sont plus faibles car la désorption des monomères de la micelle devient importante.

D'après le Graphique 24, les coefficients de diffusion des APX sont plus importants que ceux des APGlu. Les APX sont, en effet, plus hydrophobes et migrent plus rapidement.



Graphique 24 : Comparaison des coefficients d'adsorption des APX et des APGlu octyle et décyle à 25°C<sup>60)</sup>

Les coefficients de diffusion et d'adsorption ont des valeurs complètement différentes. Les tensioactifs ne diffusent pas de manière continue de l'intérieur de la solution à l'interface air/eau. De nombreux auteurs pensent que cette différence peut s'expliquer par l'existence d'une barrière énergétique à la subsurface. Ainsi, lorsque le monomère arrive à cette subsurface, il doit franchir une barrière énergétique pour s'adsorber à l'interface.<sup>27)</sup>

En conclusion, l'étude des coefficients de diffusion et d'adsorption des polyxylosides d'alkyle a montré que le coefficient de diffusion passait par un maximum. Par contre, les coefficients d'adsorption diminuent avec l'augmentation de la concentration. Nous allons maintenant mesurer l'influence du greffage.

### II.4.3.2. Etude des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle

Sur les produits issus du greffage, nous constatons, en règle générale, que les coefficients de diffusion diminuent avec l'augmentation de la concentration et ce indépendamment de la longueur de la chaîne alkyle (Tableau 18). Cette diminution est seulement due à la gêne stérique des molécules entre elles car leur aire par tête est beaucoup plus élevée. En outre, nous remarquons que ces coefficients sont beaucoup plus faibles que ceux des polyxylosides d'alkyle car ces nouveaux produits sont plus hydrophiles et plus volumineux ; dès lors leur migration à l'interface est plus lente. Concernant l'évolution du coefficient d'adsorption, elle semble suivre la même règle que précédemment c'est-à-dire une diminution avec l'augmentation de la concentration.

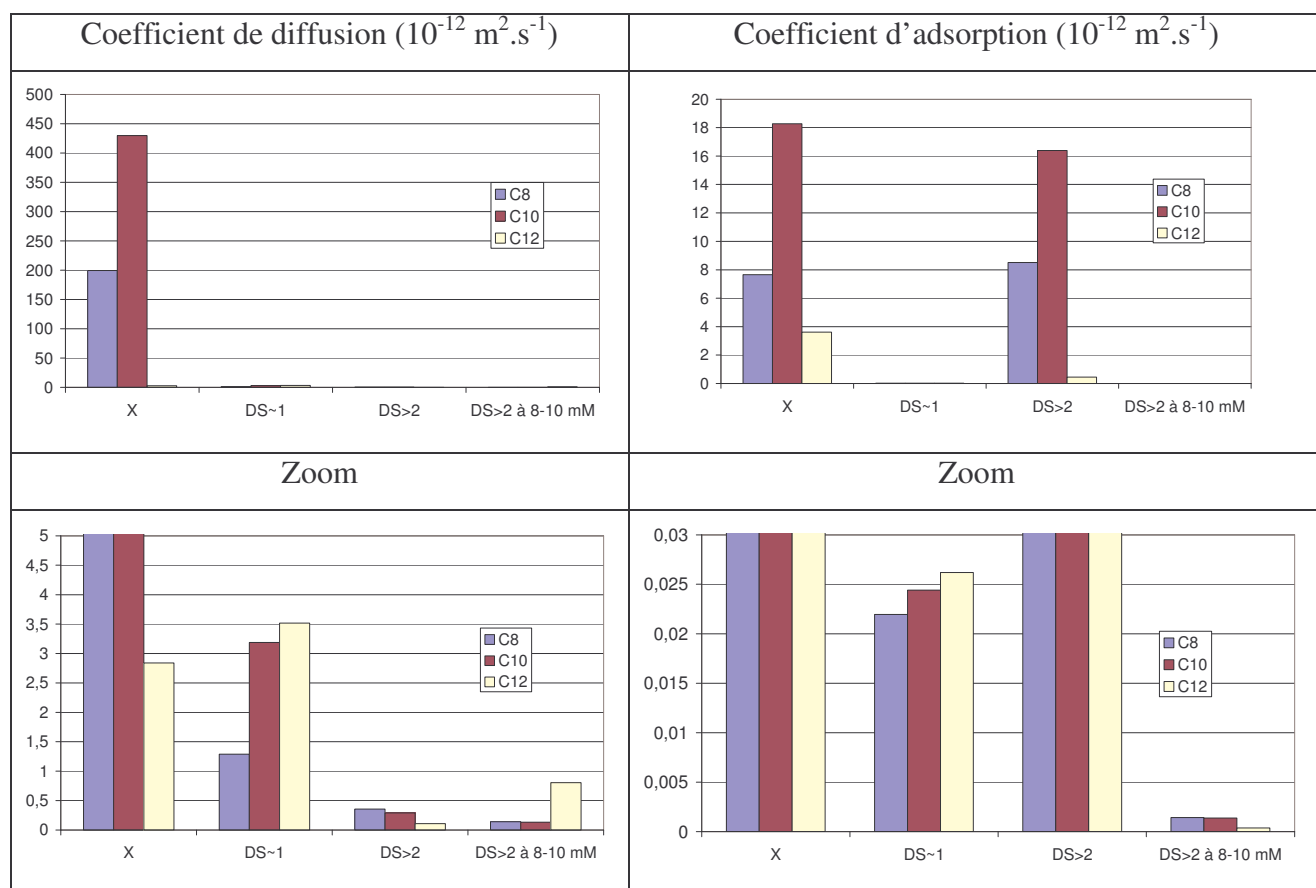
Produits	Concentration (mol.m <sup>-3</sup> )	$\gamma_{\text{équilibre}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Coefficient de diffusion (10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Coefficient d'adsorption (10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
SX8 DP=1,2 DS=1,03 CMC = 1,96 mmol.l <sup>-1</sup> M = 399 g.mol <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{eq}} = 0,683 \cdot 10^{-6}$ mol.m <sup>-2</sup>	0,18	29,3	21,8	102,4
	1,04	26,5	1,29	2,20 10 <sup>-2</sup>
	CMC 1,96	28,2	7,17	5,28 10 <sup>-3</sup>
	2,51	30,8	10,03	5,45 10 <sup>-2</sup>
	9,60	27,7	0,606	1,82 10 <sup>-3</sup>
	87,54	30,5	7,95 10 <sup>-4</sup>	2,43 10 <sup>-4</sup>
SX8 DP=1,2 DS=2,91 CMC = 9,46 mmol.l <sup>-1</sup> M = 504 g.mol <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{eq}} = 0,868 \cdot 10^{-6}$ mol.m <sup>-2</sup>	0,23	52,5	4,68	2267,5
	1,26	39,6	0,355	8,50
	1,68	42,6	9,54 10 <sup>-2</sup>	2,70
	CMC 8,03	31,7	0,140	1,43 10 <sup>-3</sup>
	68,79	35,3	4,11 10 <sup>-4</sup>	1,91 10 <sup>-3</sup>
SX10 DP=1,1 DS=1,01 CMC = 0,657 mmol.l <sup>-1</sup> M = 416 g.mol <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{eq}} = 0,740 \cdot 10^{-6}$ mol.m <sup>-2</sup>	0,12	36,6	28,7	277,8
	0,24	28,2	5,67	1,83
	CMC 0,48	29,2	3,89	9,07 10 <sup>-2</sup>
	0,96	28,0	3,19	2,44 10 <sup>-2</sup>
	4,81	25,7	8,09	6,58 10 <sup>-4</sup>
SX10 DP=1,1 DS=2,29 CMC = 1,74 mmol.l <sup>-1</sup> M = 402 g.mol <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{eq}} = 0,857 \cdot 10^{-6}$ mol.m <sup>-2</sup>	0,25	42,8	3,20	464
	0,50	39,8	3,10	41,8
	CMC 1,00	39,1	0,290	16,3
	2,49	33,5	0,0780	0,130
	4,98	30,3	0,160	0,00480
	9,96	31,0	0,130	0,00140



SX12 DP=1,2 DS=1,03 CMC = 0,149 mmol.l <sup>-1</sup> M = 456 g.mol <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{eq}} = 0,790 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$	CMC	0,11	31,2	53,8	516,1
		0,22	29,3	13,5	2,70
		0,88	28,3	3,52	$2,62 \cdot 10^{-2}$
		4,39	29,8	8,24	$7,74 \cdot 10^{-3}$
SX12 DP=1,2 DS=2,41 CMC = 0,581 mmol.l <sup>-1</sup> M = 460 g.mol <sup>-1</sup> $\Gamma_{\text{eq}} = 0,822 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$	CMC	0,22	42,7	2,98	3,73
		0,44	38,3	1,96	11,9
		0,87	34,5	0,108	0,450
		4,35	34,8	0,604	$6,46 \cdot 10^{-4}$
		8,70	35,0	0,804	$3,79 \cdot 10^{-4}$

Tableau 18 : Valeurs des coefficients de diffusion et d'adsorption des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle à pH neutre à 25°C

A une même concentration (1 mM), nous constatons des comportements différents sur ces coefficients (Graphiques 25).



Graphiques 25 : Coefficients de diffusion et d'adsorption à 1 mM, 25°C, pH neutre

Comme nous avons pu l'appréhender précédemment les coefficients de diffusion et d'adsorption des polyxylosides de décyle sont les plus élevés. En effet, les dérivés octyle sont plus solubles et les dérivés dodécyle souffrent quant à eux de leur insolubilité.

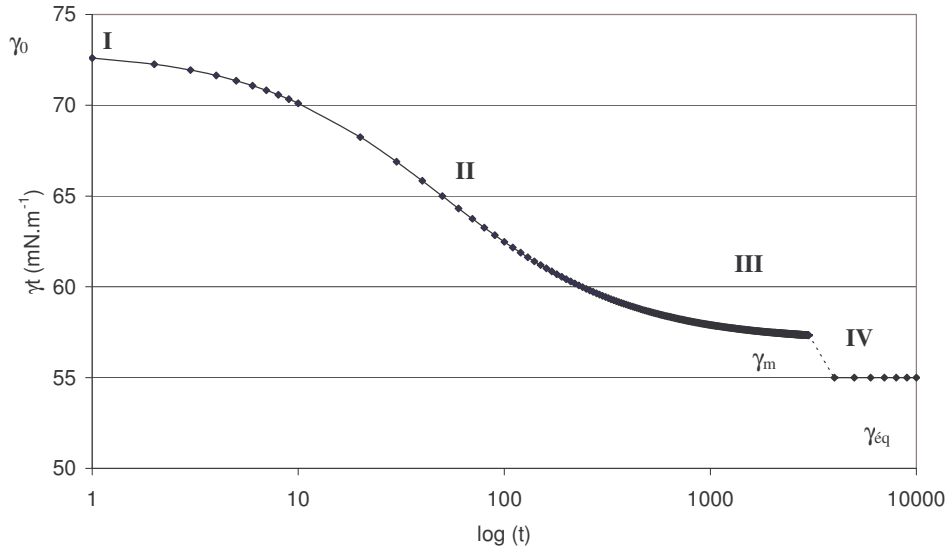
Le greffage d'unités succiniques induit une chute importante du coefficient de diffusion car les produits deviennent plus hydrophiles et ont donc une meilleure affinité pour l'eau. Toutefois, les SX12 DS~1 sont plus performants que les X12 dont ils sont issus car le greffage permet de les solubiliser. Concernant le coefficient d'adsorption, nous constatons qu'il chute pour les produits de DS~1 puis qu'il augmente de nouveau pour les produits DS>2. Ce comportement est en fait dû à l'absence d'abaissement de la tension de surface dynamique des tensioactifs de DS>2 à cette concentration (Graphique précédent 20). Ainsi, ce coefficient n'a pas de réelle signification et nous préférons les comparer entre eux à une concentration de 8-10 mM où nous observons un abaissement de la tension de surface dynamique. Nous constatons alors que les coefficients de diffusion et d'adsorption diminuent avec l'augmentation du DS et l'allongement de la chaîne alkyle.

En conclusion, l'étude sur les polyxylosides d'alkyle montre que les polyxylosides de décyle possèdent les valeurs de coefficients les plus importantes à une concentration proche de sa CMC et font de ce tensioactif le plus efficace de sa série. Sur les produits greffés, le greffage d'unités succiniques induit une forte diminution des coefficients de diffusion et d'adsorption due à la formation de tensioactifs anioniques plus polaires et moins efficaces. Seuls les X12 voient leur performance augmentée avec le greffage DS~1 car il permet leur solubilisation. Finalement, excepté les SX12 DS~1, les nouveaux tensioactifs seront moins performants que les polyxylosides d'alkyle dont ils sont issus. Néanmoins, ce nouveau caractère anionique pourra leur conférer d'autres propriétés intéressantes comme la mouillabilité ou la formation de mousse.

La détermination des paramètres de Rosen et Hua<sup>32)</sup> et de la vitesse maximale d'abaissement de la tension de surface dynamique va nous permettre de mieux comprendre l'influence des différents changements de structure de nos tensioactifs et de faire le lien avec les pouvoirs mouillants et moussants.

#### II.4.4. Détermination des paramètres de Rosen et Hua

Les paramètres de Rosen et Hua ont été calculés à l'aide d'un logiciel de régression<sup>34)</sup> (I.3.4.) et sont donnés dans le Tableau 19. Nous avons aussi reporté les valeurs de  $V_{\max}$  calculées par l'équation [16] correspondant à la vitesse maximale d'abaissement de la tension de surface dynamique. Nous avons exclu certaines concentrations car la chute de la tension de surface dynamique n'avait pas encore commencé (zone **I**) et nous n'étions pas dans les conditions d'utilisation de l'équation de Rosen & Hua (zone **II**) du Graphique 4.



Rappel Graphique 4 : Evolution de la tension de surface dynamique en fonction de l'âge de la surface

De plus, la tension de surface méso-équilibre ( $\gamma_m$ ) est extrapolée par le logiciel du tensiomètre Kruss. Lorsque celle-ci était inférieure à la tension de surface à l'équilibre, nous avons utilisé la tension de surface à l'équilibre pour le calcul des paramètres de Rosen et Hua.

Produits	Concentration (mol.m <sup>-3</sup> )	$\gamma_{\text{mésos-équilibre}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	t* (s)	n	V <sub>max</sub> (mN.m. <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
X8 DP=1,2 CMC = 1,60 mmol.l <sup>-1</sup>	0,39	63,7	0,882	1,370	3,59
	0,87	57,0	0,370	0,936	10,1
	CMC 1,00	49,8	0,0369	0,569	89,3
	3,45	36,2	1,53 10 <sup>-3</sup>	0,471	2832,2
	8,82	29,6	3,52 10 <sup>-4</sup>	0,461	14203,3
	97,47	29,6	5,55 10 <sup>-5</sup>	0,480	93924,3
SX8 DP=1,2 DS=1,03 CMC = 1,96 mmol.l <sup>-1</sup>	1,04	45,1	1,64	0,442	1,88
	CMC 1,96	43,8	0,221	0,554	18,3
	2,51	39,5	3,95 10 <sup>-2</sup>	0,502	1064,4
	9,60	26,9	8,10 10 <sup>-3</sup>	0,400	569,5
	87,54	29,6	5,86 10 <sup>-5</sup>	0,437	80893,5
SX8 DP=1,2 DS=2,91 CMC = 9,46 mmol.l <sup>-1</sup>	CMC 8,03	47,2	0,157	0,446	18,3
	68,79	35,2	8,74 10 <sup>-6</sup>	0,324	350506,7
X10 DP=1,1 CMC = 0,696 mmol.l <sup>-1</sup>	0,16	41,3	<b>3,79</b>	<b>1,211</b>	<b>2,53</b>
	0,33	36,7	1,12	0,843	6,83
	CMC 0,65	34,3	0,372	0,967	25,1
	0,99	35,9	0,110	0,807	68,1
	3,27	26,1	3,19 10 <sup>-2</sup>	0,734	268,6
	6,54	24,6	1,39 10 <sup>-2</sup>	0,701	610,3
SX10 DP=1,1 DS=1,01 CMC = 0,657 mmol.l <sup>-1</sup>	0,24	41,4	<b>17,4</b>	<b>0,527</b>	<b>0,339</b>
	CMC 0,48	48,5	<b>1,20</b>	<b>1,07</b>	<b>9,77</b>
	0,96	33,8	0,661	0,557	9,48
	4,81	23,5	3,10 10 <sup>-2</sup>	0,356	135,9
SX10 DP=1,1 DS=2,29 CMC = 1,74 mmol.l <sup>-1</sup>	CMC				
	2,49	51,7	1,67	0,119	0,705
	4,98	47,5	<b>0,417</b>	<b>0,774</b>	<b>19,8</b>
	9,96	41,9	<b>0,249</b>	<b>1,065</b>	<b>44,9</b>
X12 DP=1,2 CMC = 0,0498 mmol.l <sup>-1</sup>	CMC				
	0,58	51,0	<b>4,66</b>	<b>1,610</b>	<b>1,90</b>
	1,00	25,6	<b>5,06</b>	<b>1,165</b>	<b>3,61</b>
	1,17	26,4	<b>4,02</b>	<b>1,575</b>	<b>7,07</b>
	2,92	26,2	<b>0,923</b>	<b>1,350</b>	<b>13,1</b>
	5,83	26,4	<b>0,898</b>	<b>1,049</b>	<b>15,6</b>
SX12 DP=1,2 DS=1,03 CMC = 0,149 mmol.l <sup>-1</sup>	CMC				
	0,22	47,5	<b>10,8</b>	<b>0,680</b>	<b>0,400</b>
	0,88	38,6	1,23	0,619	4,33
	4,39	34,6	3,95 10 <sup>-2</sup>	0,553	134,3
SX12 DP=1,2 DS=2,41 CMC = 0,581 mmol.l <sup>-1</sup>	CMC				
	4,35	43,8	0,473	0,338	5,21
	8,70	35,0	0,144	0,283	27,8

Tableau 19 : Valeurs des paramètres de Rosen et Hua des polyxylosides d'alkyle et *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle à pH neutre à 25°C

Produits	Concentration (mol.m <sup>-3</sup> )	$\gamma_{\text{mésos-équilibre}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )	t* (s)	n	V <sub>max</sub> (mN.m. <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
C <sub>12</sub> EO <sub>4</sub> Na <sup>35)</sup>	0,194	46,7	1,86	0,84	11,9
	0,30	43,4	1,04	0,84	23,9
	0,37	40,9	0,75	0,83	35,5
	0,5	35,5	0,36	0,94	97,9
	0,74	36,3	0,15	0,93	227,5
	1,49	34,2	0,036	0,83	894,6
C <sub>10</sub> EO <sub>6</sub> <sup>76)</sup>	0,24 à 20°C	29,23	0,39	0,74	3,15
C <sub>11</sub> EO <sub>7</sub>	0,21	28,71	0,52	0,78	4,47
C <sub>13</sub> EO <sub>8</sub>	0,18	38,43	0,93	0,84	6,71
C <sub>12</sub> EO <sub>5</sub> <sup>78)</sup>	1,00 à 26°C	29,0	373 10 <sup>-3</sup>	0,965	27,8
C <sub>12</sub> EO <sub>7</sub>		33,0	83,0 10 <sup>-3</sup>	0,690	81,1
C <sub>12</sub> EO <sub>11</sub>		37,5	58,1 10 <sup>-3</sup>	0,794	118
C <sub>12</sub> EO <sub>15</sub>		41,0	17,0 10 <sup>-3</sup>	0,608	273
C <sub>12</sub> EO <sub>22</sub>		44,5	6,27 10 <sup>-3</sup>	0,473	519
C <sub>12</sub> EO <sub>31</sub>		46,7	5,70 10 <sup>-3</sup>	0,590	655
C <sub>12</sub> EO <sub>43</sub>		49,5	4,76 10 <sup>-3</sup>	0,649	767
C <sub>12</sub> EO <sub>53</sub>		48,5	4,07 10 <sup>-3</sup>	0,533	770

Valeurs obtenues pour des temps > 1s

Tableau 20 : Valeurs des paramètres de Rosen et Hua de dérivés éthoxylés à 25°C

Comme pour l'étude des coefficients de diffusion et d'adsorption, nous allons tout d'abord évaluer l'influence de la concentration puis celle de l'allongement de la chaîne alkyle sur les produits de départ et enfin comprendre l'effet du greffage sur ces paramètres.

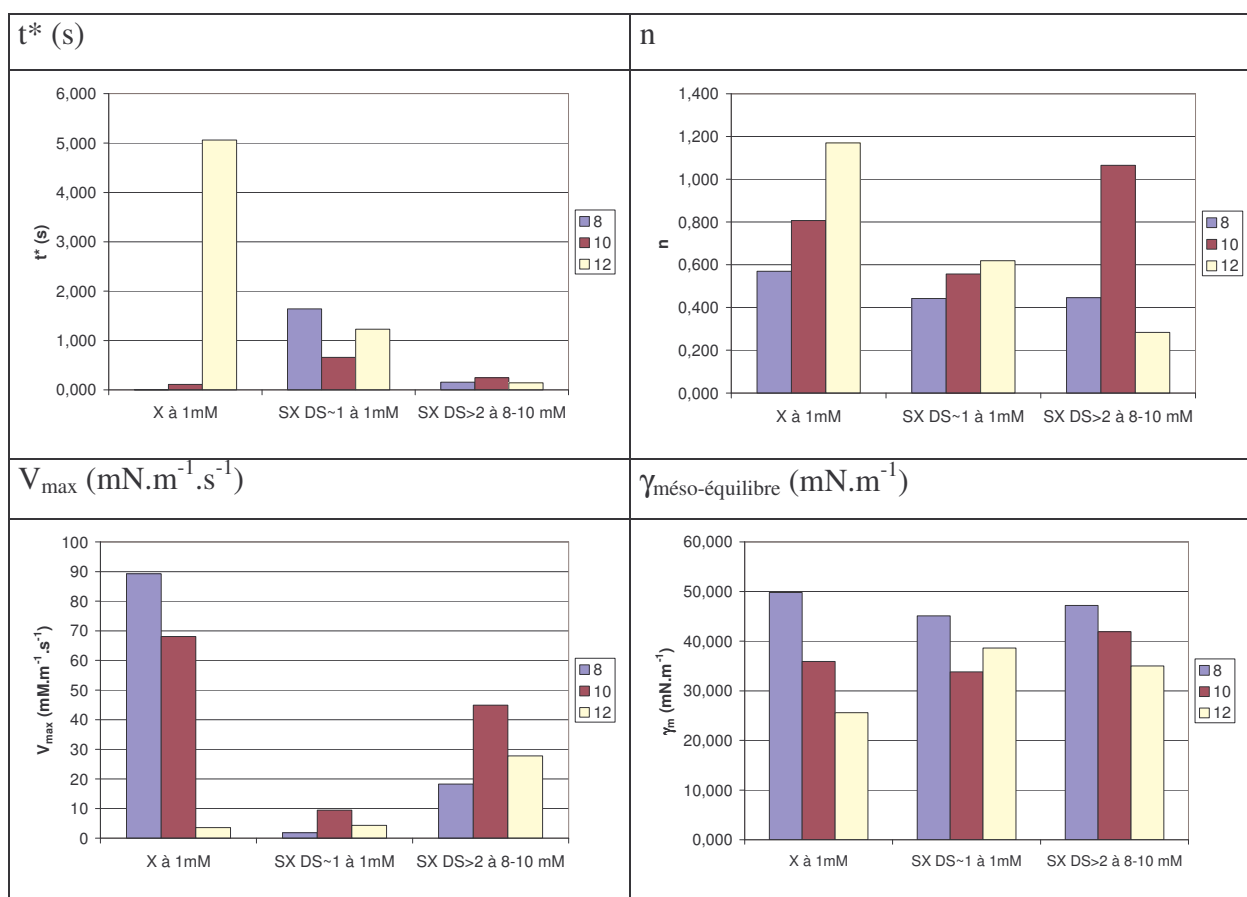
### Influence de la concentration

L'augmentation de la concentration induit une diminution du t\*. Par contre, elle ne semble pas suivre de règle particulière sur le paramètre n. Néanmoins, sur les produits de la série octyle, nous remarquons que ce paramètre diminue jusqu'à atteindre un palier. Cette augmentation de la concentration entraîne une augmentation de la vitesse de décroissance de la tension de surface dynamique ; et les tensioactifs deviennent plus performants. Cette observation se vérifie aussi sur un dodécyl sulfate éthoxylé<sup>35)</sup> (Tableau 20).

La valeur de n est corrélée à la différence entre l'énergie d'adsorption et de désorption des molécules à l'interface. Ainsi, sa diminution et sa stabilisation avec la concentration montre qu'un équilibre entre les énergies d'adsorption et de désorption des tensioactifs à l'interface est atteint. Ainsi, seuls les produits de la série octyle semblent avoir atteint cet équilibre.<sup>33)</sup>

### Influence de la chaîne alkyle

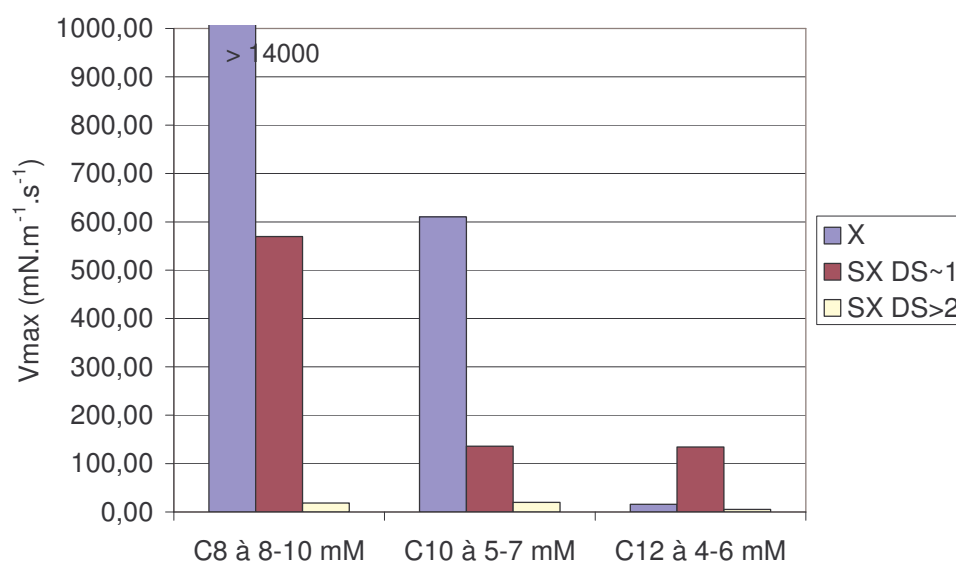
Les valeurs de la littérature montrent que l'augmentation de la chaîne alkyle et du nombre d'unités oxydes d'éthylène sur les alcools éthoxylés<sup>76)</sup> induit une augmentation du  $t^*$  et du  $n$  ainsi que du  $V_{\max}$ . Sur les APX à 1mM (Graphiques 26), nous observons la même tendance sur  $n$  et  $t^*$  avec l'augmentation de la chaîne alkyle mais la vitesse  $V_{\max}$  associée diminue et les tensioactifs sont moins efficaces. Sur les SAPX DS~1 et DS>2, les produits en série décyle possèdent les  $V_{\max}$  les plus élevés et font de cette série les tensioactifs les plus performants.



Graphiques 26 : Paramètres de Rosen et Hua des produits à 1 mM, 25°C, pH neutre

### Influence du degré de substitution

Le greffage d'unités succiniques (DS~1) entraîne une diminution forte de la vitesse de décroissance de la tension de surface dynamique sur les chaîne alkyle : octyle et décyle (Graphique 27). Par contre, les SX12 DS~1 gagnent en efficacité à cause de l'augmentation de la solubilité des produits de départ. D'autre part, à même concentration, le passage d'un DS~1 à un DS>2 entraîne une diminution de l'efficacité du tensioactif. Nous constatons que pour conserver une efficacité constante sur une série de même chaîne alkyle, il faut augmenter la concentration. Ces tensioactifs sont moins performants que les alcools éthoxylés qui voient leur efficacité augmenter avec l'augmentation du nombre d'unités oxydes d'éthylène. Cependant, ces produits sont non ioniques et possèdent des pouvoirs moussants moins intéressants qui contrebalancent cet effet.<sup>78)</sup>



Graphique 27 : Influence du DS sur la vitesse maximale d'abaissement de la tension de surface dynamique de nos produits à 25°C

En conclusion, l'étude de la tension de surface dynamique a donné de nombreuses informations concernant les tendances générales qu'apporte la modification chimique et nous pouvons reprendre le tableau résumé présenté par Rosen et Hua<sup>35)</sup> en le complétant (Tableaux 21 et 22).

Conditions	$\gamma_{\text{mésos-équilibre}}$	$t^*$	$n$	$\gamma_t - \gamma_{\text{mésos-équilibre}}$
Augmenter la longueur de la chaîne alkyle (augmenter le caractère hydrophobe)	Diminue	Augmente, généralement	Augmente	Augmente, généralement
Augmenter la ramification de la chaîne alkyle	Diminue	Diminue	Diminue	Diminue
Diminuer le nombre d'unités oxydes d'éthylène dans les tensioactifs non ioniques	Diminue	Augmente	Augmente	Augmente
Augmenter la force ionique de la solution (pour les tensioactifs ioniques)	Diminue	Augmente	Augmente	Augmente

Tableau 21 : Effet de la structure des tensioactifs et de l'environnement sur les paramètres de Rosen et Hua<sup>35)</sup>

Conditions	$D_{\text{diff}}$	$D_{\text{ads}}$	$V_{\text{max}}$
Augmenter la concentration	Maximum puis diminue	Diminue	Augmente
Augmenter la longueur de la chaîne alkyle	Augmente a)	/	/
Augmenter le DS	Diminue	Diminue	Diminue b)

/ pas de tendance générale observée

a) en excluant les X12 DP=1,2

b) en excluant SX12 DP=1,2 DS=1,03

Tableau 22 : Effet de la structure des APX et SAPX et de l'environnement sur les paramètres dynamiques

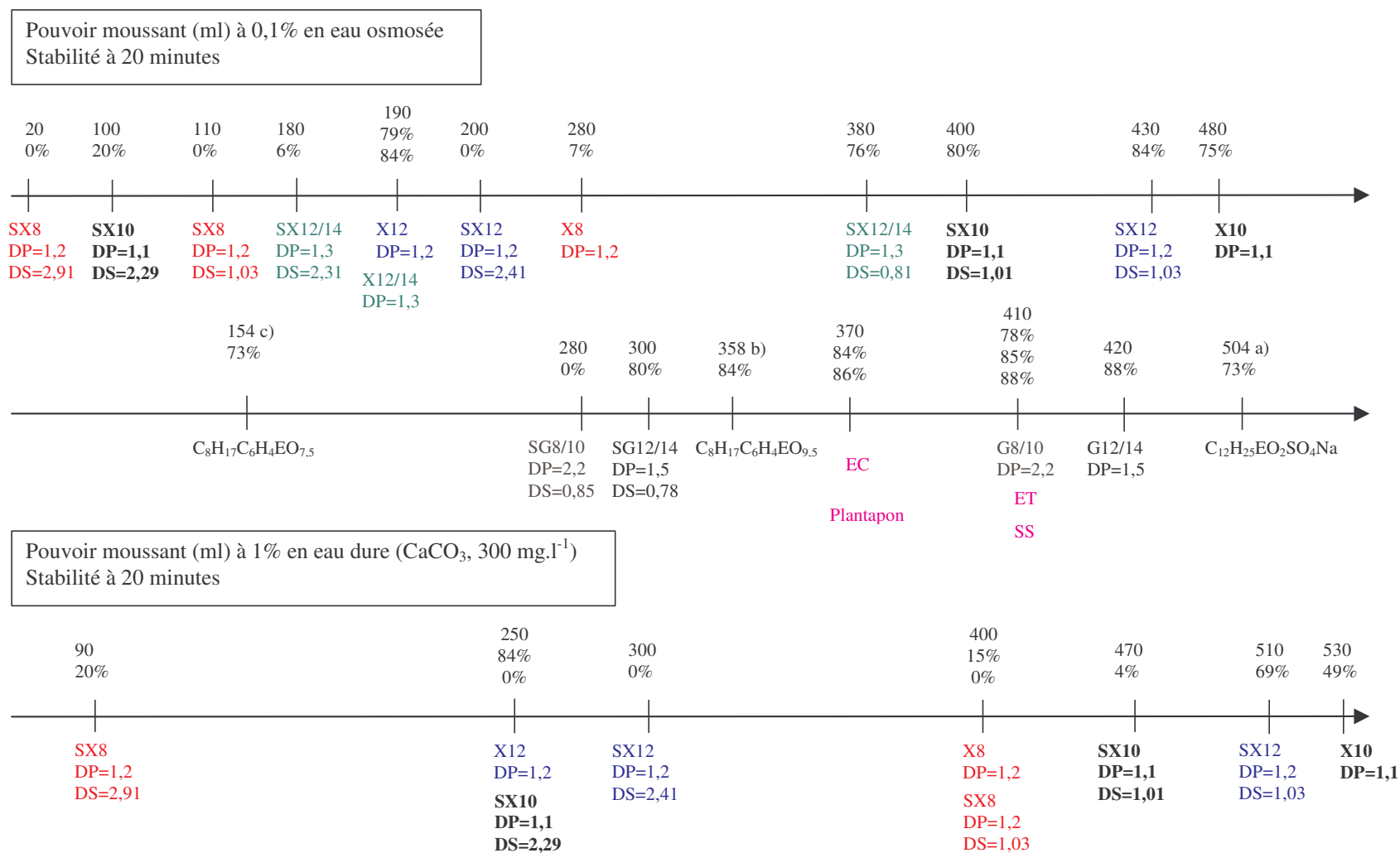
Nous allons maintenant essayer de relier ces données avec des propriétés plus techniques de nos tensioactifs à travers l'étude de leurs pouvoirs moussants et mouillants. La mesure de ces deux pouvoirs permet d'évaluer très rapidement ces nouveaux tensioactifs vis-à-vis d'une application moussante et détergente. Ces données sont des paramètres classiques d'évaluation d'un tensioactif.



## ***II.5. Mesure du pouvoir moussant***

### **II.5.1. Méthode Ross-Miles**

Les pouvoirs moussants des tensioactifs sont mesurés à pH natif sur les polyxylosides d'alkyle et à pH neutre sur les *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle, à une concentration de 0,1% (1 g.l<sup>-1</sup>) en eau osmosée et 1% (10 g.l<sup>-1</sup>) en eau dure (CaCO<sub>3</sub>, 300 mg.l<sup>-1</sup>) (I.4.1.). L'utilisation de l'eau dure en plus de l'eau osmosée se justifie par l'application. En effet, l'utilisation classique d'une formulation moussante se fait avec l'eau de ville présentant souvent une teneur en calcaire importante. Les résultats sont présentés sur le Schéma 20. La capacité est le volume initial formé et la stabilité correspond au rapport entre le volume initial et le volume résiduel de mousse à l'issue de 20 minutes.



a) Référence<sup>10)</sup>, 0,25%, 60°C, stabilité à 5 min ; b) Triton X 100, Dow, 0,1%, 25°C, stabilité à 5 min ; c) Triton X 114, Dow, 0,1%, 25°C, stabilité à 5 min

Schéma 20 : Capacité (ml) et stabilité (%) à 20 minutes des tensioactifs en eau osmosée et en eau dure à pH neutre à 50°C

### Comparaison APGlu et APP en eau osmosée

Tout d'abord, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle sur les polyxylosides d'alkyle montre que l'on passe par un maximum pour les produits de la série décyle. Ce comportement avait pu être prédit lors de l'étude de la tension de surface dynamique où ces produits possédaient le meilleur coefficient de diffusion. D'après la littérature, cette tendance est la même sur les APGlu où les polyglucosides de dodécyle DP=1,2 montrent peu de mousse par rapport aux polyglucosides d'octyle ou décyle DP=1,2.<sup>14)</sup> Pourtant, les G12/14 DP=1,5, que nous avons évalués, possèdent un pouvoir moussant supérieur à celui des G8/10 DP=2,2. Leur degré de polymérisation est plus élevé que celui de la littérature et le produit est plus hydrophile. En effet, il est soluble à 50°C. Ainsi, le problème de solubilité n'intervient plus et le pouvoir moussant augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. La comparaison entre les X12/14 DP=1,2 et les G12/14 DP=1,5 montre que les APX possèdent des volumes de mousse moins importants que les APGlu pour des stabilités comparables.

### Influence de l'acide succinique en eau osmosée

Nous avons recherché quel pouvait être l'influence de l'acide succinique résiduel contenu dans certains produits sur le pouvoir moussant. Pour cela, des mélanges X8 DP=1,2 et anhydride succinique (AnS) identique ont été préparés à 1/1 ou 1/3 équivalent. Le pH est neutralisé par de la soude aqueuse:

- Pour X8 DP=1,2/AnS (1/1) : capacité de 100 ml et stabilité de 0%
- Pour X8 DP=1,2/AnS (1/3) : capacité de 0 ml et stabilité de 0%

Nous constatons, outre l'effet de dilution, que cet acide déstabilise la mousse. Ainsi, sa présence dans les nouveau APX aura un effet néfaste sur leur pouvoir moussant.

### Influence du DS

Le greffage d'unités succiniques (DS~1) permet aux APX d'augmenter leur hydrophilie. Sur les chaînes octyle et décyle, leur volume de mousse et leur stabilité diminuent même si pour les *O*-succinyl polyxylosides de décyle DS~1, elles restent honorables. Par contre, sur les chaînes dodécyle et/ou dodécyle tétradécyle, ce greffage va permettre une meilleure solubilisation du tensioactif et le rendre plus efficace. Par ailleurs, la stabilité des mousses formées n'est pas modifiée. Sur les SAPGlu, quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle, le greffage d'acide succinique induit une diminution des pouvoirs moussants par rapport aux APGlu et même une disparition de la stabilité sur les SG8/10 DP=2,2 DS=0,85.

Le greffage de trop d'unités succiniques ( $DS > 2$ ) va rendre ces tensioactifs trop hydrophiles ce qui va diminuer fortement leur capacité moussante et leur stabilité. De plus, ces produits contiennent de l'acide succinique résiduel (7-13% massique CPG, Chapitre II, I.3.3.1.) qui, comme nous l'avons montré, a un effet déstabilisant sur la mousse.

### **Influence de l'eau**

Les capacités moussantes des SAPX en eau dure sont plus élevées que celles en eau osmosée. Cette différence est essentiellement due à une concentration plus élevée. La stabilité est quant à elle plus faible. En effet, les tensioactifs anioniques sont, en règle générale, très sensibles aux ions calcium. Ces ions peuvent précipiter avec les tensioactifs en diminuant leur concentration ou affecter la stabilisation électrostatique en écrantant les têtes polaires.<sup>37)</sup>

### **Comparaison avec les produits concurrents**

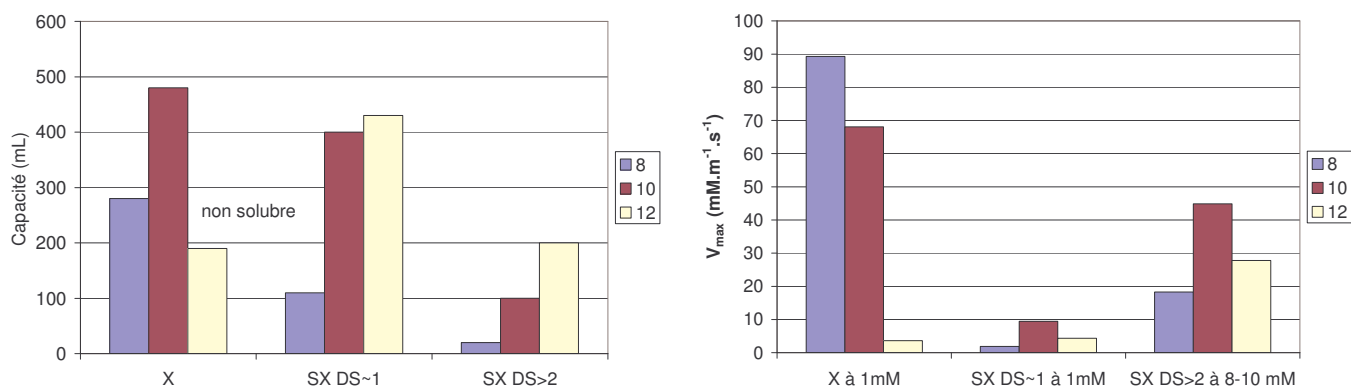
Il ressort de cette étude que les SX12/14 DP=1,3 DS=0,81 sont en mesure de rivaliser avec des produits concurrents tels que les AGE et Plantapon, lesquels présentent des capacités moussantes et des stabilités très bonnes. Le lauryl éther sulfate de sodium reste cependant le meilleur agent moussant et par la même le tensioactif principal dans beaucoup de formules (shampooing, gel douche,...). Néanmoins, la qualité d'un produit moussant ne se limite pas à la mesure du Ross-Miles et d'autres paramètres devront être évalués comme la viscosité ou la synergie avec des tensioactifs anioniques, amphotères et des polymères ioniques. Ce premier test nous permet de justifier notre stratégie de modification chimique et démontre l'intérêt du greffage pour augmenter le pouvoir moussant.

### **II.5.2. Relation pouvoir moussant et vitesse maximale d'abaissement de la tension de surface dynamique**

Tamura *et al.*<sup>78)</sup> ont repris à leur compte les effets Gibbs-Marangoni (I.4.1.) et ont étudié une série de dodécanol polyéthoxylés ( $C_{12}E_n$ ),  $n$  variant de 5 à 53. Ils ont mis en évidence une relation entre les volumes de mousse mesurés par la méthode Ross-Miles et la vitesse maximale d'abaissement de la tension de surface dynamique obtenue par les paramètres de Rosen et Hua ( $V_{max}$ ). Ils ont, en effet, observé que le volume de mousse et  $V_{max}$  diminuent avec l'augmentation de la partie hydrophile.

Concernant nos produits, les concentrations de mesure sont différentes entre la tension de surface dynamique (1 mM pour les APX et SAPX DS~1 et 8-10 mM pour les SAPX

DS~2) et le pouvoir moussant ( $1 \text{ g.l}^{-1}$ ). Néanmoins, nous pouvons essayer de mettre en relation la capacité et  $V_{\text{max}}$  des tensioactifs (Graphiques 28).



Graphiques 28 : Relation capacité et vitesse maximale de décroissance de la tension de surface dynamique

Sur les polyxylosides d'alkyle, nous constatons que l'augmentation de la chaîne alkyle induit une augmentation de la capacité (les X12 étant insolubles) corrélée à une diminution de  $V_{\text{max}}$ . Cette constatation est en désaccord avec l'observation des auteurs précédents<sup>78)</sup> car, ici, ces deux paramètres évoluent à l'opposée avec le changement d'hydrophilie des APX.

Sur les produits greffés, nous observons aucune corrélation possible entre la capacité et  $V_{\text{max}}$ . Ce résultat pourrait s'expliquer par le changement de classe de ces tensioactifs qui sont anioniques et dont les propriétés doivent être modifiées.

En conclusion, l'augmentation de l'hydrophilie par greffage d'acide succinique sur un APX induit une diminution des performances du tensioactif excepté pour les SX12 et SX12/14 DS~1. Par contre, l'augmentation de l'hydrophobie par allongement de la chaîne alkyle de 8 à 10 atomes de carbone entraîne une augmentation des volumes de mousse ; au delà le pouvoir moussant diminue.

## II.6. Mesure du pouvoir mouillant

### II.6.1. Méthode Drave

La mesure du pouvoir mouillant a été réalisée sur les mêmes produits que précédemment et est exprimée en seconde (I.4.2.) (Tableaux 23).

n <sub>c</sub>	8	10	12	12,6 (12-14)
APX	56	<b>21</b>	50	154
SAPX DS~1	402	48	<b>32</b>	53
SAPX DS>2	> 1h	519	208	<b>187</b>
APGlu	150		/	63
SAPGlu DS~1	265		/	181

Produits	Temps (s)	Produits	Temps (s)
Plantapon LGC Sorb	144	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> EO <sub>2</sub> OH <sup>10)</sup>	5
AGE ET	91	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> EO <sub>3</sub> OH <sup>10)</sup>	22
AGE EC	126	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> EO <sub>2</sub> OH <sup>10)</sup>	10
AGE SS	80	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> EO <sub>3</sub> OH <sup>10)</sup>	4
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na <sup>10)</sup>	7,5	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> EO <sub>4</sub> OH <sup>10)</sup>	5
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> EO <sub>9,5</sub> *	25	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> EO <sub>3</sub> OH <sup>10)</sup>	129
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> EO <sub>7,5</sub> **	25	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> EO <sub>4</sub> OH <sup>10)</sup>	19

\* Triton X 100, Dow, 0,06%, 25°C

\*\* Triton X 114, Dow, 0,04%, 25°C

Tableaux 23 : Pouvoirs mouillants à 0,1% à pH natif ou neutre à 25°C

Le temps de mouillabilité en fonction de l'allongement de la chaîne alkyle passe par un minimum. Ce minimum se décale avec l'augmentation du DS (en gras Tableaux 23). D'autre part, le greffage d'unités succiniques entraîne une augmentation des temps de mouillabilité sur les SX8 et SX10. Par contre, nous observons une diminution de ce temps sur les SX12 DP=1,2 DS=1,03 et SX12/14 DP=1,3 DS=0,81.

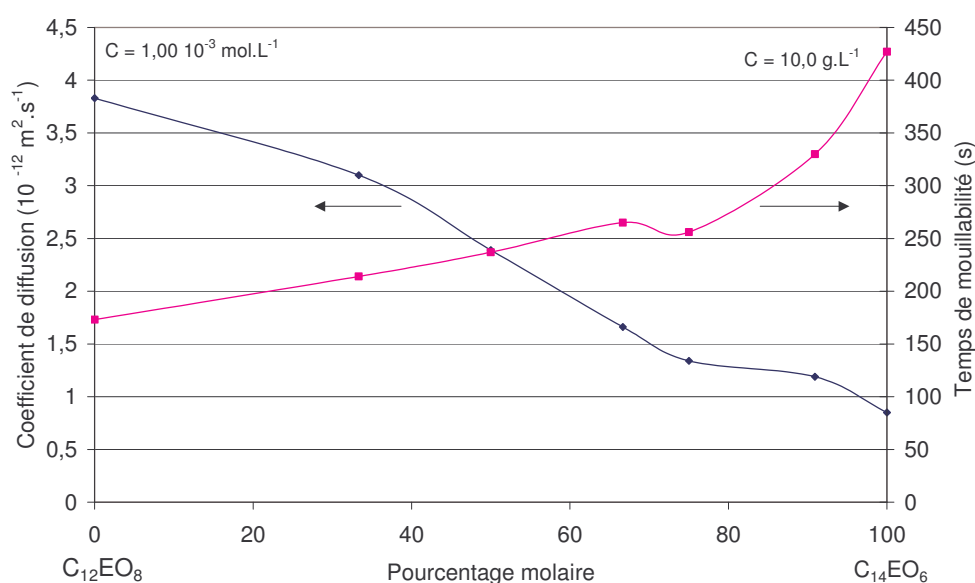
Les G8/10 DP=2,2 ont un temps de mouillabilité plus élevé que celui des X8 DP=1,2 ou X10 DP=1,1 car ils sont plus hydrophiles et migrent donc moins bien. Par contre, nous observons l'inverse sur le G12/14 DP=1,5 par rapport à son homologue xylose car ce mélange est soluble à 50°C. Par ailleurs, le greffage d'unités succiniques entraîne une augmentation de leur temps de mouillabilité et une diminution de leur performance.

Les produits concurrents base APGlu ont tous des temps de mouillabilité supérieurs à ceux des SX12 et SX12/14 DS~1. Néanmoins, ces derniers sont moins performants que le dodécyl sulfate de sodium ou que les alcools éthoxylés.

## II.6.2. Relation pouvoir mouillant et coefficient de diffusion

La mesure de ce temps de mouillabilité peut être corrélée au coefficient de diffusion des molécules car plus les molécules vont migrer rapidement vers l'interface et plus le temps de mouillabilité devrait diminuer.<sup>79)</sup>

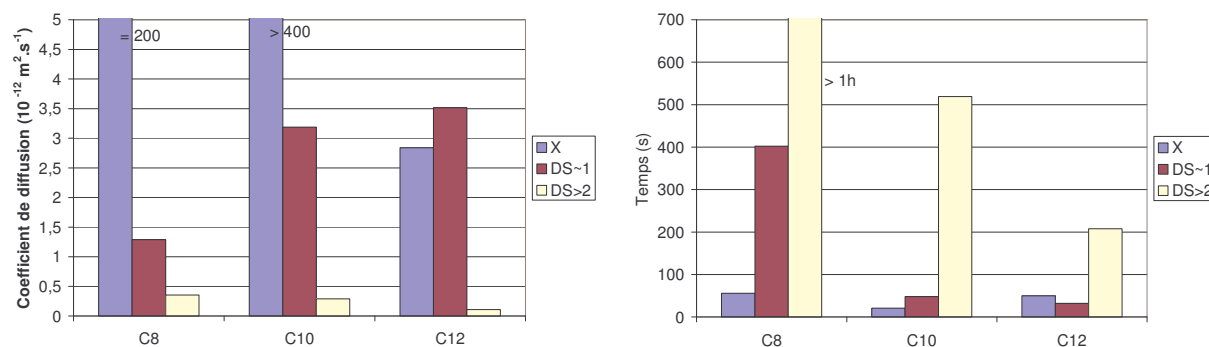
Smith<sup>80)</sup> a repris cette observation et a démontré qu'il était possible de prédire le temps de mouillabilité à partir des coefficients de diffusion sur des mélanges d'alcool éthoxylés. Ces mesures ont été réalisées sur un dodécanol octaéthoxylés ( $C_{12}EO_8$ ) et sur un tétradécanol hexaéthoxylés ( $C_{14}EO_6$ ). Ces résultats sont représentés sur le Graphique 29 ci-dessous. La mesure du coefficient de diffusion a été réalisée grâce à l'évolution de la tension de surface dynamique en fonction du temps et l'utilisation de l'équation [12]. Quant au temps de mouillabilité, il a été évalué sur des cotons de tissus normalisés.



Graphique 29 : Coefficients de diffusion et temps de mouillabilité d'alcools éthoxylés<sup>80)</sup>

L'évolution du temps de mouillabilité en fonction de l'inverse du coefficient de diffusion est linéaire. Ainsi, l'auteur vérifie bien cette proportionnalité inverse et est en mesure de prédire la mouillabilité d'un mélange de ces deux tensioactifs.

Concernant nos produits, même si les concentrations sont différentes (1 mM pour les coefficients de diffusion et 1 g.l<sup>-1</sup> pour les pouvoirs mouillants), nous allons essayer de mettre en relation ces deux paramètres (Graphiques 30).



Graphiques 30 : Valeurs des coefficients de diffusion et des pouvoirs mouillants à pH neutre et à 25°C

Sur les polyxylosides d'alkyle, nous avons pu remarquer que le coefficient de diffusion passait par un maximum avec une chaîne décyle. Ce comportement se vérifie par un minimum de temps de mouillabilité.

Sur les produits de DS~1, nous remarquons que le temps de mouillabilité des SX8 est bien plus grand que ceux des SX10 et SX12 quasiment égaux par ailleurs. Les coefficients de diffusion associés des SX8 sont plus faibles que ceux des SX10 et SX12 égaux entre eux. Nous vérifions donc bien la proportionnalité inverse entre le temps de mouillabilité et le coefficient de diffusion.

Enfin, concernant les produits de DS>2, nous vérifions aussi cette proportionnalité inverse.

Il apparaît donc que l'évolution du coefficient de diffusion est inversement proportionnelle aux temps de mouillabilité sur les polyxylosides d'alkyle et les *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle DS~1 et DS>2 mais aucun coefficient de corrélation n'a pu être calculé.

En conclusion, l'évaluation de nos tensioactifs révèle des propriétés intéressantes de nos nouveaux dérivés succinylés d'APP. Les SX12/14 de DS~1 présentent des pouvoirs moussants comparables aux produits déjà existants dans le commerce et pourront être envisagés dans une application cosmétique. De plus leur temps de mouillabilité faible permet aussi d'envisager une application en détergence. Nous allons poursuivre maintenant l'étude des propriétés physico-chimiques de ces tensioactifs en solution à travers la mesure du potentiel zêta.



## **II.7. Le potentiel zêta**

### **II.7.1. Choix d'un protocole expérimental**

#### **II.7.1.1. Mesure sur des émulsions**

La plupart du temps, les mesures de potentiel zêta sont effectuées sur des émulsions car, bien souvent, les auteurs<sup>81, 82, 83, 84)</sup> cherchent à mettre en relation ce potentiel avec la stabilité des émulsions. Cependant, ce type d'étude nécessite la construction des diagrammes de phase afin de déterminer la zone dans laquelle l'émulsion est la plus stable et est peu sensible à la dilution. C'est pourquoi, nous avons préféré travailler en solution aqueuse sans faire intervenir une étude sur des émulsions.

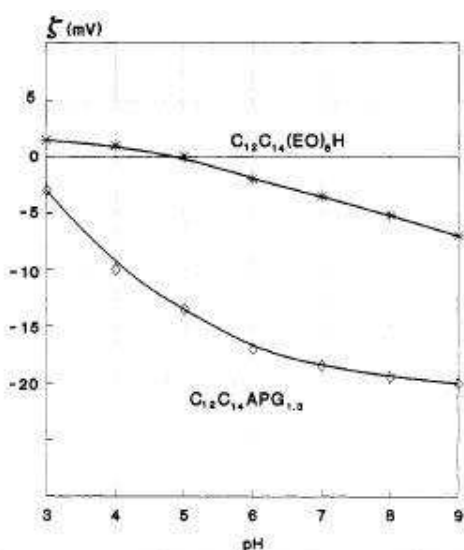
#### **II.7.1.2. Mesure sur des solutions de monomères et de micelles insolubles**

La mesure du potentiel zêta d'un tensioactif seul en solution dépend de sa solubilité que l'on peut appréhender en partie par sa température de Krafft. Pour des produits ayant une température de Krafft supérieure à la température de mesure, la détermination du potentiel zêta en solution correspond finalement à la mesure du potentiel zêta des monomères ou de micelles non solubles dans une phase généralement aqueuse.

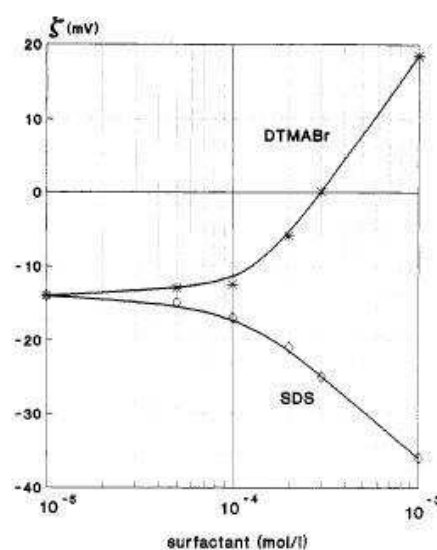
Très peu de travaux traitent de l'étude du potentiel zêta des APGly. Toutefois, en 1991, Balzer<sup>14, 85)</sup> a mesuré le potentiel zêta d'un APGlu dodécyle/tétradécyle DP=1,3 en fonction du pH et l'a comparé à un alcool éthoxylé de même longueur de chaîne alkyle. Ces mesures ont été réalisées en solution micellaire en présence de  $10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> de KCl (Graphique 31). D'après l'auteur, la limite de taille des particules mesuré par le Zetasizer 3 de Malvern est de 5 nm et il devrait être possible de détecter les micelles d'APGlu. Toutefois, l'auteur a réalisé ses mesures dans l'état de coacervation pour former des micelles larges.<sup>85)</sup>

Il a constaté que le potentiel zêta diminuait avec l'augmentation du pH. Pour l'alcool éthoxylé, le potentiel zêta diminue petit à petit avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre un point isoélectrique à pH~5. Par contre, pour l'APGlu, le potentiel zêta est négatif dans toute la zone d'étude de pH (3-9) ce qui est caractéristique d'un tensioactif anionique et expliquerait sa sensibilité vis-à-vis des électrolytes plus importante que celle des alcools éthoxylés. D'autre part, l'ajout d'un tensioactif cationique ou anionique modifie la valeur du potentiel zêta d'une micelle d'APGlu (Graphique 32). Alors que le dodécyl sulfate de sodium (SDS) se contente de diminuer le potentiel, l'ajout d'un tensioactif cationique (dodécyl triméthylammonium de bromure) l'annule et le rend positif. Balzer avance comme hypothèse que la charge négative présente sur les APGlu est due à l'étape de décoloration lors de leur

synthèse. Ainsi, l'eau oxygénée, utilisée pour cette décoloration, oxyde en partie l'alcool primaire des APGlu pour former les acides glucuroniques d'alkyle correspondants.



Graphique 31 : Evolution du potentiel zêta avec le pH d'une solution micellaire de G12/14 DP=1,3 et de  $C_{12/14}E_6$ <sup>85)</sup>



Graphique 32 : Evolution du potentiel zêta du G12/14 DP=1,3 avec l'ajout d'un tensioactif ionique<sup>85)</sup>

Kim *et al.*<sup>86)</sup> se sont intéressés à la mesure du potentiel zêta de nanobulles stabilisées par des APGly. Ils ont aussi constaté que ces tensioactifs avaient un potentiel zêta négatif. Toutefois, ils pensent que cette charge négative est due à la polarisation des hydroxyles de la tête polaire et à l'adsorption d'ions hydroxydes sur la chaîne alkyle. Des mesures de potentiel zêta d'huiles non polaires (xylène, octane, nonane, ...) en fonction du pH ont confirmé ces résultats. Les valeurs de potentiel zêta sont, en effet, négatives. D'autre part, cette valeur ne semble pas influencée par la longueur de la chaîne alkyle.<sup>87, 88)</sup>

Enfin, quelques publications traitent de l'étude du potentiel zêta de particules dispersées par des APGlu. L'objectif de ces travaux, qui vise à disperser ces particules solides afin d'éviter leur réagglomération, a pour finalité le domaine des peintures.<sup>89, 90, 91)</sup>

En conclusion, la mesure du potentiel zêta de nos produits devrait nous permettre de vérifier la nature du greffage et comprendre leur comportement suivant le pH.

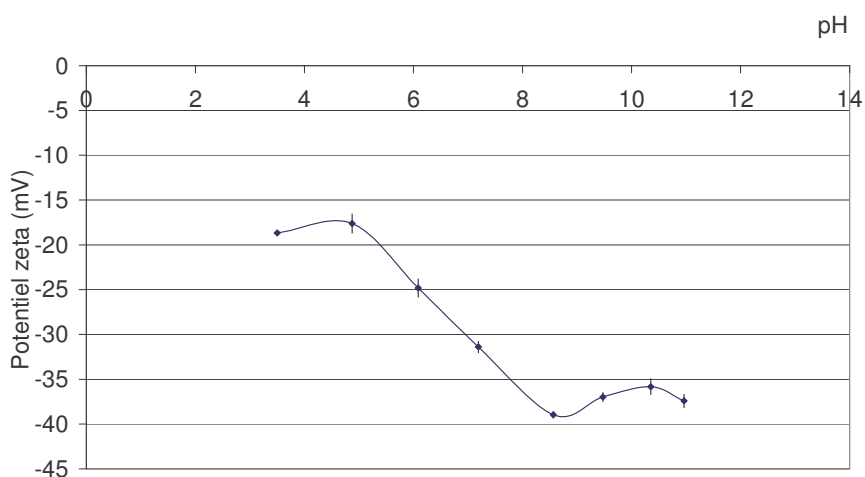
## II.7.2. Mesure du potentiel zêta

Nos mesures ont été réalisées sur un Zetacompact CAD instrumentation. Cet appareil peut mesurer la mobilité électrophorétique d'objets de 0,1  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  et n'est donc pas

capable de mesurer des micelles (~10 nm). Ainsi, les objets que nous observons sont des micelles larges ou des agrégats de micelles. L'utilisation d'une solution de NaCl à 50 mM nous permet d'utiliser la théorie de von Smoluchowski<sup>46)</sup> pour calculer le potentiel zêta à partir de la mobilité électrophorétique (I.5.). D'autre part, nous avons essayé de garder la conductivité constante sur le domaine de pH en jouant sur la dilution des échantillons. En effet, l'ajout de NaOH ou de HCl pour faire varier le pH modifie la conductivité du milieu et de ce fait la valeur du potentiel zêta. Il est donc indispensable de la conserver constante.

### II.7.2.1. Etude préliminaire sur les polyxylosides d'octyle

Avant toute chose, nous avons étudié les valeurs du potentiel zêta des polyxylosides d'alkyle en fonction du pH. Cette mesure a été réalisée dans un premier temps sur les X8 DP=1,2 (Graphique 33).

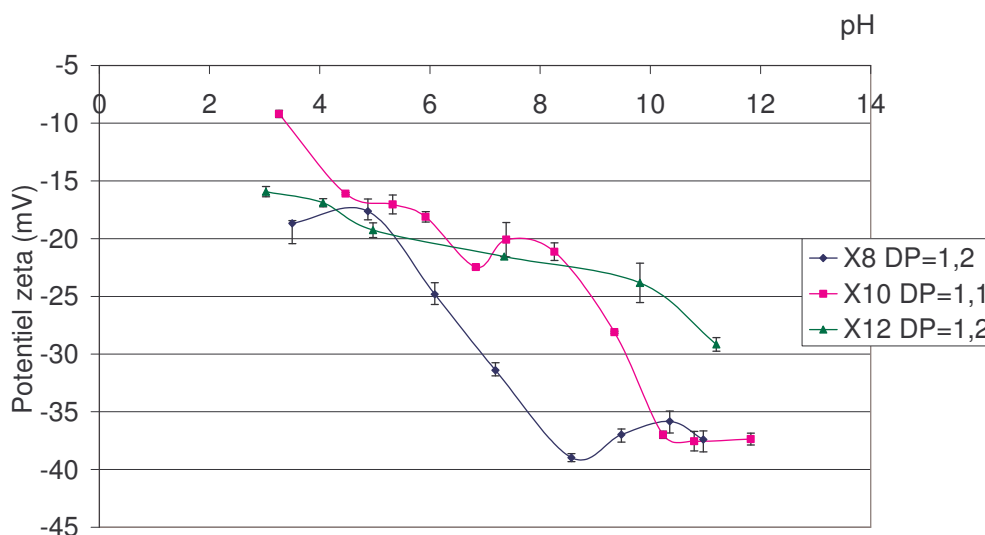


Graphique 33 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH en solution NaCl 50 mM, avec une conductivité comprise entre 4,5 et 5,0 mS.cm<sup>-1</sup> à 25°C pour les X8 DP=1,2

Tout d'abord, le potentiel zêta des X8 DP=1,2 est négatif (-17 à -40 mV) sur toute la zone d'étude (pH 3 - 11). La polarisation des têtes polaires sous l'effet du champ électrique et l'adsorption d'ions hydroxydes sur la chaîne alkyle expliquent cette charge négative qui ne peut pas provenir du traitement de décoloration comme l'a suggéré Balzer<sup>14, 85)</sup> car le produit n'en a pas subi. Il nous est alors impossible de déterminer le point isoélectrique. Par contre, nous observons un saut de potentiel entre pH 4,9 et pH 8,6.

### II.7.2.2. Influence de la chaîne alkyle

Comme pour les polyxylosides d'octyle, le potentiel zêta des X10 DP=1,1 et X12 DP=1,2 est négatif sur toute la zone de d'étude (Graphique 34) et varie de -10 à -40 mV.



Graphique 34 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH en solution NaCl 50 mM, avec une conductivité comprise entre 4,5 et 5,0 mS.cm<sup>-1</sup> à 25°C sur les APX

Nous pouvons noter que la courbe des X12 DP=1,2 semble n'avoir pas terminé sa décroissance même à pH 11,2. Sur les trois APX, nous observons un saut du potentiel zêta. Ce saut se décale avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle et pour un potentiel zêta de -28,5 mV, le pH est de 6,8 pour les X8 DP=1,2, 9,5 pour les X10 DP=1,1 et 11,2 pour les X12 DP=1,2. Ce décalage vers les pH basiques du saut de potentiel zêta avec l'allongement de la chaîne alkyle pourrait être dû à une diminution de la polarisabilité des hydroxyles. En effet, Shah *et al.*<sup>70)</sup> ont remarqué que les pKa des acides gras augmentaient avec l'allongement de la chaîne alkyle (Schéma 21). D'après les auteurs, cette augmentation serait liée à un renforcement des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles et des liaisons hydrogènes entre les têtes polaires. Le proton acide serait alors moins labile. Ainsi, la polarisabilité des hydroxyles de la tête xylose sous l'effet d'un champ diminuerait avec l'allongement de la chaîne alkyle.

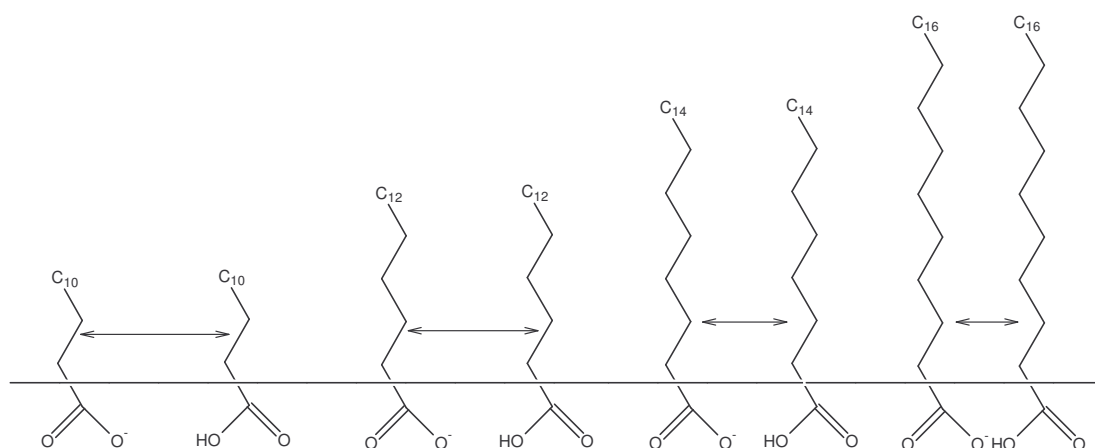
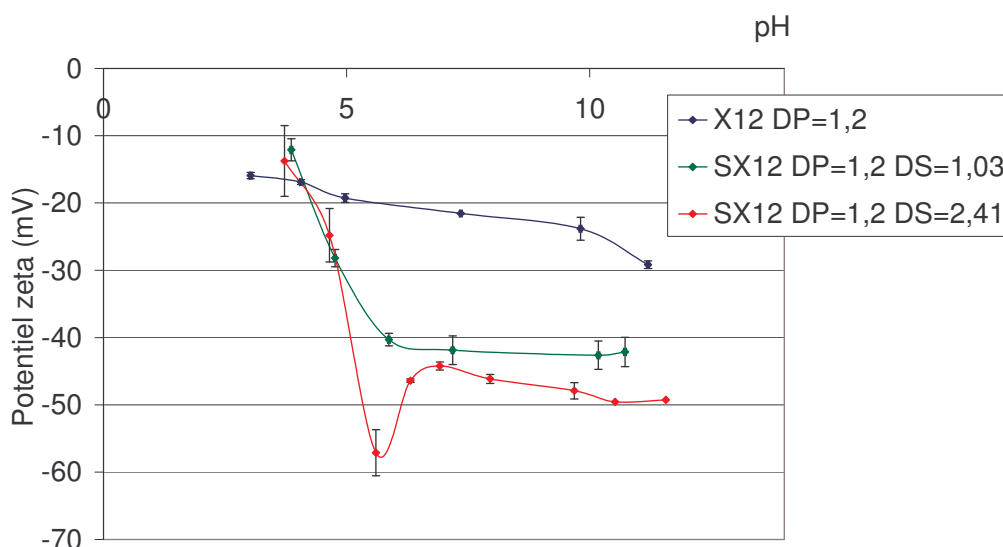


Schéma 21 : Illustration schématique de l'effet de l'allongement de la chaîne alkyle sur les pKa des acides gras<sup>70)</sup>

### II.7.2.3. Influence du greffage d'unités succiniques

Tout comme nous pouvions nous y attendre, le greffage d'unités succiniques entraîne une diminution du potentiel zêta et ceci d'autant plus forte que l'on passe d'un DS~1 à un DS>2 (Graphique 35). Toutefois, les résultats à pH basique fort sont à considérer avec précaution car l'ester peut se saponifier dans ces conditions.



Graphique 35 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH en solution NaCl 50 mM, avec une conductivité comprise entre 4,5 et 5,0 mS.cm<sup>-1</sup> à 25°C sur les produits de la série dodécyle

Nous observons aussi un saut de potentiel zêta mais pour une gamme de pH (pH 4–6) plus basse que pour les X12 DP=1,2. A -28,5 mV, ce pH est de l'ordre de 5,5 pour les SX12

DP=1,2 alors qu'il était de 11,2 pour les X12 DP=1,2. Cette diminution du pH s'explique par la présence des carboxylates qui se polarisent beaucoup plus facilement que les alcoolates. Ainsi, le potentiel zêta atteint son minimum plus rapidement dès pH 6 pour les SX12 DP=1,2 DS=1,03 ( $pK_a = 5,81$ ) et DS=2,31 ( $pK_a = 5,47$ ) alors qu'il faut un pH supérieur à 12 pour les X12 DP=1,2.

En conclusion, l'étude du potentiel zêta montre que les APX en solution possèdent un potentiel zêta négatif en raison de la polarisation des hydroxyles de la tête xylose. Ce potentiel zêta fortement dépendant du pH, diminue de façon importante après greffage d'unités succiniques ce qui est en accord avec le caractère anionique de ces nouveaux tensioactifs.

## Conclusion

L'estérification des APP par l'acide succinique permet de passer de tensioactifs non ioniques à un mélange de tensioactifs non ioniques/anioniques ou de tensioactifs anioniques. Les diagrammes 1 à 6 résument succinctement l'avantage qu'apporte cette modification chimique sur les propriétés physico-chimiques de nos tensioactifs (solubilité, température de Krafft, CMC, tension de surface statique,  $pC_{20}$ , abaissement de la tension de surface dynamique, volume de mousse, stabilité de la mousse et pouvoir mouillant). Ces diagrammes sont construits sur une évaluation comparative grossière par rapport aux APGly (noté 0). La notation d'un tensioactif varie entre -2 et 2 et correspond à :

- -2 forte diminution du paramètre
- -1 diminution du paramètre
- 0 aucune modification
- 1 augmentation du paramètre
- 2 forte augmentation du paramètre

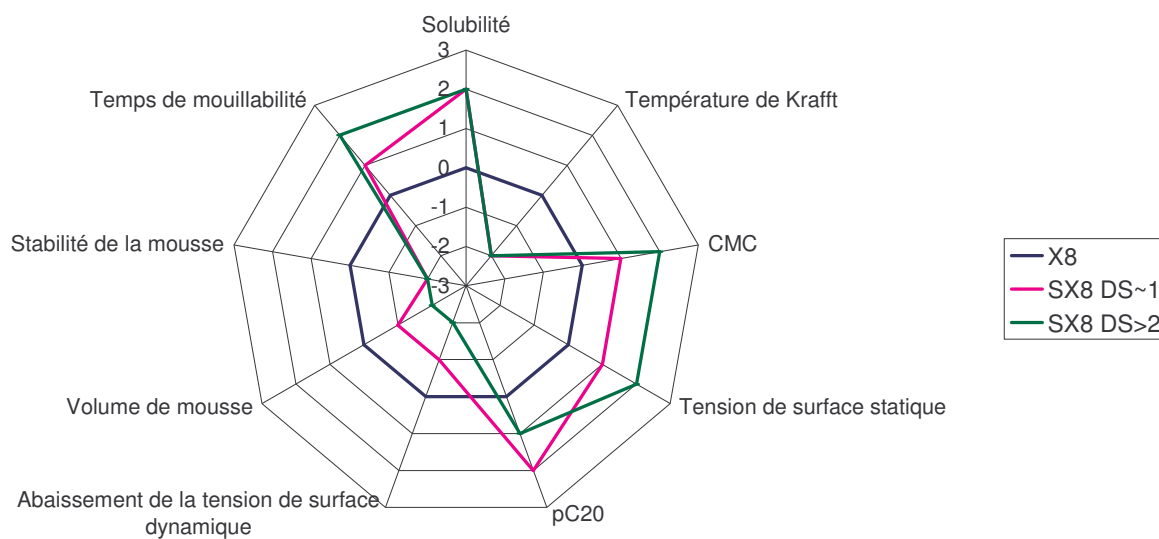


Diagramme 1 : Série octyle

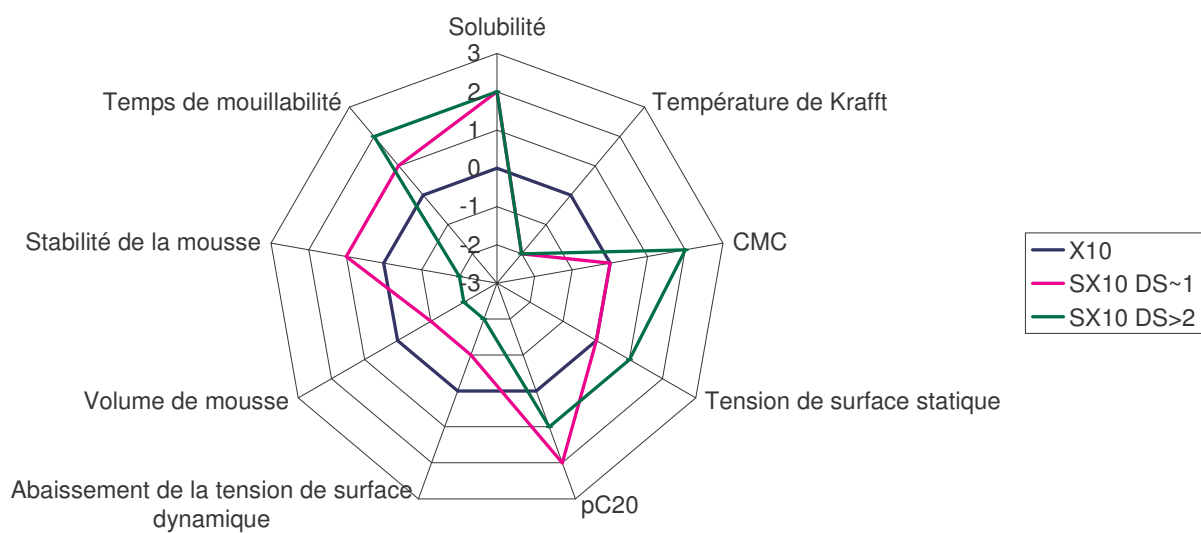


Diagramme 2 : Série décyle

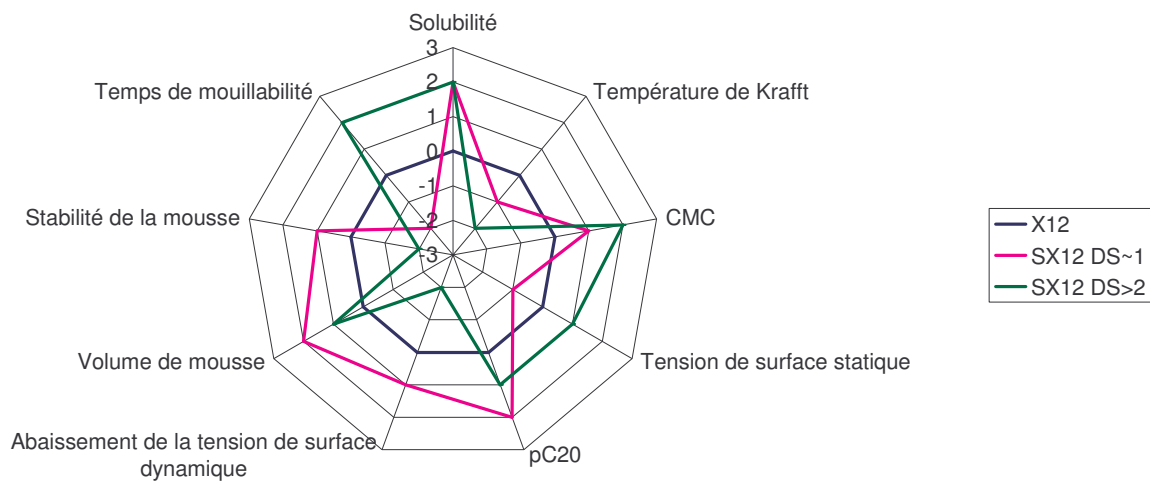


Diagramme 3 : Série dodécyle

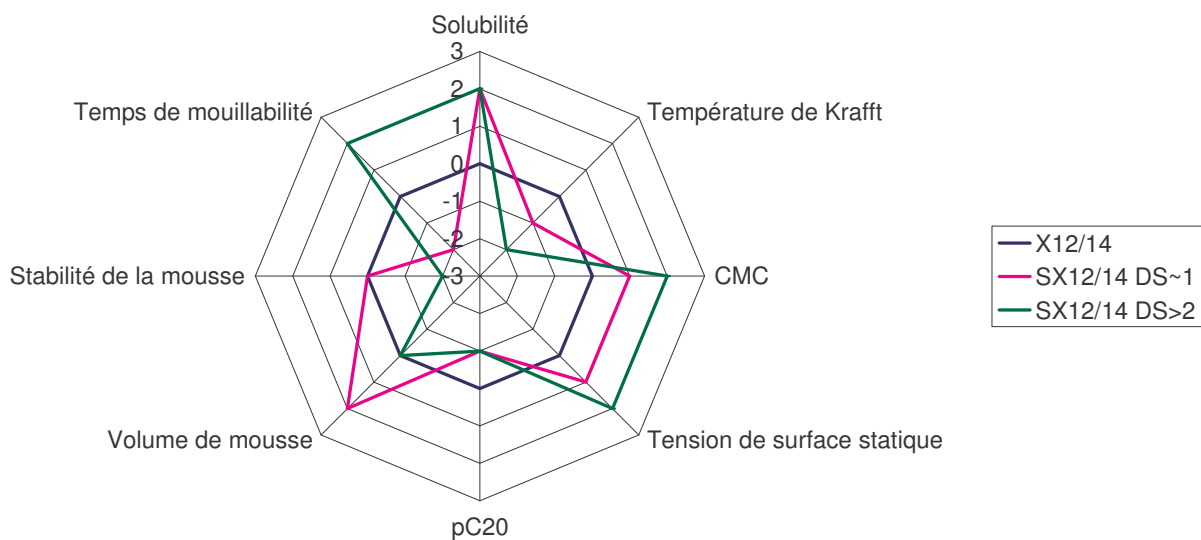


Diagramme 4 : Série dodécyle/tétradécyle



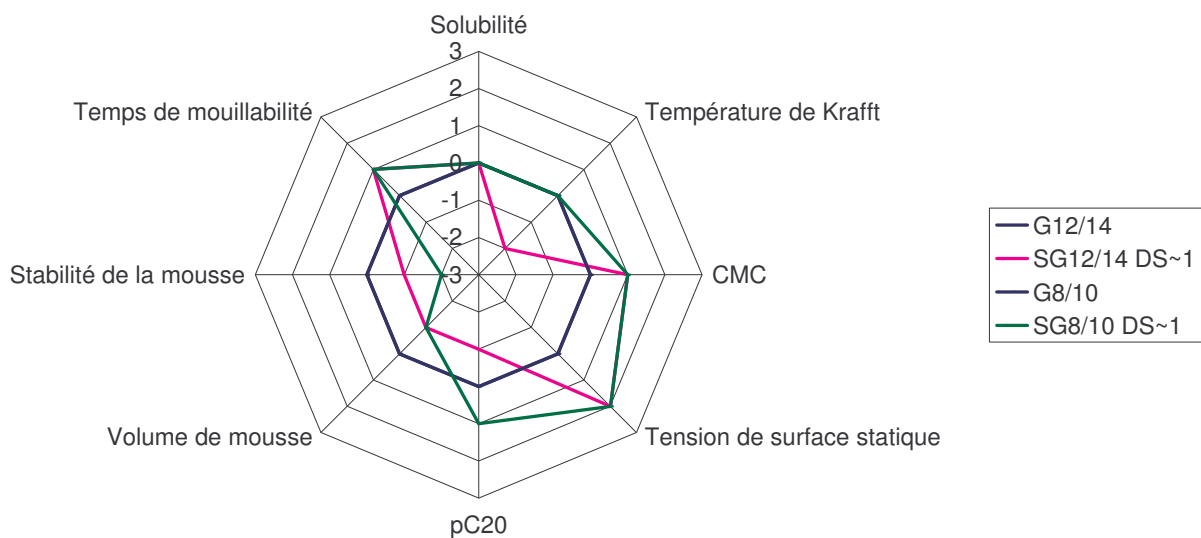


Diagramme 5 : Série octyle/décyle et dodécyle/tétradécyle

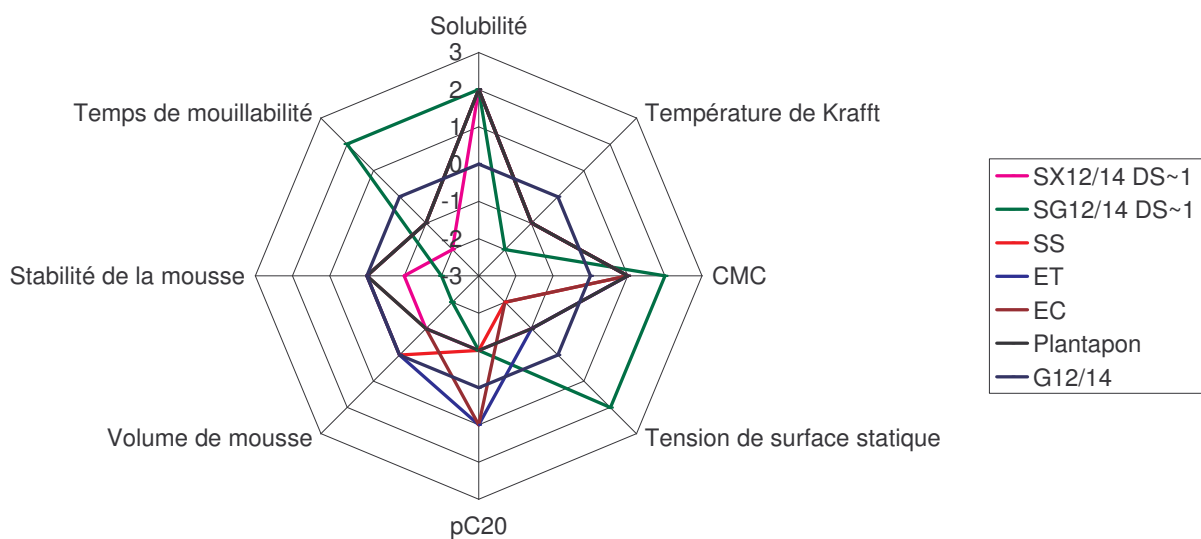


Diagramme 6 : Série dodécyle/tétradécyle

Le premier avantage qu'apporte cette modification chimique est l'augmentation de la solubilité et la diminution de la température de Krafft des APGly permettant ainsi d'envisager une utilisation directe en cosmétique. Toutefois, nous constatons que ce greffage entraîne une augmentation de la CMC et de la tension de surface et ceci d'autant plus importante lorsque l'on passe d'un DS~1 à un DS>2. Les SAPGly sont alors moins performants que les APGly. Néanmoins, la CMC est peu importante en cosmétique car les domaines de concentration sont très supérieurs à celle-ci. On recherche plutôt à utiliser des chaînes alkyles longues qui présentent des propriétés organoleptiques, de protection du cheveu et qui sont moins onéreuses.<sup>92)</sup> La pC20 quant à elle ne suit pas de réelle tendance. Par contre, l'étude de la tension de surface dynamique montre que ces nouveaux SAPX sont aussi moins efficaces que les APX sauf pour les produits de la série dodécyle de DS~1. Cette constatation s'observe aussi à travers l'étude des propriétés moussantes et mouillantes où seuls les SX12 et SX12/14 DS~1 sont plus performants que les APX de départ. Ceci ne se vérifie plus sur les dérivés SAPGlu où la modification chimique n'apporte aucun avantage. Par rapport aux dérivés d'APGlu déjà présents sur le marché, les SX12/14 DS~1 se présentent comme des concurrents potentiels et pourront être utilisés dans des applications moussantes.

Finalement, nous sommes parvenus à contrôler la partie hydrophile des APGly avec le degré de substitution et ainsi augmenter les domaines d'application de ces tensioactifs. Néanmoins, le greffage d'unités succiniques n'est intéressant que sur des APX possédant une chaîne alkyle de longueur au moins égale à douze atomes de carbone. De plus ce greffage doit être faible DS~1 pour pouvoir apporter des propriétés physico-chimique intéressantes.

Nous allons à présent aborder la dernière étape de notre étude qui vise à vérifier si cette modification chimique ne modifie pas l'innocuité des APX vis-à-vis de l'homme et de l'environnement.

## Partie expérimentale

### Produits et réactifs commerciaux

L'eau utilisée pour l'étude en solution est de l'eau osmosée et l'eau utilisée pour l'étude du potentiel zêta est de l'eau ultra pure MilliQ.

Tous les réactifs sont des produits commerciaux utilisés sans purification préalable :

- La soude à 0,01N, 0,1N, 1N et 10N, Prolabo
- Les acides sulfurique et chlorhydrique à 0,1N et 1 N, Prolabo
- Plantapon LGC Sorb, Cognis, CE61870004
- Eucarol AGE-SS, Cesalpinia Chemicals, V004643-011100
- Eucarol AGE-ET, Cesalpinia Chemicals, V005196-011100
- Eucarol AGE-EC, Cesalpinia Chemicals, V005195-011100

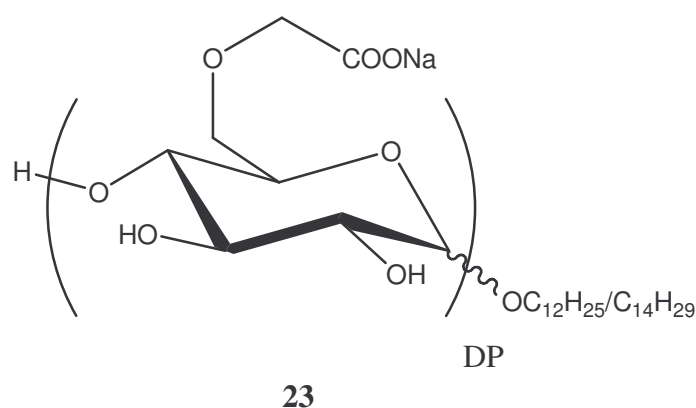
### Caractéristiques des produits concurrents

#### Analyses CPG

Le protocole de silylation est le même que celui décrit précédemment (Chapitre II, Partie expérimentale) avec un séchage préalable des produits présents en solution aqueuse. Le produit est injecté tel quel en CPG.

#### Autres caractéristiques

**Plantapon LGC Sorb** : *O*-éthyl carboxylate polyglucosides de dodécyle/tétradécyle de sodium

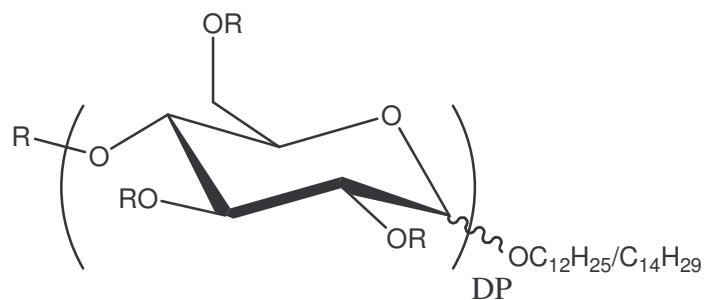


#### Spectrométrie de masse mode positif

Masse	371	399	533	719
Formules brutes	$C_{18}H_{36}O_6Na^+$	$C_{20}H_{40}O_6Na^+$	$C_{24}H_{46}O_{11}Na^+$	$C_{36}H_{72}O_{12}Na^+$
Produits possibles	$[DP1 (C12)+Na^+]$	$[DP1 (C14)+Na^+]$	$[DP2 (C12)+Na^+]$	$[2*DP1 (C12)+Na^+]$

## Spectrométrie de masse mode négatif

Masse	405	433
Formules brutes	$C_{20}H_{38}O_8-H^+$	$C_{22}H_{42}O_8-H^+$
Produits possibles	[Mono (C12)-H <sup>+</sup> ]	[Mono (C14)-H <sup>+</sup> ]

**Eucarol AGE SS : O-sulfosuccinyl polyglucosides de dodécyle/tétradécyle de sodium**

R= H ou  $COCH(SO_3Na)CH(OH)COONa$

24

## Spectrométrie de masse mode positif

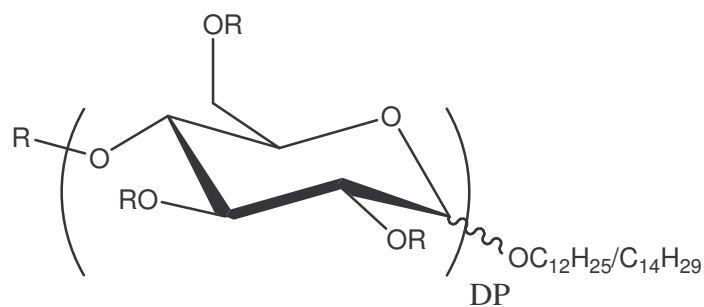
Masse	343	371	399	505
Formules brutes	$C_{16}H_{32}O_6Na^+$	$C_{18}H_{36}O_6Na^+$	$C_{20}H_{40}O_6Na^+$	$C_{22}H_{42}O_{11}Na^+$
Produits possibles	[DP1 (C10)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C14)+Na <sup>+</sup> ]	[DP2 (C10)+Na <sup>+</sup> ]

Masse	533	691	719
Formules brutes	$C_{24}H_{46}O_{11}Na^+$	$C_{34}H_{68}O_{12}Na^+$	$C_{36}H_{72}O_{12}Na^+$
Produits possibles	[DP2 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C10) + DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[2*DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]

Masse	747
Formules brutes	$C_{38}H_{76}O_{12}Na^+$
Produits possibles	[DP1 (C12)+DP1 (C14)+Na <sup>+</sup> ]

## Spectrométrie de masse mode négatif

Masse	499	527	555
Formules brutes	$C_{20}H_{36}O_{12}S-H^+$	$C_{22}H_{40}O_{12}S-H^+$	$C_{24}H_{44}O_{12}S-H^+$
Produits possibles	[Mono (C10)-H <sup>+</sup> ]	[Mono (C12)-H <sup>+</sup> ]	[Mono (C14)-H <sup>+</sup> ]

**Eucarol AGE EC : *O*-citryl polyglucosides de dodécyle/tétradécyle de sodium**

R= H ou  $\text{COCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COONa})\text{CH}_2\text{COONa}$

25

**Spectrométrie de masse mode positif**

Masse	343	371	399	505
Formules brutes	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Na}^+$	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Na}^+$	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{Na}^+$	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_{11}\text{Na}^+$
Produits possibles	[DP1 (C10)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C14)+Na <sup>+</sup> ]	[DP2 (C10)+Na <sup>+</sup> ]

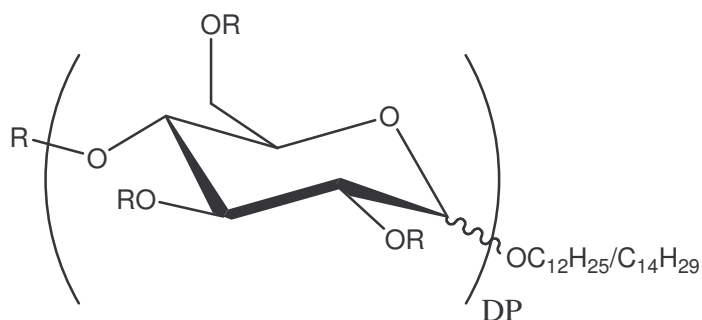
Masse	533	691	719
Formules brutes	$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_{11}\text{Na}^+$	$\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{O}_{12}\text{Na}^+$	$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{Na}^+$
Produits possibles	[DP2 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C10)+DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[2*DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]

Masse	747
Formules brutes	$\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{O}_{12}\text{Na}^+$
Produits possibles	[DP1 (C12)+DP1 (C14)+Na <sup>+</sup> ]

**Spectrométrie de masse mode négatif**

Masse	359	387
Formules brutes	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{-H}^+$	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_7\text{-H}^+$
Produits possibles	[Dodécyl citrate-H <sup>+</sup> ]	[Tétradécyl citrate-H <sup>+</sup> ]

Masse	493	521	549
Formules brutes	$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_{12}\text{-H}^+$	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{12}\text{-H}^+$	$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_{12}\text{-H}^+$
Produits possibles	[Mono (C10)-H <sup>+</sup> ]	[Mono (C12)-H <sup>+</sup> ]	[Mono (C14)-H <sup>+</sup> ]

**Eucarol AGE ET : *O*-tartryl polyglucosides de dodécyle/tétradécyle de sodium**

26

## Spectrométrie de masse mode positif

Masse	343	371	399	533
Formules brutes	$C_{16}H_{32}O_6Na^+$	$C_{18}H_{36}O_6Na^+$	$C_{20}H_{40}O_6Na^+$	$C_{24}H_{46}O_{11}Na^+$
Produits possibles	[DP1 (C10)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C14)+Na <sup>+</sup> ]	[DP2 (C12)+Na <sup>+</sup> ]

Masse	691	719	747
Formules brutes	$C_{34}H_{68}O_{12}Na^+$	$C_{36}H_{72}O_{12}Na^+$	$C_{38}H_{76}O_{12}Na^+$
Produits possibles	[DP1 (C10)+DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[2*DP1 (C12)+Na <sup>+</sup> ]	[DP1 (C12)+DP1 (C14)+Na <sup>+</sup> ]

## Spectrométrie de masse mode négatif

Masse	149	289	317	345
Formules brutes	$C_4H_6O_6-H^+$	$C_{14}H_{26}O_6-H^+$	$C_{16}H_{30}O_6-H^+$	$C_{18}H_{34}O_6-H^+$
Produits possibles	[acide tartrique-H <sup>+</sup> ]	[Décyl tartate-H <sup>+</sup> ]	[Dodécyl tartate-H <sup>+</sup> ]	[Tétradécyl tartate-H <sup>+</sup> ]

Masse	451	479
Formules brutes	$C_{20}H_{36}O_{11}-H^+$	$C_{22}H_{40}O_{11}-H^+$
Produits possibles	[Mono (C10)-H <sup>+</sup> ]	[Mono (C12)-H <sup>+</sup> ]

## Stabilité de nos nouveaux polypentosides d'alkyle

### Formation du sel de sodium des *O*-succinyl polyxylosides de décyle

La solution mère est préparée à partir de 5,5 g de *O*-succinyl polyxylosides de décyle DP=1,1 DS=2,29 solubilisés dans 3,2 ml d'eau. A partir de cette solution, deux solutions filles sont préparées. La première est neutralisée à pH=6,37 avec de la soude à 10N (MS=42%) et la deuxième est neutralisée à pH=9,29 avec de la soude à 10N (MS=26%). Les produits sont analysés par CPG après réaction de silylation s'effectuant en deux étapes : séchage et silylation.

### Cinétiques de saponification

Deux solutions de 500 ml à 1 g.l<sup>-1</sup> de produit et à pH 6,5-7,0 sont préparées. Le pH est ajusté avec de la soude à 0,01 N. Ces solutions sont alors laissées sous agitation à la température voulue (température ambiante et 40°C). A un temps t, 10 ml de chaque solution sont prélevés. Une goutte d'acide sulfurique à 1 N est alors ajoutée afin d'acidifier le milieu pour être injecté en HPLC. La quantité d'acide succinique libérée est alors dosée.

## Etude de la solubilité et de la température de Krafft

La solubilité et la température de Krafft ont été déterminées sur des solutions aqueuses de concentration en matière sèche égale à 10 g.l<sup>-1</sup> à pH natif ou neutre.

La solubilité est observée à 25°C.

La température de Krafft est mesurée par chauffage progressif des solutions ayant séjournées une nuit au réfrigérateur à 10°C. Lorsque ces solutions restaient limpides à 10°C, elles furent laissées quelques minutes dans un congélateur afin de descendre la température au alentour de 0°C. La température de Krafft correspond à la température à laquelle le système devient limpide.

## Mesure de la CMC

Appareillage : tensiomètre KRUSS Processor tensiometer K100 couplé à un dosimètre Metrohm Dosimat 765.

### Mode opératoire :

- Pour chaque produit à analyser, préparer, dans une fiole jaugée, 250 ml d'une solution de concentration environ égale à cinq fois la CMC
- Rincer alors l'ampoule du dosimètre (10 ml) avec 50 ml de cette solution
- Placer l'arrivée de la solution mère dans le tensiomètre
- Allumer le groupe froid dont la température de consigne est de 25°C
- Rincer abondamment la lame de platine et le cristalliseur de mesure avec de l'eau osmosée et passer à la flamme pour détruire toutes traces de graisses et de particules. Eviter tout contact avec la lame de platine pour ne pas abîmer sa surface
- Ajouter environ exactement 50 ml d'eau osmosée dans le cristalliseur de mesure qui constituent la solution de départ et le placer dans la chambre thermostatée du tensiomètre. Ajouter un barreau aimanté
- Positionner la lame de platine
- Renseigner sur le logiciel du tensiomètre :

- La concentration exacte de la solution mère
- Le volume exact d'eau osmosée contenu dans le cristalliseur
- Le volume de la solution mère à ajouter à chaque fois
- Le nombre total d'ajouts en vérifiant que le volume total reste inférieur au volume du cristalliseur
- La vitesse et le temps d'agitation entre chaque mesure
- Faire affleurer la lame de platine avec la surface du liquide du cristalliseur
- Lancer la mesure
- Vérifier que la mesure de la tension de surface initiale est égale à celle de l'eau  $73,0 \pm 1,0 \text{ mN.m}^{-1}$
- Vérifier que la mesure de la tension de surface après le premier ajout est de l'ordre de  $50\text{-}55 \text{ mN.m}^{-1}$ . Si elle est inférieure, diminuer le volume de l'ajout ou préparer une nouvelle solution moins concentrée. Si elle est supérieure, augmenter le volume de l'ajout ou préparer une nouvelle solution plus concentrée
- A l'issue de la mesure, rincer l'ampoule du dosimètre avec 200 ml d'eau osmosée, nettoyer la lame de platine et le cristalliseur

## Mesure de la tension de surface dynamique

Appareillage : Kruss Bubble pressure tensiometer BP 2

### Mode opératoire :

- Préparer une solution de tensioactifs de concentration voulue
- Introduire environ 60 ml de la solution dans un cristalliseur de 100 ml
- Positionner le capillaire
- Détecter la surface du liquide en mode automatique
- Descendre le capillaire dans la solution à une profondeur fixe
- Renseigner sur le logiciel du tensiomètre :
  - La concentration exacte de la solution
  - La tension de surface statique mesurée grâce à la lame de Wilhelmy
  - L'âge de la bulle varie entre 10 ms et 3 s ou 10 ms et 10 s
- Lancer la mesure

Le capillaire hydrophobe subit régulièrement un traitement de silanisation afin de renouveler son hydrophobicité. Cette réaction est réalisée grâce à l'utilisation d'une solution d'octadécyl trichlorosilane à 5% dans une solution de n-heptane.

## Pouvoir moussant

### Définition

Le pouvoir moussant est défini comme la capacité d'un tensioactif à former de la mousse.

### Méthode utilisée

Le pouvoir moussant a été mesuré d'après la norme NF T 73-404, à une concentration massique en tensioactifs de 0,1 % dans l'eau osmosée ou 1 % dans l'eau dure ( $300 \text{ mg.l}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ). Cette technique consiste à faire tomber à un débit constant en 2 minutes, 500 ml



d'une solution de tensioactifs dans une éprouvette graduée de 1000 ml, thermostatée à 50°C et contenant 50 ml de la même solution. La capacité de mousse générée après la fin de l'écoulement est mesurée en volume et sa stabilité est suivie en fonction du temps durant 20 minutes.

## **Pouvoir mouillant**

### **Définition**

Le pouvoir mouillant est défini comme la capacité d'un tensioactif à mouiller un tissu.

### **Méthode utilisée**

Le pouvoir mouillant a été mesuré d'après la norme NF T 73-406 à une concentration massique en tensioactifs de 0,1 % dans l'eau osmosée. Cette technique consiste à immerger un coton de tissu calibré dans la solution de tensioactifs et mesurer le temps au bout duquel le coton de tissu tombe dans la solution

## **Mesure du potentiel zêta**

Appareillage : Zetacompact CAD instrumentation

### **Mode opératoire :**

- Préparer une solution mère de concentration 1mM dans une solution de NaCl à 50 mM
- Remplir la cellule de mesure
- Inspecter la fenêtre de mesure. Si, on observe trop d'objets à l'écran, diluer la solution avec une solution de NaCl à 50 mM. Si au contraire, on observe trop peu d'objets, concentrer la solution
- Garder la conductivité constante entre 4,5 et 5,0 mS.cm<sup>-1</sup>
- Lancer la mesure

### **Calibration :**

Les calibrations sont réalisées avant le lancement d'une série d'analyse :

- Vérifier le positionnement du plan stationnaire
- Etalonner la sonde pHmétrique avec des solutions étalons
- Etalonner la conductivité à l'intérieure de la cellule avec des solutions étalons



## Références bibliographiques

- 1 A. Orecchioni, F. Puisieux, M. Seiller, Galenica 5 agents de surface et émulsions (les systèmes dispersés), **1983**, *Technique et Documentation Lavoisier*, p 153-194
- 2 O. Gorius, Synthèse, analyse et caractérisation de polyglycosides d'alkyle. Application au développement et à l'industrialisation de bases autoémulsifiantes d'origine végétale, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, **2000**
- 3 C. Landréat, Glycosidation des pentoses sans solvant. Application à la synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de co-produits agricoles, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, **1996**
- 4 W. C. Preston, *J. Phys. Chem.* **1948**, 52, 84
- 5 P. G. De Gennes et C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 2294
- 6 X. Auvray, T. Perche, C. Petipas, R. Anthore, M. J. Marti, I. Rico, A. Lattes, *Langmuir*, **1992**, 8, 2671
- 7 A. Chattopadhyay et E. London, *Anal. Biochem.*, **1984**, 139, 408
- 8 F. M. Menger et C. E. Portnoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 4698
- 9 J. W. Gibbs, The collected works of J. W. Gibbs vol. I, *Longmans, Green*, London, **1928**, 119
- 10 M. J. Rosen, Surfactant and interfacial phenomena, *A Wiley, Interscience Pub.* **1978**
- 11 H. B. Klevens, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1953**, 30, 74
- 12 M. J. Schick et P. Becher, Nonionic surfactants, vol. 1, *Surfactant Sciences Series*, Marcel Dekker, **1966**, p 478-515
- 13 J.-N., Bertho, Glycosylations sélectives à partir d'acide uroniques libres. Applications à la synthèse de nouvelles molécules amphiphiles, Thèse de l'Université de Rennes, **1994**
- 14 D. Balzer et H. Lüders, Nonionic surfactants Alkyl Polyglucosides, vol. 91, *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2000**
- 15 P. Mukerjee, *Adv. Coll. Int. Sci.*, **1967**, 1, 241
- 16 A. Ray et G. Némethy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6787
- 17 M. Dahanayake, A. W. Cohen, M. J. Rosen, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 2413
- 18 L. Zhang, P. Somasundaran, C. L. Maltesh, *Langmuir*, **1996**, 12, 2371
- 19 C. L. Mesa, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 323
- 20 K.-H. Kang, H.-U. Kim, K.-H. Lim, *Colloids Surf. A*, **2001**, 189, 113
- 21 F. Krafft et H. Wiglow, *Ber.*, **1895**, 28, 2566
- 22 J. Israelachvili, Intermolecular & Surface Forces, *McGraw-Hill*, **1991**

- 23 C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, **1980**
- 24 B. Estrine, Synthèse de molécules à propriétés tensioactives par transformation de pentoses issus du fractionnement des agro-ressources, Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, **2002**
- 25 [www.kruss.info/newsletter/news0406/microsite/dynamic\\_properties\\_surfactants.pdf](http://www.kruss.info/newsletter/news0406/microsite/dynamic_properties_surfactants.pdf) [septembre 2008]
- 26 A. F. H. Ward et L. Tordai, *J. Chem. Phys.*, **1946**, 14, 453
- 27 J. Eastoe et J. S. Dalton, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 85, 103
- 28 P. Joos et E. Rillaerts, *J. Colloid Interface Sci.*, **1981**, 79, 96
- 29 R. L. Bendure, *J. Colloid Interface Sci.*, **1971**, 35, 238
- 30 P. Joos, J. P. Fang, G. Serrien, *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, 151, 144
- 31 M. J. Rosen et T. Gao, *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, 173, 42
- 32 X. Y. Hua et M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, 124, 652
- 33 T. Gao et M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, 172, 242
- 34 <http://www.pricelesswarehome.org/WoundedMoon/win32/kyplot.html> [janvier 2009]
- 35 X. Y. Hua et M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, 141, 180
- 36 M. J. Rosen, X. Y. Hua, Z. H. Zhyu, *Surfactants in Solution*, vol. 11, **1991**, p 315-327
- 37 L. Ho Tan Tai, *Détergents et produits de soins corporels*, Dunod, **1999**, p 118-125
- 38 J. Ross et G. G. Miles, *Oil and soap*, **1941**, 18, 99
- 39 J. J. Bikerman, *Trans. Faraday Soc.*, **1938**, 34, 634  
[http://www.online-tensiometer.com/produkte/r2000/foam\\_tester\\_r2000.html](http://www.online-tensiometer.com/produkte/r2000/foam_tester_r2000.html) [décembre 2008]  
[http://www.teclis.eu/FR/Mousse\\_aGamme\\_FR.htm?x=1](http://www.teclis.eu/FR/Mousse_aGamme_FR.htm?x=1) [décembre 2008]
- 40 C. Z. Draves et R. G. Clarkson, *Am. Dyestuff Rep.*, **1931**, 20, 201
- 41 Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes, Technical note, MRK654-01, Malvern
- 42 P. C. Hiemez et R. Rajagopalan, *Principles of colloid and surface chemistry*, Third Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, Inc., **1997**, p 1-54
- 43 A. V. Delgado, *Interfacial electrokinetics and electrophoresis*, vol. 106, *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2002**, p151-223
- 44 P. Debye et E. Hückel, *Physik. Z.*, **1924**, 25, 204
- 45 D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **1931**, 133, 106  
D. C. Henry, *Trans. Farad. Soc.*, **1948**, 44, 1021
- 46 M. von Smoluchowski, *Bull. Acad. Sci. Cracovie, Classe Sci. Math. Natur.*, **1903**, 1, 182
- 47 P. H. Wiersema, A. L. Loeb, J. T. G. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.*, **1966**, 22, 78

- 48 R. H. Ottewill et J. N. Shaw, *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, 37, 133
- 49 R. W. O'Brien et L. R. White, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2*, **1978**, 74, 1607
- 50 S. Levine et G. Neale, *J. Colloid Interface Sci.*, **1974**, 47, 520
- 51 J. Lyklema et J. T. G. Overbeek, *J. Colloid Sci.*, **1961**, 16, 501
- 52 R. J. Hunter, *J. Colloid Interface Sci.*, **1966**, 22, 231
- 53 N. Milstein, B. Salka, A. Wadle, PCT Int. WO 99/24538, Henkel Corporation, **1999**
- 54 P. Bernardi, D. Fornara, S. Garlisi, Eur. Patent EP 05140565, Auschem SPA, **1992**
- 55 L. Turchini, D. Fornara, S. Garlisi, A. Albanini, Eur. Patent EP 0258814, Auschem SPA, **1987**
- 56 A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, *Chem. Rev.*, **1971**, 71, 525
- 57 G. M. Crippen et A. K. Ghose, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1987**, 27, 21
- 58 W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chemists*, **1954**, 5, 249
- 59 E. Spiess, D. F. Williams, W. H. Schmitt, Chemistry and technology of the cosmetics and toiletries industry, *Chapman et Hall*, **1992**, p 1-30
- 60 C. Dame, Etude des relations entre la stabilité des mousses de décontamination nucléaire et leurs propriétés physico-chimiques, Thèse de l'Université des Sciences et Techniques d'Aix-Marseille, **2006**
- 61 H. P. Wulff, P. A. Siracusa, P. E. Bator, B. A. Salka, M. W. Counts, R. A. Aleksejczyk, U.S. Patent 5734029, Henkel Corp., **1998**
- 62 N. Chailloux-Lemarie, Synthèse et propriétés amphiphiles des carboxylates de sodium des monoesters d'acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, **2004**  
V. Nardello, N. Chailloux, G. Joly, J.-M. Aubry, *Colloids Surf. A*, **2006**, 288, 86
- 63 V. Dubois, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de nouveaux tensioactifs dérivés de pentose. Etude de mélanges de pentosides et de glucosides d'alkyle. Perspectives de valorisation du son de blé, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Biologie Appliquée à la Nutrition et à l'Alimentation (ENSBANA) Dijon, **1997**
- 64 A. Matero, A. Mattson, M. Svensson, *J. Surf. Det.*, **1998**, 1, 485
- 65 M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, **1976**, 56, 320
- 66 M. J. Schick et F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 1062
- 67 M. T. Garcia, E. Campos, M. Dalmau, I. Robose, J. Sanchez-Leal, *Chemosphere*, **2002**, 49, 279
- 68 S. Matsumura, K. Imai, S. Yoshikawa, K. Kawada, T. Uchibori, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1990**, 67, 996
- 69 K. Theander et R. J. Pugh, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 239, 209

- 70 J. R. Kanicky, A. F. Poniatowski, N. R. Mehta, D. O. Shah, *Langmuir*, **2000**, 16, 172
- 71 D. Fornara, S. Lago, V. Porta, *World Surfactants Congress CESIO*, 5<sup>th</sup>, vol. 1, Firenze (Italie), **2000**, 587
- 72 J. U. Zilles, application note # 215, KRUSS, Calculation of diffusion-coefficients from the maximum bubble pressure experiment for pure n-alkyl- $\beta$ -D-glucosides
- 73 D. Miller, *Tenside Surf. Det.*, **2005**, 42, 204
- 74 M. J. Rosen et X. Y. Hua, *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, 139, 397
- 75 J. Eastoe, J. Dalton, P. Rogueda, D. Sharpe, J. Dong, J. R. P. Webster, *Langmuir*, **1996**, 12, 2706
- 76 H. L. Möhle, *SÖFW Journal*, **2004**, 12, 3
- 77 M. J. Rosen et L. D. Song, *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 179, 261
- 78 T. Tamura, Y. Kaneko, M. Ohyama, *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, 173, 493
- 79 F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **1953**, 57, 98
- 80 D. L. Smith, *J. Surf. Det.*, **2000**, 3, 483
- 81 F. Perrodin, Mesure du potentiel zêta par électrophorèse en veine liquide. Application aux émulsions, Examen probatoire en méthodes physiques d'analyse chimique, **1992**  
F. Perrodin, Contribution à l'étude des émulsions par mesure de potentiel zêta et spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier, Mémoire présenté en vue d'obtenir le diplôme d'ingénieur C. N. A. M., **1993**
- 82 A. Avranas et G. Stalidis, *Chimika Chronika, New Series*, **1991**, 20, 129
- 83 T. Riddick, *American Perfumer and Cosmetics*, **1970**, 85, 31
- 84 P. Depraetere, A. T. Florence, F. Puisieux, M. Seiller, *Int. J. Pharm.*, **1980**, 5, 291  
P. Depraetere, Etude du potentiel zêta des émulsions, Thèse Sciences Pharmaceutiques, Caen, **1980**
- 85 D. Balzer, *Langmuir*, **1993**, 9, 3375
- 86 J.-Y. Kim, M.-G. Song, J.-D. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 223, 285
- 87 K. G. Marinova, R. G. Alargona, N. D. Denkov, O. D. Veleev, D. N. Petsev, I. B. Ivanov, R. P. Borwankar, *Langmuir*, **1996**, 12, 2045
- 88 A. Graciaa, P. Creux, C. Dicharry, J. Lachaise, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **2002**, 23, 301
- 89 M.-G. Song, J.-Y. Kim, J.-D. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 226, 83
- 90 L. Zhang, P. Somasundaran, C. Maltesh, *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 191, 202
- 91 G. A. Smith, A. L. Zulli, M. D. Grieser, M. C. Counts, *Colloids Surf. A*, **1994**, 88, 67
- 92 Les cosmétiques au service de la beauté, *L'Actualité Chimique*, **2008**, 323-324

## CHAPITRE IV

### TOXICITE DES *O*-SUCCINYL POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE





## Chapitre IV :

# Toxicité des *O*-Succinyl PolyGlycosides d'Alkyle

### Introduction

Depuis l'entrée en vigueur au 1<sup>er</sup> juin 2007 de la nouvelle directive européenne REACH (Registration Evaluation and Authorisation of CHemicals) 1907/2006/CE qui remplace la directive 67/548/CE, le nombre de tests physico-chimiques et toxicologiques est fixé suivant le tonnage par an de la substance chimique (Annexes VII à X de la directive). Cette directive prévoit l'installation d'un système d'enregistrement, d'évaluation, d'autorisation et de contrôle des substances chimiques fabriquées ou importées dans l'union européenne. De plus, elle a pour objectif la diminution des tests sur animaux et pousse les industriels à utiliser des méthodes alternatifs *in vitro*<sup>1)</sup> ou des méthodes de modélisation<sup>2)</sup>. Par ailleurs, plusieurs autres directives viennent s'ajouter à celle-ci concernant les produits finis et leur domaine d'application. Ainsi, les directives n°76/768/CEE et ses modifications n°93/35/CEE et n°2003/35/CE concernent les produits cosmétiques et la directive n°648/2004/CE se rapporte aux produits détergents.<sup>3)</sup>

Les PolyGlycosides d'Alkyle (APGly) sont connus pour leur faible toxicité.<sup>4)</sup> Toutefois, l'introduction d'un greffon succinique a modifié leurs propriétés physico-chimiques et devrait aussi modifier leur toxicité. Nous avons donc mesuré quelques données de toxicité de nos tensioactifs qui nous paraissaient pertinentes et qui nous étaient faciles d'accès à savoir la biodégradabilité ultime et l'irritation oculaire *in vitro*.

## I. Toxicité des tensioactifs : Théories, matériels et méthodes

### I.1. Mesure de la biodégradation des produits chimiques

La biodégradation d'une molécule se traduit par une simplification progressive de sa structure ayant pour but l'obtention de métabolites utilisables pour la synthèse de constituants cellulaires ou la minéralisation ultime du carbone.<sup>5)</sup>

La détermination de la biodégradabilité des tensioactifs consiste à reconstituer, en laboratoire, les processus de dégradation qui peuvent se produire dans les stations d'épuration. Ce type d'étude permet ainsi de prévoir le comportement des produits dans ces centres, leur persistance dans l'environnement et donc d'évaluer leur impact sur les écosystèmes. Dans le cas des tensioactifs, on distingue la biodégradation primaire et ultime. La dégradation

primaire signifie la perte des propriétés spécifiques des produits. Il s'agit de la perte des propriétés de surface car les nuisances occasionnées sont souvent liées à ces propriétés. Néanmoins, cette information n'est que partielle et les sous-produits formés lors de cette première biodégradation peuvent présenter une toxicité importante et persister dans l'environnement (exemple des nonyl phénol éthoxylés<sup>6)</sup>). C'est pourquoi, la biodégradabilité ultime qui correspond à la formation de dioxyde de carbone et d'eau est aujourd'hui requise pour l'évaluation des risques. En fonction des propriétés physiques du produit à tester telles que sa solubilité, sa volatilité et son adsorption, une méthode adaptée doit être choisie.

L'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) recommande six méthodes qui permettent le classement des produits chimiques en fonction de leur biodégradabilité en milieu aérobie.<sup>7)</sup>

L'étude de la biodégradabilité a été réalisée en évaluant la biodégradabilité aérobie immédiate en suivant la ligne directrice OCDE 301F sur les produits chimiques. Celle-ci est équivalente à la directive 92/69/CEE partie C.4-D et à la norme ISO 9408<sup>8)</sup>.

Pour pouvoir calculer cette biodégradabilité, il faut accéder aux données suivantes :

- **La Demande Biologique en Oxygène (DBO)** qui est déterminée à l'aide d'un respiromètre fermé. Un volume mesuré de milieu minéral, préparé à partir de solutions mères ayant une concentration appropriée en composés minéraux, et contenant à la fois des bactéries issues de boues d'une station d'épuration d'eaux ménagères et une concentration connue de substance d'essai comme unique source nominale de carbone organique, est soumis à une agitation dans un flacon fermé à 20°C pendant 28 jours. Si la biodégradation a lieu, les micro-organismes consomment l'oxygène et produisent du dioxyde de carbone absorbé par du natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), ce qui entraîne une baisse de pression dans le récipient. Cette diminution de pression est détectée par un manomètre qui déclenche la production d'oxygène par électrolyse. Lorsque la pression initiale est rétablie, l'électrolyse est interrompue. La quantité d'électricité utilisée par le moniteur est proportionnelle à la quantité consommée d'oxygène ( $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$  de produit) et est enregistrée au cours du temps.
- **La Demande théorique en Oxygène (DthO)** calculée à partir de la formule brute du produit. Il s'agit de la quantité totale d'oxygène nécessaire pour parvenir à l'oxydation complète d'un produit chimique. Elle est exprimée en mg d'oxygène nécessaire par mg de substance d'essai et est calculée à partir de l'équation suivante :

$$DthO = 16 * \frac{(2 * C + 0,5 * (H - Cl - 3 * N) + 3 * S + 2,5 * P + 0,5 * Na - O)}{M} [1]$$

H, C, Cl, N, S, P, Na et O représentent le nombre de chacun de ces atomes dans une mole de produit.

M est la masse molaire du produit (g.mol<sup>-1</sup>)

La **biodégradabilité ultime** est exprimée par la formule suivante :

$$\% \text{ dégradation} = \frac{DBO}{DthO} * 100 [2]$$

Cette méthode pour être valide doit remplir certains critères énoncés par la norme :

- Critère 1 : la dégradation du témoin (acétate de sodium) doit atteindre 60% en moins de 14 jours,
- Critère 2 : La consommation de l'inoculum seul reste inférieure à 60 mg.l<sup>-1</sup> à 28 jours et est comprise entre 20 et 30 mg.l<sup>-1</sup>
- Critère 3 : Le pH à la fin de la manipulation est compris entre 6 et 8,5
- Critère 4 : La répétitivité est inférieure à 20%
- Critère 5 : La dégradation des produits testés doit être supérieure à 60% dans un intervalle de 10 jours dès que 10% de la biodégradabilité est atteinte et au maximum en 28 jours (fenêtre des 10 jours)

La biodégradabilité d'une substance est une donnée importante pour connaître son devenir dans l'environnement. Les mesures de l'irritation cutanée et oculaire que présente un nouveau tensioactif vis-à-vis de l'homme sont également des éléments indispensables pour autoriser son utilisation dans des formules cosmétiques (shampooings, gels douches,...)

## ***1.2. Mesure de l'irritation***

Elle est mesurée sur des lapins selon deux méthodes décrites par l'OCDE : effet irritant/corrosif aigu sur la peau<sup>9)</sup> et effet irritant/corrosif aigu sur les yeux<sup>10)</sup> (test Draize). Toutefois, afin de limiter les tests sur animaux, plusieurs tests alternatifs *in vitro* ont été introduits. L'ECVAM (European Center for the Validation of Alternative Methods) a validé scientifiquement cinq méthodes alternatives sur l'irritation ou corrosion de la peau : CORROSITEX®, EPISKIN™, EPIDERM™, SKINETHIC™ et Rat TER (Transcutaneous Electrical Resistance) mais seulement trois sont légalement acceptées : EPISKIN™, EPIDERM™ et Rat TER. Par contre, aucune méthode n'a été validée scientifiquement et

légalement pour l'irritation oculaire *in vitro*. Toutefois, quatre méthodes sont en cours d'évaluation :<sup>1)</sup>

- BCOP (Bovine Corneal Opacity and Permeability)
- ICE (Isolated Chicken Eye)
- IRE (Isolated Rabbit Eye)
- HET-CAM (Hen's Egg Test – Chorio-Allantoic Membrane)

Nous pouvons émettre quelques réserves quant à la nature de ces tests alternatifs sur l'irritation oculaire *in vitro* car même si ces méthodes n'impliquent plus d'animaux vivants, elles utilisent des substrats biologiques provenant d'animaux.

Dans la littérature récente<sup>11)</sup>, trois méthodes *in vitro* sont décrites pour mesurer l'irritation oculaire des PolyGlucosides d'Alkyle (APGlu) :

- Le test sur la membrane chorioallantoïque des œufs de poules (HET-CAM),
- Le test RBC (Red Blood Cell),
- L'utilisation de cornée humaine modèle reconstituée (ZK 1200 skin model).

Des essais inter-laboratoires réalisés au niveau européen par le COLIPA (European Cosmetic and Fragrance Association) en 1999<sup>12)</sup> ont permis de valider le test *in vitro* RBC et de fournir des modèles de prédiction permettant d'estimer la valeur *in vivo* qui serait obtenue par le test Draize<sup>13)</sup>. C'est pourquoi, nous avons utilisé ce test sur des hématies de sang de lapin et même s'il n'a pas de valeur légale, il permettra d'appréhender l'irritation de nos produits.

Ce test estime le potentiel irritant des tensioactifs et des formules via deux réponses :

- La concentration de demi-hémolyse ( $H_{50}$ , ppm) qui permet de mesurer les effets des produits sur la membrane cytoplasmique. L'hémolyse est suivie par quantification par spectrophotométrie à 541 nm de l'hémoglobine libérée. Plus l'hémolyse est importante à faible concentration et plus le produit est irritant
- La dénaturation de l'hémoglobine (DI, %), à une concentration de 10 g.l<sup>-1</sup> relative au dodécyl sulfate de sodium. Plus celle-ci est importante et plus le produit est irritant.

$$DI (\%) = 100 * \frac{(R_1 - R_i)}{(R_1 - R_2)} [3]$$

$R_i$  étant égal au ratio absorbance à 575 nm sur l'absorbance à 541 nm obtenu pour le produit à tester

$R_1$  étant le ratio connu de l'hémoglobine ( $1,05 \pm 0,001$ )

$R_2$  étant le ratio obtenu pour le dodécyl sulfate de sodium qui à 1% donne 100% de dénaturation de l'hémoglobine

Néanmoins, cette méthode présente quelques inconvénients :

- Elle est spécifique aux tensioactifs et à leurs dérivés,
- Ces derniers doivent être solubles et ne pas présenter de turbidité,
- Dans le cas des produits acides ou basiques, leurs irritabilités peuvent être sous estimées par la présence du milieu tamponné. De ce fait, les produits fortement acide ou basiques doivent être testés par des méthodes *in vivo*.

L'irritabilité des produits peut se référer à deux classifications<sup>14, 15)</sup> (Tableaux 1 et 2). La première, celle de Pape<sup>14)</sup> utilise le ratio  $H_{50}$  (ppm) sur DI (%). La seconde, celle de Lewis<sup>15)</sup> ne prend en compte que la demi-hémolyse exprimée en  $\text{mmol.l}^{-1}$ , ce qui nécessite la connaissance de la masse molaire de la substance.

Classification	Réponse <i>in vitro</i> : Ratio $H_{50}$ /DI	Réponse <i>in vivo</i> : MIOI (Mean Index Ocular Irritation) <sup>14)</sup>
Non irritant (NI)	> 100	< 5
Légèrement irritant (LI)	> 10	< 15
Modérément irritant (MI)	> 1	< 25
Irritant (I)	> 0,1	< 40
Très irritant (TI)	< 0,1	> 40

Tableau 1 : Classification de Pape

Classification	Réponse <i>in vitro</i> : $H_{50}$ en mmole/l	Réponse <i>in vivo</i> : MMTS (Maximum Mean Total Draize Score) <sup>16)</sup>
Non irritant (NI)	> 10	0-5
Très faiblement irritant (TFI)	1-10	5-15
Irritant léger (IL)	0,1-1	15-25
Irritant modéré (IM)	< 0,1	25-50
Très irritant (TI)	<< 0,1	50-80

Tableau 2 : Classification de Lewis

## II. Evaluation de la toxicité des tensioactifs

Comme pour le chapitre précédent, nous avons utilisé la même nomenclature d'abréviation (Chapitre III, I.6.).

### II.1. Etude de la biodégradabilité ultime

Cette étude a été menée sur quatre compositions :

- Les *O*-succinyl polyxylosides d'octyle DP=1,2 DS=1,03 (SX8 DP=1,2 DS=1,03)
- Les *O*-succinyl polyxylosides de décyle DP=1,1 DS=1,01 (SX10 DP=1,1 DS=1,01)
- Les *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle DP=1,2 DS=1,03 (SX12 DP=1,2 DS=1,03)
- Les *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle DP=1,2 DS=2,41 (SX12 DP=1,2 DS=2,41)

Le choix de ces compositions a été gouverné par l'évaluation du greffage d'unités succiniques et de la longueur de la chaîne alkyle. Le calcul du pourcentage de biodégradabilité nécessite la détermination de la demande théorique en oxygène [1]. Pour cela, il faut calculer les quantités d'atomes de C, H, O et Na ainsi que la formule brute. Ce point avait posé un certain nombre de problème (Chapitre III, I.6.) car nos produits sont des mélanges complexes (Tableau 3).

	SX8 DP=1,2 DS=1,03	SX10 DP=1,1 DS=1,01	SX12 DP=1,2 DS=1,03	SX12 DP=1,2 DS=2,41
% molaire AnS	ND	ND	ND	19,33
% molaire AcS	6,96	4,79	4,46	17,86
% molaire AnS + AcS	6,96	4,79	4,46	37,19
% molaire DP1	19,44	21,86	28,73	1,23
% molaire d'esters	73,60	73,35	66,80	61,58
% molaire DP1 + esters	93,04	95,21	95,54	62,81

ND : Non Détecté ; AnS : Anhydride succinique

AcS : Acide succinique ; DP1 : monoxylosides d'alkyle

Tableau 3 : Caractéristiques des tensioactifs mesurées par chromatographie en phase gazeuse

La formule brute à pH neutre est rappelé ci-dessous :

$$M_{SAPX} = (\%DP1 + \text{esters}) * (DS * (M_{AcSNa} - M_{eau}) + M_{alcool} + DP * (M_{xylose} - M_{eau})) + (\%AcS + \%AnS) * M_{AcSNa2}$$

AnS : anhydride succinique ; AcS : acide succinique ;

AcSNa : acide succinate de monosodium ; AcSNa<sub>2</sub> : succinate de disodium

$$C = n_C + 5*DP + 4*DS$$

$$H = 2*n_C + 2 + 8*DP + 3*DS$$

$$O = 1 + 4*DP + 3*DS$$

$$Na = DS$$

Les quantités d'atomes de C, H, O et Na du mélange AcS + AnS sont pris comme étant égales à celles du succinate de disodium (Tableau 4). Par contre, ces quantités dans le mélange DP1 + esters sont déterminées à partir du membre de gauche de la formule brute ci-dessus (en gras) en intégrant la longueur de la chaîne alkyle ( $n_C$ ), le degré de polymérisation (DP) et le degré de substitution (DS). De plus, les quantités de soufre et de sodium apportées respectivement par la catalyse et la neutralisation sont négligées.

	C	H	O	Na
AnS + AcS	4	4	4	2
DP1 + esters (SX8 DP=1,2 DS=1,03)	18,12	30,69	8,89	1,03
DP1 + esters SX10 DP=1,1 DS=1,01	19,54	33,83	8,43	1,01
DP1 + esters SX12 DP=1,2 DS=1,03	22,12	38,69	8,89	1,03
DP1 + esters SX12 DP=1,2 DS=2,41	27,64	42,83	13,03	2,41

AnS : Anhydride succinique ; AcS : Acide succinique ; DP1 : monoxylosides d'alkyle

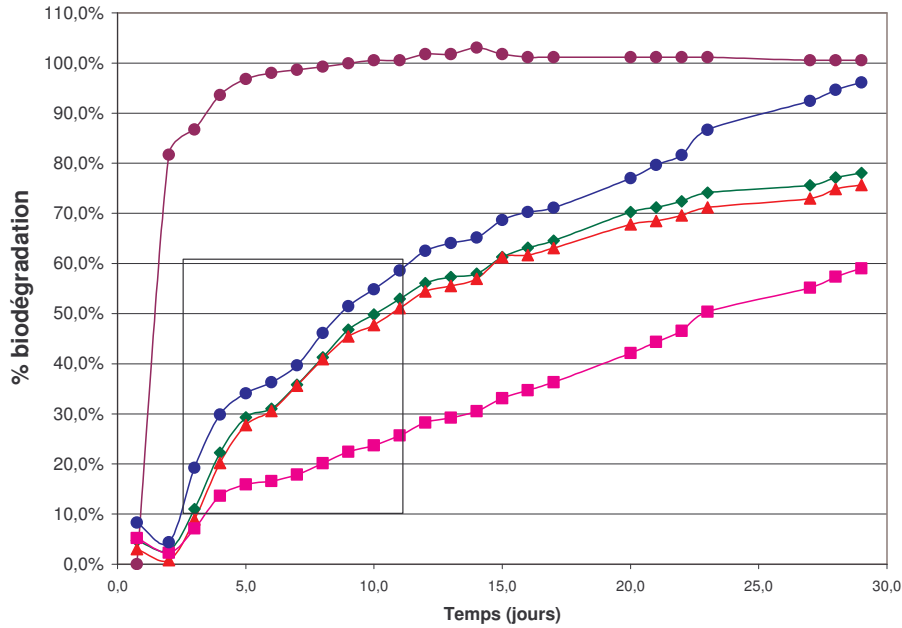
Tableau 4 : Quantités d'atomes de C, H, O et Na des compositions

Les demandes théoriques moyennes en oxygène sont ensuite déterminées à partir des pourcentages de chacune de ces espèces (Tableau 3 et 4 et Equation [1]) et renseignées Tableau 5.

DthO des produits	SX8 DP=1,2 DS=1,03	SX10 DP=1,1 DS=1,01	SX12 DP=1,2 DS=1,03	SX12 DP=1,2 DS=2,41
AnS + AcS	0,691	0,691	0,691	0,691
DP1 + esters	1,668	1,802	1,877	1,624
<b>DthO moyenne</b>	<b>1,600</b>	<b>1,749</b>	<b>1,824</b>	<b>1,277</b>

Tableau 5 : Calcul des DthO moyennes

Le Graphique 1 donne l'évolution du pourcentage de biodégradation en fonction du temps (0 à 28 jours) des différents produits et le Tableau 6 détaille leur certificat d'analyse.



Graphique 1 : Evolution du pourcentage de biodégradation en fonction du temps

Produits	Phase de latence (< 10%)	% biodégradation à 10 jours après avoir atteint 10%	% biodégradation à 28 jours
SX8 DP=1,2 DS=1,03	3 jours	<b>non facilement biodégradable</b> 57 +/- 9%	facilement biodégradable 77 +/- 11%
SX10 DP=1,1 DS=1,01	3 jours	<b>non facilement biodégradable</b> 57 +/- 7%	facilement biodégradable 75 +/- 2%
SX12 DP=1,2 DS=1,03	3 jours	<b>non facilement biodégradable</b> 31 +/- 5%	non facilement biodégradable 57 +/- 0,1%
SX12 DP=1,2 DS=2,41	3 jours	facilement biodégradable 63 +/- 19%	<b>facilement biodégradable</b> 95 +/- 9%

Critère 1 : produit de référence, acétate de sodium, doit avoir 60% à 14 jours, on a 103 %

Critère 2 : consommation blanc après 28 jours doit être inférieure à 60 mg/l et si possible comprise entre 20-30 mg.l<sup>-1</sup> : à 28 jours on a 16 mg.l<sup>-1</sup>

Critère 3 : le pH final doit être compris entre 6 et 8,5. Critère respecté pour tous les produits

Critère 4 : la répétabilité doit être inférieure à 20%. Critère respecté pour tous les produits

Tableau 6 : Certificat d'analyse des produits *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle selon la classification recommandée par l'OCDE 301F



Les SX8 DS~1, SX10 DS~1 et SX12 DS>2 sont facilement biodégradables au bout de 28 jours (> 60%) mais seuls les SX12 DS>2 sont considérés comme facilement biodégradables car ils respectent la fenêtre des 10 jours (60% de dégradation en moins de dix jours après le début identifié à 10% de dégradation). Toutefois, les valeurs de biodégradation à 10 jours après avoir atteint 10% des SX8 DS~1 et SX10 DS~1 sont assez proches de 60% et il faudrait confirmer cette mesure. Par contre, les SX12 DS~1 sont non facilement biodégradables (<60% au bout de 28 jours et non-respect de la fenêtre des 10 jours). Le greffage d'unités succiniques permet donc d'augmenter la biodégradabilité des APP. Par contre, l'allongement de la chaîne alkyle tend à la diminuer.

Garcia *et al.*<sup>17)</sup> ont montré que les monoglucosides d'alkyle et polyglucosides d'alkyle étaient « facilement biodégradables » avec un taux supérieur à 70% en 28 jours et un respect de la fenêtre des dix jours.

D'autre part, les tensioactifs de la gamme AGE et le Plantapon LGC Sorb présentent aussi des biodégradabilités bonnes (Tableau 7). Seuls les Eucarol AGE SS sont considérés comme non facilement biodégradables car ils ne respectent pas la fenêtre des 10 jours même s'ils possèdent une biodégradabilité de 66,3% au bout de 28 jours.

Eucarol AGE EC <sup>18)</sup>	Eucarol AGE ET <sup>18)</sup>	Eucarol AGE SS <sup>19)</sup>	Plantapon LGC Sorb <sup>20)</sup>
facilement biodégradable (60,9%, OCDE 301 D)	facilement biodégradable (68%, OCDE 301 D)	non facilement biodégradable (66,3%, OCDE 301 D)	facilement biodégradable (>60%, OCDE 301)

Tableau 7 : Biodégradabilité des produits concurrents

Face à ces produits base sucre, les autres tensioactifs courants non ioniques et anioniques présentent des biodégradations différentes (Tableau 8). Les tensioactifs anioniques sont facilement biodégradables : Alkylbenzène sulfonates linéaires, Alkyl sulfonates, Alkyl sulfates et Alkyl éther sulfates mais aussi les tensioactifs de type carboxylates (acides gras ou savons).<sup>6)</sup> Les tensioactifs non ioniques tels les alcools éthoxylés sont plus ou moins biodégradables suivant la longueur de la chaîne alkyle et le nombre d'unités oxydes d'éthylène. Les alkyl phénols éthoxylés, actuellement très répandus sur le marché des nettoyants aqueux, sont par contre peu biodégradables. Leur cas est particulier, car malgré une dégradation primaire complète et rapide, leur biodégradation ultime est limitée et leurs métabolites primaires (principalement les alkylphénols) ont tendance à persister dans l'environnement. En 2005, leur utilisation a été limitée dans l'union européenne. Enfin, les

tensioactifs cationiques ont une activité biocide vis-à-vis de l'*inoculum* des boues de traitement des stations d'épuration et peuvent être considérés comme non biodégradables.

Tensioactifs	% biodégradation à 28 jours (OCDE 301 D)
Anioniques	
Alkylbenzène sulfonates linéaires	65
Alkyl sulfonates	73
Alkyl sulfates	91
Alkyl éther sulfates	100
Non ioniques	
Alcools éthoxylés C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> /EO <sub>14</sub>	86
Alcools éthoxylés C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /EO <sub>30</sub>	27
Alcools éthoxylés C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> /EO <sub>10</sub>	21
Nonyl phénol éthoxylé EO <sub>9</sub>	5-10
Octyl phénol éthoxylé EO <sub>9</sub>	0-4

Le pourcentage requis pour être facilement biodégradable est > 60%

Tableau 8 : Biodégradabilité des tensioactifs du marché<sup>6)</sup>

En conclusion, nos nouveaux tensioactifs présentent une bonne biodégradabilité. Les *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle DP=1,2 DS=2,41 sont facilement biodégradables alors que les *O*-succinyl polyxylosides d'octyle DP=1,2 DS=1,03 et les *O*-succinyl polyxylosides de décyle DP=1,1 DS=1,01 ne le sont pas à cause du non-respect de la fenêtre des dix jours. Néanmoins, si nous nous référons à la directive détergente, 648/2004/CE, la fenêtre des dix jours n'a pas besoin d'être respectée pour que le produit soit considéré comme facilement biodégradable. Il suffit que sa biodégradabilité soit supérieure à 60% au bout de 28 jours. Ainsi, seuls les *O*-succinyl polyxylosides de dodécyle DP=1,2 DS=1,03 sont non facilement biodégradables. Le greffage d'unités succiniques permettra une augmentation de sa biodégradabilité. Ces résultats ne sont donc pas en contradiction avec un développement industriel. Nous allons maintenant évaluer la toxicité de ces produits pour l'homme à travers la mesure de l'irritation.

## II.2. Le test Red Blood Cell

Les tensioactifs de part leur caractère amphiphile peuvent réagir avec les couches constituant la peau ou dissoudre les lipides de la surface extérieure des yeux. C'est pourquoi, la détermination de leur irritation topique et oculaire est très importante. Nous avons cherché à déterminer l'irritation oculaire *in vitro*. Faute de temps et de disponibilité des appareils, nous n'avons pas pu déterminer leur irritation cutanée *in vitro*. L'irritation oculaire *in vitro* a

été mesurée sur tous nos produits sur des hématies de sang de lapin selon la méthode RBC, les résultats sont présentés dans le Tableau 9 par rapport à la masse de matière sèche et l'irritabilité des produits est définie selon les classifications de Pape et Lewis.

	H <sub>50</sub> (mg.l <sup>-1</sup> )	M (g.mol <sup>-1</sup> )	H <sub>50</sub> (mmol.l <sup>-1</sup> )	DI (%)	H <sub>50</sub> /DI	Pape	Lewis
X8 DP=1,2	1162,8	290	4,01	< 0	infini	NI	TFI
SX8 DP=1,2 DS=1,03	174,6	399	0,44	< 0	infini	NI	IL
SX8 DP=1,2 DS=1,03 + AcS (8,93%)	2171,2	/	/	< 0	infini	NI	/
SX8 DP=1,2 DS=2,91	5179,6	504	10,28	< 0	infini	NI	NI
X10 DP=1,1	140,7	306	0,46	< 0	infini	NI	IL
SX10 DP=1,1 DS=1,01	139,6	416	0,34	10,7	13,1	LI	IL
SX10 DP=1,1 DS=1,01 + AcS (14,71%)	1707,4	/	/	4,8	355,7	NI	/
SX10 DP=1,1 DS=2,29	3118,6	402	7,76	22,6	138,0	NI	TFI
X12 DP=1,2	77,2	343	0,23	1,2	64,3	LI	IL
SX12 DP=1,2 DS=1,03	55,8	456	0,12	33,5	1,67	MI	IL
SX12 DP=1,2 DS=2,41	3092,2	460	6,72	90,6	34,1	LI	TFI
X12/14 DP=1,3	68,5	367	0,19	0	infini	NI	IL
SX12/14 DP=1,3 DS=0,81	36,3	416	0,087	23,41	1,55	MI	IM
SX12/14 DP=1,3 DS=2,31	1379,2	444	3,11	103,08	13,38	LI	TFI
G8/10 DP=2,2	747,2	500	1,49	< 0	infini	NI	TFI
SG8/10 DP=2,2 DS=0,85	245,3	514	0,48	< 0	infini	NI	IL
G12/14 DP=1,5	35,9	438	0,082	< 0	infini	NI	IM
SG12/14 DP=1,5 DS=0,78	62,8	434	0,14	7,61	8,26	MI	IL
Plantapon LGC Sorb	52,2	/	/	1,2	43,5	LI	/

DI : Indice de Dénaturation ; AcS : Acide succinique

NI : Non Irritant, LI : Légèrement Irritant, MI : Modérément Irritant selon Pape

TFI : Très Faiblement Irritant, IL : Irritant Léger, IM : Irritant Modéré selon Lewis

Tableau 9 : Valeurs de demi-hémolyse et du pourcentage de dénaturation

La classification de Pape n'est pas capable de discriminer nos tensioactifs car leurs pourcentages de dénaturation sont parfois négatifs. Ces valeurs négatives sont liées à la non-dénaturation de l'hémoglobine par les tensioactifs. C'est pourquoi, nous préférons utiliser la classification de Lewis.

### Influence de la longueur de la chaîne alkyle

Quelque soit la série de produits considérés, l'allongement de la chaîne alkyle entraîne une augmentation de leur irritation (Irritation C12/14 > C12 > C10 > C8).

### Comparatif APX et APGlu

Pour une même chaîne alkyle dodécyle/tétradécyle, les polyxylosides d'alkyle sont moins irritants que les polyglucosides d'alkyle et font de ces tensioactifs des produits plus intéressants.

### Influence du greffage sur les APX

Le greffage d'unités succiniques  $DS \sim 1$  induit une diminution de la  $H_{50}$  et donc une augmentation de l'irritation des produits par rapport aux APX dont ils sont issus. Ce comportement s'explique par l'augmentation de la solubilité des tensioactifs qui sont alors plus à même de lyser l'hémoglobine et par l'introduction du caractère anionique reconnu comme irritant.<sup>21)</sup> Par contre, le greffage d'une plus grande quantité d'acide succinique  $DS > 2$  entraîne une diminution très importante de l'irritabilité des produits. Cette tendance est en partie due à la faible irritation de l'acide succinique au pH de la mesure (7,4). Il s'est avéré, en effet, non irritant même à une concentration de  $100 \text{ g.l}^{-1}$  (borne supérieure du test). Ainsi, sa présence dans les produits de  $DS > 2$  entraîne une diminution de l'irritation. Nous avons alors mesuré son influence sur l'irritation de nos produits en évaluant des mélanges de produits SX  $DS \sim 1$  et d'acide succinique afin de reproduire la quantité d'acide succinique résiduel détectée par HPLC dans les produits  $DS > 2$  (Chapitre II, II.3.3.1.). L'acide succinique a un effet significatif mais n'est pas entièrement responsable de la faible irritation des produits  $DS > 2$ .

### Influence du greffage sur les APGlu

L'étude des produits greffés base glucose montre deux comportements différents suivant la longueur de la chaîne alkyle. Sur les G8/10  $DP = 2,2$ , le greffage entraîne une augmentation de l'irritation liée selon nous à l'introduction du caractère anionique comme pour les APX. Par contre, sur les G12/14  $DP = 1,5$ , nous observons l'effet inverse et nous pensons que cette diminution de l'irritabilité peut être liée à l'acide succinique résiduel contenu dans ces produits (8% massique CPG, Chapitre II, II.3.3.2.).

### Comparatifs concurrents

Par rapport aux tensioactifs courants et aux dérivés d'APGlu, nos nouveaux tensioactifs présentent des valeurs d'irritation très intéressantes (Tableau 10). Les SX12 et SX12/14 présentant les propriétés physico-chimiques les plus intéressantes, sont modérément irritants ( $DS \sim 1$ ) selon la classification de Pape. Ce sont des tensioactifs anioniques qui, même s'ils présentent une plus forte irritation que les produits de la gamme AGE, sont beaucoup

moins irritants que le lauryl sulfate de sodium ou le laureth sulfate de sodium. Ils peuvent donc concurrencer ces deux produits de base en apportant des propriétés physico-chimiques comparables alliées à une bonne tolérance oculaire.

Produits de Cognis <sup>21)</sup>						
Nom commercial	Nom du produit	Description chimique	H <sub>50</sub> (mg.l <sup>-1</sup> )	DI (%)	H <sub>50</sub> /DI	Pape
Plantacare 818	Coco glucoside	APGlu	95,38	0,17	552,46	NI
Plantacare 1200	Lauryl glucoside	APGlu	61,41	0,66	92,86	LI
Plantacare 2000	Decyl glucoside	APGlu	128,15	0,37	342,76	NI
Texapon K12 G	Sodium lauryl sulfate	Alkyl sulfate	21,85	99,80	0,22	I
Texapon N 70	Sodium laureth sulfate	Alkyl ether sulfate	10,32	59,20	0,17	I
Plantapon LGC Sorb	Dérivé APGlu/APGlu	APGlu carboxylate	80,8	2,08	38,9	LI
Produits de Cesalpinia <sup>22)</sup>						
Nom commercial	Nom du produit	Description chimique	H <sub>50</sub> (mg.l <sup>-1</sup> )	DI (%)	H <sub>50</sub> /DI	Pape
Eucarol AGE ET	Dérivé APGlu/APGlu	APGlu tartrate	943	1,0	>100	NI
Eucarol AGE EC	Dérivé APGlu/APGlu	APGlu citrate	205	0,03	>100	NI
Eucarol AGE SS	Dérivé APGlu/APGlu	APGlu sulfosuccinate	235	4,4	53,4	LI

DI : Indice de Dénaturation

NI : Non Irritant, LI : Légèrement Irritant, MI : Modérément Irritant selon Pape

Tableau 10 : Valeurs de demi-hémolyse et du pourcentage de dénaturation de tensioactifs courants et des produits concurrents

## Conclusion

A travers cette étude, nous avons pu voir que nos nouveaux tensioactifs conservaient une bonne innocuité et que le greffage d'unités succiniques apportait, en outre, un certain nombre d'avantages. En effet, plus celui-ci est élevé et plus la biodégradabilité est bonne et l'irritation oculaire *in vitro* est faible. Nous pouvons ainsi contrôler la toxicité des *O*-succinyl polyxylosides d'alkyle en jouant sur leur degré de substitution.



## Références bibliographiques

- 1 <http://ecvam.jrc.it/> [novembre 2008]
- 2 <http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/2lecosar.htm> [novembre 2008]
- 3 A. Laissus-Leclerc, *Actual. Chim.*, **2008**, 323-324, 13
- 4 P. Schöberl et N. Scholz, *Ecology In* : D. Balzer et H. Lüders, Nonionic surfactants Alkyl Polyglucosides, vol. 91, New York: *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2000**, pp. 331-363
- 5 K. Kocher et H.-J. Wiegand, *Toxicology and Dermatology In* : D. Balzer et H. Lüders, Nonionic surfactants Alkyl Polyglucosides, vol. 91, New York: *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2000**, pp. 365-383
- 5 N. Chailloux-Lemarie, Synthèse et propriétés amphiphiles des carboxylates de sodium des monoesters d'acides  $\alpha,\omega$ -dicarboxyliques, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, **2004**
- 6 J. Lavoué, D. Bégin, M. Gérin, La substitution des solvants par les nettoyants aqueux : Dégraissage des métaux, Bilan de connaissances, Université de Montréal, **2002**
- 7 OCDE, Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 3, 301, **1992**
- 8 ISO. Qualité de l'eau -- Évaluation, en milieu aqueux, de la biodégradabilité aérobie ultime des composés organiques par détermination de la demande en oxygène dans un respiromètre fermé. ISO 9408, **1999**
- 9 OCDE, Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 4, 404, **2002**
- 10 OCDE, Lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques, Section 4, 405, **2002**
- 11 D. Balzer et H. Lüders, Nonionic surfactants Alkyl Polyglucosides, vol. 91, *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, **2000**
- 12 W. J. W. Pape, U. Pfannenbecker, H. Argembeaux, M. Bracher, D. J. Esdaille, S. Hagino, Y. Kasai, R. W. Lewis, *Toxicol. in Vitro*, **1999**, 13, 343
- 13 J. H. Draize, G. Woodard, H. O. Calvery, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **1944**, 82, 377
- 14 W. J. W. Pape, U. Pfannenbecker, U. Hoppe, *Molecular Toxicology*, **1987**, 1, 536  
W. J. W. Pape et U. Hoppe, *Drug Res.*, **1990**, 40, 498  
INVITTOX Data Bank, Protocol n°37, **1992**
- 15 R. W. Lewis, J. C. McCall, P. A. Botham, *Toxicol. in Vitro*, **1993**, 7, 155  
INVITTOX Data Bank, Protocol n°99, **1994**
- 16 J. H. Kay et J. C. Calandra, *J. Soc. Cos. Chem.*, **1962**, 13, 281
- 17 M. T. Garcia, L. Ribosa, E. Campos, J. Sanchez Leal, *Chemosphere*, **1997**, 35, 545

- 18 Fiche de Données de Sécurité et Fiches Techniques, Cesalpinia Chemicals S.P.A., Groupe Lamberti
- 19 <http://www.nicnas.gov.au/PUBLICATIONS/CAR/NEW/STD/STDSUMMR/STD1000SR/std1012.asp> [novembre 2008]
- 20 Fiche de Données de Sécurité selon 91/155/CEE-ISO 11014-1, Cognis
- 21 A. Mehling, M. Kleber, H. Hensen, *Food Chem. Toxicol.*, **2007**, 45, 747
- 22 <http://www.in-cosmetics.com/ExhibitorLibrary/9/Eucarol-Age.pdf> [novembre 2008]



## CONCLUSION GENERALE



## Conclusion générale

L'objectif essentiel de notre travail qui consistait à mettre au point une nouvelle voie de synthèse de molécules amphiphiles à partir des PolyPentosides d'Alkyle (APP) et leur évaluation physico-chimique a été atteint. Cette nouvelle gamme de tensioactifs répond aux prérogatives fixées par ARD et l'ICMR, à savoir :

- Modification chimique simple avec un risque limité pour l'opérateur et l'utilisateur
- Utilisation de greffon à faible coût et d'origine non pétrochimique pour former des tensioactifs anioniques
- Propriétés physico-chimiques nouvelles et innovantes par rapport aux PolyGlycosides d'Alkyle (APGly)
- Bonne biodégradabilité et faible toxicité

Notre plan de travail s'est divisé en quatre phases :

1<sup>re</sup> phase :

Nous avons, dans un premier temps, réalisé une mise au point bibliographique afin de faire un état des lieux des dérivés d'APGly déjà existants. Cette étude nous a permis de choisir la modification chimique à apporter sur les APP pour atteindre de nouvelles propriétés physico-chimiques. Ce choix s'est arrêté sur l'utilisation du greffon succinique et d'une réaction d'estérification.

2<sup>e</sup> phase :

A l'issue de notre recherche, nous sommes parvenus à mettre en place des conditions de synthèse qui permettent d'obtenir des mélanges de produits polydispersés de polyglycosides d'alkyle plus ou moins greffés. Ces conditions se sont appuyées sur une réaction sans solvant à chaud et un greffage d'unités succiniques à partir de l'anhydride succinique. L'utilisation de la forme anhydride a simplifié l'analyse des bruts réactionnels et même si la réaction est possible avec l'acide succinique, l'anhydride succinique reste plus performant.

La préparation d'une nouvelle gamme de *O*-Succinyl PolyGlycosides d'Alkyle variant par la longueur de la chaîne alkyle, le degré de polymérisation, le degré de substitution et la nature de la tête sucre nous a permis de valider notre synthèse.

Par ailleurs, l'étude des paramètres influençant la réaction a révélé qu'il était possible de contrôler la cinétique et les proportions des produits d'estérification en jouant sur le taux d'anhydride succinique engagé.

### 3<sup>e</sup> phase :

L'évaluation systématique de cette nouvelle gamme a révélé que le greffage d'unités succiniques permettait d'augmenter la solubilité et de diminuer la température de Krafft des APGly de départ tout en conservant des propriétés tensioactives (CMC et tension de surface statique). Ainsi, le domaine d'application de ces tensioactifs augmente. Toutefois, ce type de tensioactifs sera préconisé pour des applications ne nécessitant pas nécessairement de pH alcalin car la liaison ester nouvellement greffée reste sensible à la saponification. D'autre part, cette modification chimique est particulièrement intéressante sur les *O*-Succinyl PolyXylosides d'Alkyle (SAPX) de chaîne alkyle au moins égale à douze atomes de carbone et un degré de substitution d'environ égal à 1. Nous observons, en effet, une augmentation des pouvoirs moussants et mouillants. Ainsi, ces SAPX pourront être envisagés dans une application moussante tels les shampoings, gels douches,... Par contre, cette modification n'apporte aucun avantage sur les APGlu.

### 4<sup>e</sup> phase :

La toxicité de quelques *O*-Succinyl PolyGlycosides d'Alkyle (SAPGly) vis-à-vis de l'homme et l'environnement a été évaluée à travers des études de biodégradabilité ultime et d'irritation oculaire *in vitro*. Il s'est avéré que les produits à fort degré de substitution possédaient de bonne biodégradabilité et de faible irritation oculaire *in vitro*.

Finalement, l'étude physico-chimique préconise la synthèse de SAPX de chaîne alkyle supérieure ou égale à douze atomes de carbone et un degré de substitution faible. Par contre, les résultats de biodégradabilité ultime et d'irritation oculaire *in vitro* recommandent la préparation de SAPX de chaîne alkyle faible ou à degré de substitution fort. Ainsi, il faudra moduler ces deux observations contradictoires afin de préparer des produits présentant des propriétés physico-chimiques intéressantes tout en conservant un risque toxicologique acceptable.

Le transfert de cette méthodologie de synthèse à des chaînes alkyles supérieures (hexadécyl/octadécyl) pour le marché des auto-émulsionnants est en cours.

La poursuite de ce travail pourra se faire par l'utilisation de mélanges alcools/APGly, la purification d'étalons purs des produits d'estérification pour une quantification en chromatographie en phase gazeuse ou la formulation de ces produits en mélange avec d'autres tensioactifs pour rechercher des synergies notamment vis-à-vis des volumes de mousse.

En résumé, les avantages de notre approche par rapport aux tensioactifs d'origine pétrochimique sont les suivants :

- Conservation d'une origine cent pour cent végétale avec l'utilisation de l'acide succinique
- Réaction simple ne nécessitant pas d'étape de retraitement
- Augmentation du domaine d'application des APP
- Contrôle de la partie hydrophile des APP avec le degré de substitution





# Abstract

This work deals with the synthesis, the physical and chemical evaluation of new surfactants derived from sugars and succinic acid in the fields of cosmetics and detergents. We start presenting Alkyl PolyGlycosides of 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> generation and the targeted molecules. At the end of our research, we succeeded in optimizing synthesis conditions (solvent-free reaction by heat activation) from succinic anhydride and acid to obtain mixture of polydisperse *O*-Succinyl Alkyl PolyGlycosides more or less substituted. We synthesized a complete range of *O*-Succinyl Alkyl PolyGlycosides by varying their sugar head nature (Arabinose, Xylose and Glucose) and size (DP=Degree of Polymerisation between 1,1 and 2,2), their alkyl chain length (8, 8/10, 10, 12, 12/14 carbone atoms) and Substitution Degree (DS=number of unit esters between 0 and 2,9).

The second part concerns the physical and chemical evaluation and the toxicity profile of these surfactants. They was evaluated through several parameters : solubility, Krafft point, Critical Micellar Concentration, static and dynamic surface tension, foaming power, wetting time and zeta potential; and compared to the predictive models : Hydrophilic/Lipophilic Balance (HLB) and partition coefficient octanol/water (log P). The toxicity of these new surfactants was measured through *in vitro* ocular irritation (Red Blood Cell test) and the ultimate biodegradation.

Key words :	Sugar-based surfactants	Surface properties
	APG	Zeta potential
	Succinic acid	Red Blood Cell test
	Structure-properties relationships	Ultimate biodegradation





# Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la préparation et l'évaluation de nouvelles molécules tensioactives dérivées de sucres et d'acide succinique susceptibles de trouver des applications dans des domaines aussi variés que la cosmétique et la détergence.

Dans une première partie, nous présentons les PolyGlycosides d'Alkyle de 1<sup>re</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> génération ainsi que les molécules ciblées. A l'issue de notre recherche, nous sommes parvenus à mettre en place des conditions de synthèse (estérification sans solvant par activation thermique) à partir de l'anhydride et de l'acide succinique qui permettent d'obtenir des mélanges de produits polydisperses de *O*-Succinyl PolyGlycosides d'Alkyle plus ou moins greffés. Une nouvelle gamme de *O*-Succinyl PolyGlycosides d'Alkyle se différenciant par la nature de la tête sucre (Glucose, Arabinose et Xylose), la longueur de la chaîne alkyle (8, 8/10, 10, 12 et 12/14 atomes de carbone), le degré de polymérisation de la tête sucre (DP compris entre 1,1 et 2,2) et le degré de substitution du greffon succinique (DS compris entre 0 et 2,9) a alors été préparée.

La seconde partie concerne l'évaluation physico-chimique et toxicologique de ces nouveaux tensioactifs. Ces tensioactifs ont été évalués à travers différents paramètres : solubilité, température de Krafft, Concentration Micellaire Critique, tension de surface statique et dynamique, pouvoir moussant, pouvoir mouillant et potentiel zêta ; et comparés aux modèles prévisionnels des comportements physico-chimiques en solution : Balance Hydrophile/Lipophile (HLB en anglais) et coefficient de partage octanol/eau (log P). Cette étude a été complétée par des tests d'usage et de stabilité. La toxicité de ces nouveaux tensioactifs a été mesurée à travers l'irritation oculaire *in vitro* (test Red Blood Cell) et la biodégradabilité ultime.

Mots-clés :	Tensioactifs glycosidiques	Propriétés de surface
	APG	Potentiel zeta
	Acide succinique	Red Blood Cell
	Relation structure-propriété	Biodégradabilité