

# THÈSE

En vue de l'obtention du grade de

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

**Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE**

*Présentée et soutenue le 27 novembre 2013 par*

**M<sup>lle</sup> Camille LUDOT**

**Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR)**

**Groupe Méthodologie de Synthèse Organique (MSO)**

**Agro-Industrie Recherches et Développement (ARD)**

---

## **DEVELOPPEMENT DE METHODOLOGIES DE SYNTHÈSE DE TENSIOACTIFS GLYCOSIDIQUES A PARTIR DE BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE**

---

**Thèse dirigée par**

Dr. Jacques MUZART

### **JURY**

K. DE OLIVEIRA VIGIER	Maître de Conférences HDR, Université de Poitiers	Rapporteur
F. ALLAIS	Professeur, AgroParisTech, Directeur de la Chaire Agro-Biotechnologies Industrielles	Rapporteur
B. RENAULT	Docteur, Ingénieur Recherche & Développement en Oléochimie, Société Gattefossé	Examineur
J. LE BRAS	Directeur de Recherche au CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Président du jury
J. MUZART	Directeur de Recherche émérite au CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de thèse
B. ESTRINE	Docteur, Responsable du département Chimie et Évaluation, Société ARD	Invité



# THÈSE

En vue de l'obtention du grade de

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

**Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE**

*Présentée et soutenue le 27 novembre 2013 par*

**M<sup>lle</sup> Camille LUDOT**

**Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR)**

**Groupe Méthodologie de Synthèse Organique (MSO)**

**Agro-Industrie Recherches et Développements (ARD)**

---

## **DEVELOPPEMENT DE METHODOLOGIES DE SYNTHÈSE DE TENSIOACTIFS GLYCOSIDIQUES A PARTIR DE BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE**

---

**Thèse dirigée par**

Dr. Jacques MUZART

### **JURY**

K. DE OLIVEIRA VIGIER	Maître de Conférences HDR, Université de Poitiers	Rapporteur
F. ALLAIS	Professeur, AgroParisTech, Directeur de la Chaire Agro-Biotechnologies Industrielles	Rapporteur
B. RENAULT	Docteur, Ingénieur Recherche & Développement en Oléochimie, Société Gattefossé	Examineur
J. LE BRAS	Directeur de Recherche au CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Président du jury
J. MUZART	Directeur de Recherche émérite au CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de thèse
B. ESTRINE	Docteur, Responsable du département Chimie et Évaluation, Société ARD	Invité



*À mes parents*



La vie, ce n'est pas d'attendre que les orages passent,  
c'est d'apprendre à danser sous la pluie

*Sénèque*

La perfection n'est jamais dans les Hommes,  
mais parfois dans leurs intentions

*Ovide*

Les liaisons ont plus de valeurs que les composants,  
le diamant est constitué d'atomes de carbone

*Anonyme*





## Remerciements

---

Ces remerciements s'adressent tout d'abord à mon directeur de thèse, le Dr Jacques MUZART, du groupe Méthodologie en Synthèse Organique (MSO) de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR), pour ses nombreux conseils scientifiques. Son goût profond pour une science claire et rigoureuse restera pour moi un exemple.

J'adresse mes sincères remerciements au Dr Jean LE BRAS, dont les encouragements, la disponibilité et l'appui scientifique m'ont toujours été précieux. Merci également au Dr Norbert HOFFMANN pour ses remarques constructives.

J'exprime ma profonde gratitude et mon admiration au Dr Boris ESTRINE, directeur de l'équipe Chimie Verte de la société ARD, qui m'a encadrée quotidiennement tout au long de ces trois années et m'a aidée à donner le meilleur de moi-même. Je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a témoignée, pour son dynamisme, sa patience et sa proximité.

Je remercie très chaleureusement le Dr Sinisa MARINKOVIC, ingénieur Recherche et Développement chez ARD, pour son enthousiasme permanent, son aide constante et ce don avec lequel il a clarifié si facilement nombre des problèmes que j'ai pu rencontrer. Merci à tous les deux de m'avoir permis de mener cette thèse dans les meilleures conditions.

Je remercie mes rapporteurs, le Dr Karine DE OLIVEIRA VIGIER, maître de conférences HDR à l'Université de Poitiers à l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP), et le Pr Florent ALLAIS d'AgroParisTech, directeur de la Chaire Ago-Biotechnologies Industrielles (ABI), ainsi que le Dr Benjamin RENAULT, ingénieur de recherche en oléochimie au sein de la société Gattefossé, de m'avoir fait l'honneur de consacrer leur temps précieux à la lecture de ce mémoire.

Je remercie l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT), la société ARD et l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME) pour l'aide technique et financière dont ils m'ont fait bénéficier.

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'un travail d'équipe et je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes que j'ai côtoyées et qui ont participé au bon déroulement de mes travaux de recherche. Ma reconnaissance et mon affection vont tout particulièrement aux membres de l'équipe Chimie Verte d'ARD, collègues estimés et amis, pour leur bonne humeur, leur esprit d'équipe et leur soutien.

Merci à Ségolène RICHARD, « *ma petite bichette* », une complice irremplaçable ; Magali LIMOUSIN, « *Mag mag mag* », la gentillesse incarnée ; Mickaël AGACH, « *Mich-Mich* », dont l'étendue des connaissances a toujours suscité mon plus profond respect ; Nicolas HAUSSER,

## Remerciements

---

« *Super Nico* », le réparateur, le magicien, le sauveur de tous mes instants de panique au laboratoire ; et Jérémy KUBIK, « *mon ptit Kubik* », je me demande encore comment peut-il savoir autant de choses, sur autant de choses... Je remercie également Solenne DESPAX-MACHEFEL, Thomas BLETZACKER et Guillaume CAMUS pour leur sympathie et les bons moments passés ensemble.

Je voudrais remercier Caroline LAUGEL, doctorante originale et A.O.C. bretonne, en souvenir de nos ateliers makis et de nos soirées pizzas - M&M's. Je n'ai jamais autant ri en courant que pendant nos footings par -10 °C !

Mes remerciements les plus sincères vont à Patrice TESTE, « *mon Patou* », pour le nombre incalculable d'heures consacrées à l'analyse CPG de mes milieux de synthèse. Merci pour sa disponibilité, son optimisme et toute sa bienveillance. Le hasard (?) m'a fait lui donner ce surnom qui n'aurait pas mieux convenu à un autre.

Un grand merci aux membres de la société Wheatoelo, Cédric ERNENWEIN et Lucie CHELAN, pour leur expertise en tensioactifs. Merci également à Marianne DARGELOS et Sandrine RICHARD, de l'équipe Analytique, et Christian BELLOY et Audrey PLANTEGENET, de l'équipe Environnement, pour leur contribution.

A tous les joggeurs, les supporters du XV de France et tous les bons vivants (ce sont souvent les mêmes), Brice CORNU, Erell KUBIK, Aurélien TROIANO, Damien DELMAS, Tony PIGNART, Lucie PODEVIN, Julien FAGOT, Brice WISNIEWSKI, Florian DELAVAL et Romain FOURDRIGNIER, qui ont rendu le quotidien de ces trois années de thèse agréable et chaleureux, merci pour votre bonne humeur et pour tous les kilomètres de course à pied.

Je tiens à remercier « *les gars de la prod' Soliance* » pour leur gentillesse, leur humour, et toutes leurs petites attentions. Merci à Pierre DUQUENNE, Simon BOISSON, Christophe PIERRE et Sébastien DHONDT, et à mes chouchous, Franck FILAINE et Gillian BARRÉ. Je ne doute pas de l'avenir prometteur de Laurent VAROQUEAUX et de sa méthode de « motivation par le bas » digne du meilleur contremaître. Une pensée particulière à Didier JUPY et à nos nombreux échanges sur l'équitation, cette passion commune qui nous a rapprochés.

Et plus largement, merci à toutes les équipes des sociétés ARD et Soliance pour leur accueil et leur sympathie, avec une attention particulière pour Chantal COLLIGNON et son patois (« *Lambélurgé Lanchélecté, lacélecté ?* »), la pétillante Farida ZBIB, Damien AUBRY, Gerald HOSTANIOL, Marc RODRIGUEZ (*Le petit scarabée est enfin devenu grand*) et Arnaud GUILLERET. Un grand merci à mon ancienne stagiaire, Cinjarella UNEAU, pour son engagement tout au long de son stage et ses qualités techniques.

## Remerciements

---

La RMN des sucres serait restée un charabia à mes yeux sans l'aide précieuse d'Agathe MARTINEZ, ingénieure d'étude au CNRS, et du Pr Arnaud HAUDRECHY, du groupe Biomolécules Synthèse et Mécanismes d'Action (BSMA) de l'ICMR, maître dans l'art de la glycochimie et mordu de course à pied. Merci à vous deux pour le temps que vous m'avez consacré.

Par une fin d'après-midi du mois d'août 2010, le Dr Jean-François POISSON, responsable du master SO-IPA de Grenoble, m'a dit « L'équipe est réputée au CNRS, l'entreprise d'accueil est en pleine croissance et le sujet te plaît ... Alors qu'est-ce que tu attends ? Fonce ! ». Ces mots ont terminé de me convaincre de me lancer dans cette grande aventure qu'est le doctorat et je n'ai jamais regretté ma décision. Merci Monsieur Poisson.

J'adresse mes remerciements au Pr Sandrine BOUQUILLON et au Dr Aminou MOHAMADOU, du groupe Chimie de Coordination (CC) de l'ICMR, ainsi qu'au Pr Richard PLANTIER-ROYON, du groupe BSMA de l'ICMR, pour nos nombreux échanges et le goût qu'ils m'ont inspiré pour la chimie.

Je souhaite remercier mes amis, étrangers au monde mystérieux de la chimie, pour leurs encouragements et leur présence à mes cotés pendant ces trois années. Merci à Nath, Rémi, Aurélie, Constance, Virginie, Cyprien, Marlène et Lapin.

Un merci quelque peu original à Jazz Girl de Courcy, cette jument un peu folle et un peu bête qui m'accompagne depuis le début de la thèse. Parce que toutes mes peines, toutes mes inquiétudes et tous mes tracassés personnels et professionnels s'évanouissent pendant les instants passés sur son dos.

Bien sûr je n'oublie pas ma famille, et tout particulièrement mes grands-parents et ma petite Taty, pour leurs encouragements et l'intérêt sincère qu'ils ont témoigné à l'égard de ce travail. Merci à mes petits frères qui m'importent plus que tout, ils sont ma fierté et j'espère faire la leur.

Enfin et surtout, je ne remercierai jamais assez mes parents pour leur écoute, leur compréhension et leur soutien sans faille depuis toujours. Merci de m'avoir aidée à devenir celle que je suis.



Caractérisation structurale

- RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$
- Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)
- Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)
- Chromatographie Ionique Liquide Haute Performance (HPLIC)



## *Liste des abréviations*

---

**AC10** – L-arabinosides de décyle

**AF** – Acide formique

**APG** – PolyGlycoside d'Alkyle

**APGlu** – PolyGlucoside d'Alkyle

**APP** – PolyPentoside d'Alkyle

**APX** – PolyXyloside d'Alkyle

**[bmIm]Cl** – Chlorure de butylméthylimidazolium

**BrX** – Xylane *Birchwood* (bois de bouleau)

**BSX** – Xylane *Barley straw* (paille d'orge)

**BX** – Xylane *Beechwood* (bois de hêtre)

**CCM** – Chromatographie sur Couches Minces

**CMC** – Concentration Micellaire Critique

**CE<sub>50</sub>** – Concentration efficace qui immobilise, en 24 ou 48 h, 50 % des daphnies mises en expérimentation

**CPG** – Chromatographie en Phase Gazeuse

**CrI** – Indice de cristallinité

**CSX** – Xylane *Cotton seed* (graine de coton)

**DMSO** – Diméthylsulfoxyde

**DMSO<sub>2</sub>** – Diméthylsulfone

**DP** – Degré de Polymérisation

**DP<sub>v</sub>** – Degré de Polymérisation en viscosité

**DPSO** – Diphénylsulfoxyde

**DTSO** – Ditolylsulfoxyde

**F** – filtrat obtenu par filtration du milieu de synthèse

**fur** – Furanosides

**GC10** – D-glucosides de décyle

**GPC** – Chromatographie à Perméation de Gel

**h** – Heure

**HLB** – Balance hydrophile/lipophile

**HMDS** – 1,1,1,3,3,3-Hexaméthylidisilazane

**HMF** – 5-Hydroxyméthylfurfural

**HPLC** – Chromatographie Liquide à Haute Performance

**I&I** – Industries et Institutions

**IMO** – Irradiations micro-ondes

## *Liste des abréviations*

---

**IR** – Infra-Rouge

**LAS** – Alkylsulfonate linéaire

**LD<sub>50</sub>** - Dose pour laquelle 50 % des individus d'une population donnée décèdent

**min** – Minute

**M<sub>w</sub>** – Masse moléculaire moyenne en poids

**nd** – Non détecté

**nr** – Non renseigné

**OSX** – Xylane *Oat Spelt* (flocon d'avoine)

**P atm** – Pression atmosphérique

**PI** – Phase Inférieure

**PS** – Phase Supérieure

**PW** – Bois de peuplier

**pyr** – Pyranosides

**RMN** – Résonance Magnétique Nucléaire

**S** – co-solvant solide résiduel obtenu par filtration du milieu de synthèse

**SAS** – Alkylsulfonate secondaire

**SEC** – Chromatographie d'Exclusion Stérique

**T amb** – Température ambiante

**TMSCI** – ChloroTriMéthylSilane

**WBX** – Xylane *White Bamboo* (bambou blanc)

**WS** – Paille de blé

**WB** – Son de blé

**XC10** – D-xylosides de décyle

**XGC10** – Mélange de D-xylosides et de D-glucosides de décyle

**Xyl/Ara** – Rapport entre la proportion de molécules de D-xylose constituant la chaîne principale et la proportion de résidus L-arabinoses substitués sur la chaîne principale

**Xyl/AUr** – Rapport entre la proportion de molécules de D-xylose constituant la chaîne principale et la proportion de résidus acides uroniques substitués sur la chaîne principale



Les PolyGlycosides d'Alkyle (APGs) sont des agro-tensioactifs dont les propriétés de surface, la biodégradabilité et l'innocuité vis-à-vis de la peau leur offrent de nombreuses applications dans les domaines de la détergence, de la cosmétique et de l'alimentaire. Les APGs sont synthétisés selon la réaction de glycosidation acido-catalysée de Fischer entre un sucre et un accepteur de glycosyle, tel qu'un alcool gras. A l'échelle industrielle, cette voie de synthèse présente plusieurs contraintes liées à la faible solubilité du sucre dans l'alcool lipophile, l'utilisation de pressions réduites et la manutention de catalyseurs acides toxiques et/ou corrosifs. Ces facteurs imposent un équipement spécifique, augmentent les coûts de production et favorisent la dégradation des APGs.

Dans un premier temps, les sulfoxydes et les sulfones ont été utilisés comme solvants dans la synthèse d'APGs sans catalyseur et à pression atmosphérique. Cette méthodologie est transposable à de nombreux donneurs et accepteurs de glycosyle. Notre étude a montré que la réaction de glycosidation est catalysée par les acides organiques produits par caramélisation partielle du sucre. La faible solubilité des solvants soufrés dans les alcools gras à température ambiante a été mise à profit pour la mise au point d'un procédé de synthèse d'APGs permettant la récupération et le recyclage de ces solvants. Un milieu réactionnel biphasique décanol - sulfolane a permis l'obtention d'un rendement en xylosides de décyle supérieur à 80 % en un temps de réaction remarquablement court.

La synthèse d'APGs par conversion directe de la biomasse lignocellulosique a fait l'objet de la seconde partie de ce travail. La réaction de transglycosidation du xylane et des hémicelluloses de peuplier a été réalisée sous activation thermique, sans solvant ou en présence de diméthylsulfoxyde, et sous irradiation micro-ondes. L'efficacité de chaque mode d'activation à promouvoir la réaction de transglycosidation a été discutée en fonction de l'origine botanique et de la composition chimique des matières végétales.

**Mots-clés :** PolyGlycosides d'Alkyle, tensioactifs, glycosidation, diméthylsulfoxyde, sulfolane, micro-ondes, xylane, hémicelluloses, biomasse



Alkyl PolyGlycosides (APGs) are biobased and biodegradable amphiphilics with good surfactant properties and low skin irritability, which are sought in cosmetics, detergents and food. APGs are synthesized by acid-catalyzed Fischer's glycosidation of a carbohydrate source and a glycosyl acceptor such as a long-tailed alcohol. Industrial APGs production suffers from various drawbacks such as the poor solubility of the carbohydrate in the fatty alcohol, the pressure management and the use of toxic or corrosive acid catalysts. Those issues impose more stringent demand on equipment, increase the production costs and favor APGs degradation reactions.

Firstly, we have been involved in developing an innovative strategy for the catalyst-free synthesis of APGs under atmospheric pressure. Sulfoxides and sulfones have been efficiently used for the manufacture of APGs starting from various glycosyl donors and acceptors. The reaction was induced by organic acids produced by partial carbohydrate caramelisation. Interestingly some of the sulfur-containing solvents were not soluble in fatty alcohols at room temperature whereas the reaction medium was homogenous at the glycosidation temperature. These solvents have been easily recovered and recycled without decrease of APGs yields. A decanol-sulfolane biphasic reaction medium has been designed for the production of decyl-D-xylosides in short reaction times and yields up to 83 %.

The second phase of this work was focused on the direct conversion of lignocellulosic materials into APGs. The transglycosidation reaction of xylan and poplar hemicelluloses has been studied under thermal activation, without solvent or in the presence of dimethylsulfoxide, and under microwave irradiations. The efficiency of each activation mode has been discussed as a function of the botanical origin and the chemical composition of lignocellulosic substrates.

**Keywords :** Alkyl PolyGlycosides, surfactants, glycosidation, dimethylsulfoxide, sulfolane, microwaves, xylan, hemicelluloses, biomass



### **Publication**

Sulfoxides and sulfones as solvents for the manufacture of alkyl polyglycosides without added catalyst, C. Ludot, B. Estrine, J. Le Bras, N. Hoffmann, S. Marinkovic, J. Muzart, *Green Chemistry* **2013**, *15*, 3027-3030.

### **Communication orale**

**2<sup>nd</sup> International Symposium on Green Chemistry, Renewable carbon and Eco-efficient Processes (ISGC-2)**, May 21 – 24, 2013 – La Rochelle – FRANCE

Catalyst-free glycosidation of various carbohydrate sources in sulfur-containing solvents, C. Ludot, B. Estrine, J. Le Bras, N. Hoffmann, S. Marinkovic, J. Muzart

### **Communication par poster**

**9<sup>th</sup> International Conference on Renewable Resource and Biorefineries (RRB-9)**, June 5 – 7, 2013 – Antwerp – BELGIUM

Catalyst-free glycosidation and transglycosidation of various carbohydrate sources in sulfur-containing solvents, C. Ludot, B. Estrine, J. Le Bras, N. Hoffmann, S. Marinkovic, J. Muzart

**8<sup>th</sup> International Conference on Renewable Resource and Biorefineries (RRB-8)**, June 4 – 6, 2012 – Toulouse – FRANCE

Dimethylsulfoxide - promoted thermal glycosidation of free carbohydrates, C. Ludot, B. Estrine, J. Le Bras, N. Hoffmann, S. Marinkovic and J. Muzart

**Woodchem Congress**, December 1 – 2, 2011 – Strasbourg – FRANCE

Direct microwave-assisted conversion of xylan and poplar into alkyl pentosides surfactants, C. Ludot, B. Estrine, J. Le Bras, N. Hoffmann, S. Marinkovic and J. Muzart

**7<sup>th</sup> International Conference on Renewable Resource and Biorefineries (RRB-7)**, June 8 – 10, 2011 – Bruges – BELGIUM

Direct microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into Alkyl PolyPentosides surfactants, C. Ludot, B. Estrine, J. Le Bras, N. Hoffmann, S. Marinkovic and J. Muzart



Remerciements .....	I
Liste des techniques et des méthodes utilisées .....	IV
Liste des abréviations .....	V
Résumé .....	VII
Abstract .....	VIII
Valorisation du travail .....	IX
SOMMAIRE .....	X
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE I.</b>	
<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : LES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE .....</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>7</b>
<b>I. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS .....</b>	<b>7</b>
<b>I.1. DEFINITION .....</b>	<b>7</b>
<b>I.2. CLASSIFICATION ET MARCHE DES TENSIOACTIFS .....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.1. Les différentes classes de tensioactifs .....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.2. Les agro-tensioactifs .....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.3. Le marché des tensioactifs .....</b>	<b>11</b>
<b>I.3. PROPRIETES DES TENSIOACTIFS .....</b>	<b>15</b>
<b>I.3.1. Balance hydrophile – lipophile .....</b>	<b>15</b>
<b>I.3.2. Concentration micellaire critique et tension de surface .....</b>	<b>16</b>
<b>I.3.3. Structure et morphologie des tensioactifs .....</b>	<b>22</b>
<b>I.3.4. Point de Krafft – point de trouble .....</b>	<b>29</b>
<b>I.3.5. Propriétés fonctionnelles des tensioactifs .....</b>	<b>31</b>

<b>II. LES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE .....</b>	<b>38</b>
<b>II.1. HISTORIQUE .....</b>	<b>38</b>
<b>II.2. SYNTHESE DES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE .....</b>	<b>39</b>
II.2.1. Différentes voies de synthèse .....	39
II.2.2. Procédés industriels .....	41
II.2.3. Analyse des PolyGlycosides d'Alkyke .....	45
<b>II.3. PROPRIETES DES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE .....</b>	<b>45</b>
II.3.1. Propriétés des anomères isolés .....	45
II.3.2. Propriétés des mélanges de PolyGlucosides d'Alkyle .....	49
II.3.3. Dérivatisation des PolyGlucosides d'Alkyle.....	51
<b>II.4. LES APPLICATIONS COMMERCIALES DES POLYGLUCOSIDES D'ALKYLE .....</b>	<b>52</b>
II.4.1. Applications dans les produits d'hygiène corporelle .....	53
II.4.2. Applications dans la détergence ménagère, institutionnelle et industrielle .....	53
II.4.3. Dérivatisation des PolyGlucosides d'Alkyle.....	54
<b>II.5. LES POLYPENTOSIDES D'ALKYLE .....</b>	<b>54</b>
II.5.1. Des tensioactifs encore trop peu exploités .....	54
II.5.2. Propriétés des PolyPentosides d'Alkyle .....	55
II.5.3. Les PolyPentosides d'Alkyle commerciaux .....	57
<b>III. OBJECTIFS ET ORIENTATION DE RECHERCHE .....</b>	<b>58</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>62</b>

## **CHAPITRE II.**

### **LES SULFOXYDES ET LES SULFONES : SOLVANTS POUR LA SYNTHESE DE POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE SANS CATALYSEUR ... 74**

#### **INTRODUCTION .....** **75** |

#### **I. TRAVAUX PRELIMINAIRES : GLYCOSIDATION DE FISCHER DES MONOSACCHARIDES.....** **75** |

#### **II. GLYCOSIDATION EN PRESENCE DE SOLVANT : ETAT DE L'ART .....** **77** |



<b>II.1. EFFET DE SOLVANT .....</b>	<b>77</b>
<b>II.1.1. Effet du solvant sur l'équilibre conformationnel des sucres .....</b>	<b>77</b>
<b>II.1.2. Solvants participants .....</b>	<b>79</b>
<b>II.2. LES LIQUIDES IONIQUES .....</b>	<b>81</b>
<b>II.3. LES SULFOXYDES .....</b>	<b>82</b>
<b>II.3.1. Solubilisation des sucres .....</b>	<b>82</b>
<b>II.3.2. Réaction des sucres .....</b>	<b>83</b>
<b>III. UTILISATION DU DIMETHYLSULFOXYDE COMME SOLVANT POUR LA SYNTHÈSE DE POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE SANS CATALYSEUR .....</b>	<b>86</b>
<b>III.1. ÉTUDE DE LA RÉACTION DE GLYCOSIDATION DU D-XYLOSE DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE .....</b>	<b>86</b>
<b>III.1.1. Recherche de conditions réactionnelles .....</b>	<b>86</b>
<b>III.1.2. Effet de la température et de la pression .....</b>	<b>87</b>
<b>III.1.3. Effet de la concentration en co-solvant et en alcool gras .....</b>	<b>88</b>
<b>III.1.4. Cinétique et sélectivité de formation des d-xylosides de décyle dans le DMSO .....</b>	<b>89</b>
<b>III.1.5. Activation de la réaction de glycosidation par les acides issus de la caramélisation . .....</b>	<b>91</b>
<b>III.2. UTILISATION DU DIMETHYLSULFOXYDE COMME SOLVANT POUR LA SYNTHÈSE DE POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE .....</b>	<b>99</b>
<b>III.2.1. Transposition des conditions réactionnelles à d'autres donneurs de glycosyle .....</b>	<b>99</b>
<b>III.2.2. Transposition des conditions réactionnelles à d'autres accepteurs de glycosyle .....</b>	<b>106</b>
<b>III.3. CONCLUSION SUR LA RÉACTION DE GLYCOSIDATION DANS LE DIMETHYLSULFOXYDE .....</b>	<b>109</b>
<b>IV. RECYCLAGE DES CO-SOLVANTS SOUFRES.....</b>	<b>109</b>
<b>IV.1. RECYCLAGE DU CO-SOLVANT PAR FILTRATION .....</b>	<b>110</b>
<b>IV.1.1. Recyclage du diphénylsulfoxyde dans des réactions de glycosidation du D-xylose successives .....</b>	<b>111</b>
<b>IV.1.2. Recyclage de la diméthylsulfone dans des réactions de glycosidation du D-xylose successives .....</b>	<b>112</b>
<b>IV.2. RECYCLAGE DU CO-SOLVANT PAR SÉPARATION LIQUIDE-LIQUIDE .....</b>	<b>113</b>

IV.2.1. Rappels bibliographiques : propriétés et utilisation du sulfolane en glycochimie .	113
IV.2.2. Recyclage du sulfolane dans des réactions de glycosidation du d-xylose consécutives .....	114
IV.2.3. Influence des paramètres réactionnels .....	116
IV.2.4. Conclusion sur l'utilisation du sulfolane comme co-solvant pour la synthèse de polyglycosides d'alkyle .....	119
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>119</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>121</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>145</b>
<b>CHAPITRE III.</b>	
<b>CONVERSION DIRECTE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE EN POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE .....</b>	<b>152</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>153</b>
<b>I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES : LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE .....</b>	<b>153</b>
I.1. UTILISATION DE LA BIOMASSE COMME MATIERE PREMIERE ET SOURCE D'ENERGIE RENOUVELABLE ..	153
I.2. COMPOSES CONSTITUTIFS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE .....	154
I.2.1. La cellulose .....	154
I.2.2. Les hémicelluloses .....	155
I.2.3. La lignine .....	157
I.3. DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE AUX POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE .....	158
I.3.1. Synthèse de PolyGlucosides d'Alkyle à partir de l'amidon .....	158
I.3.2. Synthèse de PolyGlucosides d'Alkyle à partir de la cellulose .....	159
I.3.3. Synthèse de PolyGlycosides d'Alkyle à partir des hémicelluloses .....	160
<b>II. LES SUBSTRATS DE L'ETUDE.....</b>	<b>162</b>
II.1. CHOIX DES SUBSTRATS .....	162
II.1.1. La paille de blé .....	162
II.1.2. Le bois de peuplier .....	164

II.1.3. Le xylane .....	165
II.2. COMPOSITION CHIMIQUE DES SUBSTRATS LIGNOCELLULOSIQUES DE L'ETUDE .....	167
<b>III. TRANSGLYCOSIDATION DES SUBSTRATS LIGNOCELLULOSIQUES .....</b>	<b>169</b>
III.1. FACTEURS POUVANT INFLUENCER LA REACTIVITE DES SUBSTRATS .....	169
III.1.1. Les acides uroniques .....	169
III.1.2. La gène stérique créée par les résidus L-arabinoses .....	169
III.1.3. Le degré d'acétylation de la chaîne xylanique .....	169
III.1.4. L'effet tampon des cendres .....	170
III.2. REACTION DE TRANSGLYCOSIDATION DES SUBSTRATS LIGNOCELLULOSIQUES .....	170
III.2.1 Transglycosidation du xylane .....	170
III.2.2. Transglycosidation des hémicelluloses de peuplier .....	172
III.2.3. Conclusion sur la transglycosidation des substrats lignocellulosiques .....	173
<b>IV. TRANSGLYCOSIDATION DES SUBSTRATS LIGNOCELLULOSIQUES ACTIVEE PAR LES MICRO-ONDES .....</b>	<b>173</b>
IV.1. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE : EFFET DES MICRO-ONDES SUR LA BIOMASSE .....	173
IV.1.1. Effet des micro-ondes sur la réaction de la cellulose et ses caractéristiques physiques .....	173
IV.1.2. Effet des micro-ondes sur les hémicelluloses .....	174
IV.1.3. Réaction de glycosidation assistée par les micro-ondes .....	174
IV.2. ACTIVATION DE LA TRANSGLYCOSIDATION DES SUBSTRATS LIGNOCELLULOSIQUES PAR LES MICRO-ONDES .....	175
IV.2.1. Etude de la réaction de transglycosidation dans un appareil micro-ondes multimode .....	175
IV.2.2. Etude de la réaction de transglycosidation dans un appareil micro-ondes monomode .....	178
IV.2.3. Conclusion sur l'activation de la réaction de transglycosidation de la biomasse par les micro-ondes .....	179
<b>V. TRANSGLYCOSIDATION DES SUBSTRATS LIGNOCELLULOSIQUES EN PRESENCE D'UN SOLVANT : LE DIMETHYLSULFOXYDE .....</b>	<b>179</b>
V.1. TRANSGLYCOSIDATION DU XYLANE EN PRESENCE DE DIMETHYLSULFOXYDE .....	179
V.1.1. Travaux préliminaires .....	179
V.1.2. Etude de l'influence des paramètres réactionnels .....	181

V.1.3. Conclusion sur la transglycosidation du xylane dans le diméthylsulfoxyde .....	184
V.2. TRANSGLYCOSIDATION DES HEMICELLULOSES DE PEUPLIER EN PRESENCE DE DIMETHYLSULFOXYDE ..	184
V.2.1. Influence des paramètres réactionnels .....	184
V.2.2. Conclusion sur la transglycosidation des hémicelluloses de peuplier dans le diméthylsulfoxyde .....	186
VI. CONCLUSION .....	187
PARTIE EXPERIMENTALE .....	188
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	199
CONCLUSION GENERALE .....	206

# **INTRODUCTION GENERALE**



La période entre deux guerres a vu le pétrole se substituer au charbon et devenir un acteur central dans le secteur énergétique ainsi qu'une matière première incontournable pour l'industrie chimique. L'extraction mondiale atteignait 3,9 GT en 2011<sup>1</sup>, mais certaines études évoquent à présent une baisse inéluctable de cette production d'ici 2030. Les réserves devraient pouvoir satisfaire l'exigence énergétique mondiale des deux prochaines décennies mais elles ne pourront pas accompagner la double croissance économique et démographique de notre planète au-delà de 2030<sup>2</sup>. De plus, l'utilisation abondante de carbone d'origine fossile pose de graves problèmes environnementaux, notamment l'émission de gaz à effet de serre. Faute de solutions alternatives permettant une substitution rapide et massive du pétrole, en particulier dans les transports, le recours aux autres énergies fossiles (gaz, charbon) restera prédominant. Le gaz de schiste peut aider les Etats à dépasser leurs problèmes aujourd'hui, mais tant que ce « ballon d'oxygène » durera, les concentrations atmosphériques en gaz à effet de serre continueront d'augmenter, et l'apprentissage d'un monde sans carbone fossile demeurera en suspens<sup>3</sup>.

C'est dans ce contexte que, à l'échelle mondiale, le protocole de Kyoto visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre est entré en vigueur en février 2005<sup>4</sup>. A l'échelle européenne, dans un Livre Blanc<sup>5</sup> édité dès novembre 1997, la commission européenne recommandait d'accroître l'utilisation des énergies renouvelables afin d'atteindre un taux de pénétration minimal de 12 % en 2010. L'incitation politique pour la mise en place de projets d'envergure dans les différents secteurs de l'énergie (solaire, éolienne, géothermique, hydroélectrique etc.) a permis d'intensifier le poids accordé aux ressources non fossiles. L'accroissement continu des investissements réalisés au sein de l'Union Européenne dans les énergies renouvelables ont permis de dépasser l'objectif pré-fixé<sup>6</sup> : 13,4 % en 2011. Enfin, à l'issue du Grenelle de l'environnement, la France s'est dotée d'une stratégie ambitieuse de développement des énergies renouvelables sur son territoire avec en objectif un taux de pénétration de 23 % d'ici 2020<sup>7</sup>. En 2011, la part des énergies renouvelables s'élevait déjà à 14 % de notre production énergétique nationale<sup>8</sup>.

Dans ce cadre, la biomasse est devenue un enjeu important des politiques énergétique, agricole et environnementale. Elle a été définie comme la source d'énergie renouvelable la plus importante et comme substitut possible aux matières premières d'origine fossile utilisées par l'industrie chimique. La biomasse végétale est un immense réservoir de molécules aux propriétés et activités variées. L'Homme y puise depuis toujours, l'utilisant soit dans son intégralité, soit après des transformations élémentaires, sous forme de produits alimentaires, de textile, de papier ... Cette matière première est entrée depuis le début des années 1980 dans une nouvelle ère : la bioraffinerie ou raffinerie du végétal. C'est un concept global qui permet de convertir la biomasse en de nombreux produits à haute valeur ajoutée. Il s'apparente au modèle de la raffinerie pétrolière qui utilise du pétrole brut pour produire des carburants et des produits dérivés extrêmement variés. De la même façon, les composantes végétales sont extraites puis purifiées et transformées afin d'être

utilisées dans les domaines énergétique, chimique, parachimique et agroalimentaire. Cette utilisation des ressources végétales pour la synthèse de produits chimiques s'intègre parfaitement dans le concept de chimie verte introduit par Anastas et Warner<sup>9</sup> en 1998. Parmi ces ressources, les sucres et les polysaccharides tels que l'amidon sont particulièrement étudiés comme précurseurs de molécules plateformes, de tensioactifs, de bioplastiques et de biocarburants.

Ainsi, en 2012, la consommation annuelle mondiale en agents tensioactifs générait un chiffre d'affaires estimé à 20 milliards d'euros<sup>10</sup>, en sachant que 75 à 80% de ces composés amphiphiles étaient issus de la pétrochimie. Dans ce contexte de développement durable et de prise de conscience de l'impact environnemental de l'usage des ressources fossiles, et en réponse à la mise en place de la réglementation REACH en 2007<sup>11</sup>, de nouveaux tensioactifs issus des ressources naturelles et renouvelables voient le jour. Les prévisions de leur consommation étant à la hausse, il convient de développer de nouvelles molécules amphiphiles correspondant aux exigences et aux besoins à la fois des industriels et des consommateurs (produits performants à coût de production réduit, éco-compatibles à faible impact environnemental). En 2011, le marché mondial des agro-tensioactifs représente 1,39 milliards d'euros<sup>12</sup>. Les agro-tensioactifs totalement naturels les plus développés actuellement sont les PolyGlycosides d'Alkyle (APGs).

En région Champagne Ardenne, l'ICMR (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 régionaux pour apporter son expertise dans la recherche de nouvelles synthèses, la compréhension de certains mécanismes d'action et dans l'analyse chimique de molécules issues de la biomasse.

La société ARD (AgroIndustrie Recherches & Développements) travaille depuis près de trente ans sur le concept de bioraffinerie du végétal, orienté vers une valorisation non alimentaire des ressources lignocellulosiques de la région. L'extraction et la purification de pentoses D-xylose et L-arabinose issus de la fraction hémicellulosique des co-produits du blé (son et paille), puis leur transformation en agents tensioactifs glycosidiques, les PolyPentosides d'Alkyle (APPs), est un axe de recherche privilégié. Ces tensioactifs font partie de la famille des APGs, mais ils se distinguent de leurs homologues dérivés du D-glucose (APGlu) par leur caractère hydrophobe plus marqué et des propriétés de surface très différentes. Actuellement, la volonté d'ARD est de développer de nouvelles voies de synthèse des APPs par conversion directe de la biomasse. A l'issue de nombreux travaux réalisés sur le son et la paille de blé, la faisabilité de la transglycosidation d'un polysaccharide de substrat végétal avec un alcool gras a été démontrée. Cependant, si la fraction hémicellulosique est effectivement valorisée sous forme de tensioactifs, il ressort de ce procédé un résidu solide lignocellulosique, reflet de la fraction cellulosique récalcitrante dans la réaction de glycosidation.



L'objectif essentiel de notre travail est de développer un procédé de production industrielle d'APGs par conversion directe de la biomasse lignocellulosique, qui soit efficient sur tout type de matière première végétale. La diversité et la complexité structurales et chimiques de la biomasse nous ont conduits à établir de prime abord les conditions optimales de glycosidation des monosaccharides entrant dans sa composition.

La présentation de nos résultats est articulée en trois temps que viennent clore une conclusion générale et le descriptif des perspectives d'avenir qui nous sont offertes en termes de rentabilité et de respect de l'environnement.

- Dans le premier chapitre, un état des lieux relatif aux agents tensioactifs et à l'évaluation de leur comportement en solution est réalisé. Les méthodes de synthèse des APGs sont explicitées, ainsi que leurs propriétés de surface et leur impact environnemental.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description de la réaction de glycosidation de monosaccharides par un alcool gras. L'utilisation de solvants soufrés permet de produire une large gamme d'APGs selon un protocole de synthèse ne nécessitant pas de catalyseur, transposable à de nombreux donneurs et accepteurs de glycosyle. Les procédés de recyclage des solvants sont décrits.
- Les résultats de la transglycosidation de matériaux lignocellulosiques sont présentés dans le troisième chapitre. Différents modes d'activation sont employés pour optimiser la conversion des polysaccharides. L'influence de l'origine botanique et de la composition en constituants pariétaux sur la réactivité des matières premières végétales est discutée.



### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - Production et réserves de pétrole brut dans le monde en 2012, INSEE.
- 2 - Énergie, technologie et politique climatique : les perspectives mondiales à l'horizon 2030, European Commission.
- 3 - Bidou, D. *Gaz de schiste : le chant des sirènes*, 5 septembre 2013, La Chaîne Energie.
- 4 - Décret n° 2005-295 du 22 mars 2005 portant publication du protocole de Kyoto à la convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques.
- 5 - Livre Blanc : énergie pour l'avenir : les sources d'énergie renouvelables, Commission des Communautés Européennes, Bruxelles, novembre 1997.
- 6 - Etat des énergies renouvelables en Europe, édition 2012, 12<sup>e</sup> bilan EurObserv'ER.
- 7 - Plan d'action national en faveur des énergies renouvelables, Période 2009 – 2020, Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer.
- 8 - Chiffres clés de l'énergie, édition 2012, Service de l'observation et des statistiques, Commissariat général du développement durable.
- 9 - Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, New York, Oxford University Press, 1998.
- 10 - Surfactants Market By Product Types (Anionic, Non-Ionic, Cationic, Amphoteric), Substrates (Synthetic/Petrochemical, Bio-Based/ Natural/Green), Geography & Applications – Global industry trends and forecasts to 2017, MarketsandMarkets, Rapport ASDR-46374, 26 novembre 2012.
- 11 - Règlement (CE) N° 1907/2006 du parlement européen et du conseil du 18 décembre 2006, concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).
- 12 - Biosurfactants Market - Global Scenario, Raw Material and Consumption Trends, Industry Analysis, Size, Share and Forecasts, 2011 – 2018, *Transparency Market Research*, 2012.



# CHAPITRE I

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : LES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE

---

Introduction	7
<b>I. Généralités sur les tensioactifs</b>	<b>7</b>
I.1. Définition	7
I.2. Classification et marché des tensioactifs	7
I.3. Propriétés des tensioactifs	15
<b>II. Les PolyGlycosides d'Alkyle</b>	<b>38</b>
II.1. Historique	38
II.2. Synthèse des PolyGlycosides d'Alkyle	39
II.3. Propriétés des PolyGlycosides d'Alkyle	45
II.4. Les applications commerciales des PolyGlycosides d'Alkyle	52
II.5. Les PolyPentosides d'Alkyle	54
<b>III. Objectifs et orientation de recherche</b>	<b>58</b>
Références bibliographiques	62

---



## INTRODUCTION

Les tensioactifs font partie de notre quotidien. L'ambivalence de leur structure et la diversité de leurs propriétés sont mises à profit dans de nombreux produits de la vie courante, notamment dans les détergents ménagers et industriels et dans les formulations cosmétiques. Les considérations environnementales liées à un marché en plein essor, incitent aujourd'hui à se détourner de la pétrochimie pour s'orienter vers l'utilisation de matières renouvelables et la production de tensioactifs non toxiques et biodégradables.

Les PolyGlycosides d'Alkyle (APGs) répondent à ces critères. Ces tensioactifs cent pour cent d'origine végétale sont constitués d'une chaîne alkyle provenant des huiles végétales et d'une tête glycosidique issue du fractionnement de polysaccharides naturels (amidon, hémicellulose, cellulose).

Ce chapitre constitue une mise au point bibliographique sur les tensioactifs et plus précisément sur les APGs et leurs propriétés.

## I. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS

### I.1. Définition

Les tensioactifs, encore appelés surfactifs ou agents de surface, sont des molécules naturelles ou synthétiques, constituées de deux parties d'affinité opposée (Figure I.1) :

- une partie hydrophobe, lipophile ou queue apolaire
- une partie hydrophile ou tête polaire



Figure I.1. Représentation schématique d'un tensioactif

Cette double polarité confère à ces substances dites amphiphiles la capacité de s'adsorber aux surfaces ou aux interfaces et ainsi d'abaisser la tension superficielle entre deux milieux non miscibles.

### I.2. Classification et marché des tensioactifs

#### I.2.1. Les différentes classes de tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés de différentes manières (importance économique, solubilité dans l'eau, valeur HLB, propriétés, applications ...) mais le classement le plus usuel à l'heure actuelle est fondé sur leur caractère ionique, c'est-à-dire la nature de leur tête polaire. Ils sont répartis en quatre classes<sup>1</sup> :

- les tensioactifs anioniques
- les tensioactifs cationiques
- les tensioactifs amphotères (ou zwitterioniques)
- les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs cationiques et anioniques ne sont généralement pas compatibles entre eux, mais ils sont compatibles avec les tensioactifs non ioniques.

#### × *Les tensioactifs anioniques*

Ce sont les tensioactifs les plus utilisés industriellement, notamment dans le domaine de la détergence, grâce à leur propriété moussante. En solution aqueuse, ils se dissocient pour donner naissance à un anion organique tensioactif et un cation de faible poids moléculaire. De nombreux groupes polaires peuvent conférer le caractère anionique. A titre d'exemple, nous citerons les carboxylates (ex. laurate de sodium dans les savons), sulfates (ex. lauryléther sulfate de sodium dans les shampoings et gels douche) et sulfonates (ex. dodécylbenzène sulfonate en détergence)<sup>2</sup>.

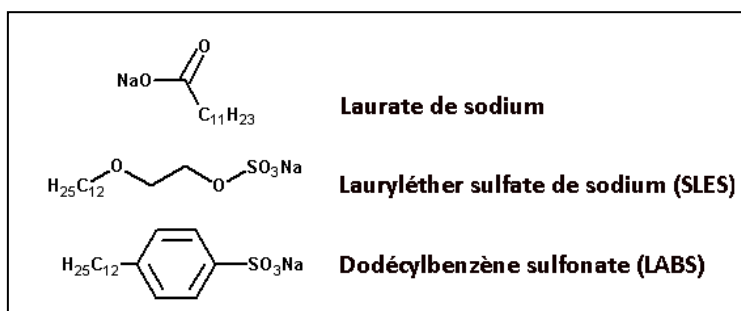


Figure I.2. Exemples de tensioactifs anioniques

#### × *Les tensioactifs cationiques*

Ces tensioactifs s'ionisent en solution aqueuse pour former des cations, dont la charge est, le plus souvent, portée par un atome d'azote. Insensibles aux pH élevés et stables même à forte concentration, ils sont appréciés pour leurs propriétés substantives, c'est-à-dire leur capacité à s'adsorber sur une grande variété de surfaces chargées négativement (cellulose, protéines, métaux, pigments ...) en leur conférant ainsi un comportement hydrophobe. Ce sont les produits actifs des assouplissants textiles employés pour réduire l'électricité statique présente dans les tissus. Les dérivés ammonium (ex. bromure de cétyltriméthylammonium dans les soins pour cheveux) sont les plus répandus.

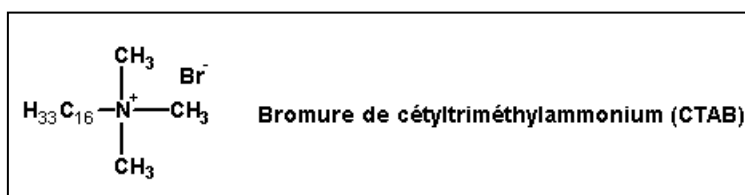


Figure I.3. Exemple de tensioactif cationique



### × Les tensioactifs zwitterioniques

Leur tête polaire est constituée de deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon le pH du milieu, s'ioniser en solution aqueuse et conférer au composé le caractère de tensioactif anionique ou cationique. Ils sont de bons agents mouillants, bactéricides et peu irritants. Ils sont compatibles en toutes proportions avec les autres tensioactifs, dont ils améliorent parfois les caractéristiques. Les N-alkylbétaines (ex. cocamidopropyl bétaine dans les gels douches) sont les plus connus.

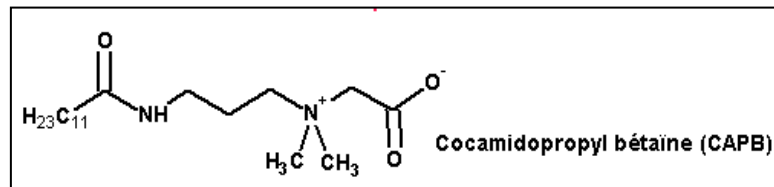


Figure I.4. Exemple de tensioactif zwitterionique

### × Les tensioactifs non ioniques

Ils ne se dissocient pas en solution. L'hydrophilie de leur tête polaire provient de fonctions hydroxyles (R-OH) ou éthers (R-O-R') qui ont une forte affinité pour l'eau. Ils sont insensibles aux variations de pH. Deux principales catégories se distinguent :

- les tensioactifs dérivés de diols (éthylène glycol, propylène glycol) à liaison ester, éther (alkylphénol polyoxyéthylénés), amide ou amine.
- les tensioactifs dérivés de polyols tels que le glycérol (ex. polyglycérol polyricinoléate, additif alimentaire émulsionnant), le sorbitol (ex. monooléate de sorbitane, additif alimentaire stabilisant), les mono- et polysaccharides (ex. lauryl polyglucosides, soins de la peau).

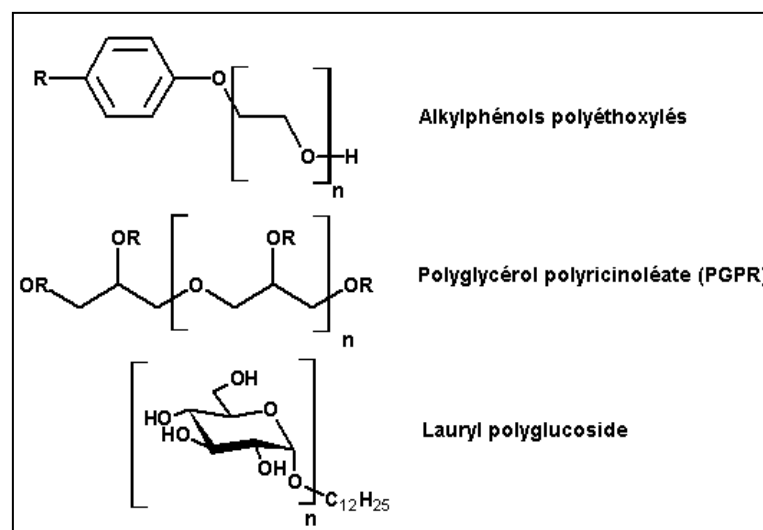


Figure I.5. Exemples de tensioactifs non ioniques

## I.2.2. Les agro-tensioactifs

Il convient de faire la distinction entre les tensioactifs naturels, les biotensioactifs et les agro-tensioactifs. Un tensioactif naturel est une molécule existante chez les organismes vivants du règne animal ou végétal, les saponines et la lécithine en sont des exemples<sup>3</sup>. Les biotensioactifs sont produits par l'action d'un micro-organisme biologique (levure, bactérie, champignon ...) <sup>4</sup>. Les lipopeptides et les sophorolipides sont des exemples de biotensioactifs.

Les agro-tensioactifs sont des tensioactifs partiellement ou totalement biosourcés. C'est à dire qu'une ou les deux parties (hydrophile et hydrophobe) sont d'origine végétale. Une grande variété d'intermédiaires chimiques peuvent entrer dans la composition des tensioactifs biosourcés pour leur fournir un caractère hydrophile (sucres, protéines ...) ou hydrophobe (acides gras, phospholipides, ...) <sup>5</sup>. Nous citerons, à titre d'exemple, les esters d'acides gras de polyglycérol (ex. polyglycérol monolaurate), les amines grasses éthoxylées (ex. cocoamine éthoxylate), les polyglycosides d'alkyle (ex. polyglucosides d'octyle/décyle) et les dérivés d'acides aminés (ex.  $N^{\alpha}$ -butyl,  $N^{\epsilon}$ -palmitoyl lysine).

Les agro-tensioactifs peuvent présenter certains avantages par rapport aux tensioactifs d'origine pétrochimique, comme une agressivité réduite vis à vis de l'épiderme, une meilleure biodégradabilité et bio-compatibilité (avec les boues et les plantes), une plurifonctionnalité, une bonne image marketing<sup>6</sup>... Leurs principaux inconvénients sont un prix parfois élevé (comparé au tensioactif d'origine pétrochimique) et les impuretés et les variabilités liées à la composition des matières premières (présence de pesticides, origine modifiée génétiquement ...).

Les APGs peuvent être qualifiés de tensioactifs 100% biosourcés, « totalement verts », respectueux de l'environnement, car ils sont synthétisés à partir de pentoses et d'hexoses, matières premières issues de l'industrie sucrière ou de l'amidon, abondantes et peu onéreuses, et à partir d'alcools gras contenus dans les huiles de trituration et de raffinage des graines oléagineuses (Figure I.6). Performants, facilement biodégradables, peu toxiques et présentant une très bonne tolérance dermatologique, les APGs entrent dans la composition de nombreuses formulations cosmétiques (ex. shampoing<sup>7</sup>, baume à lèvres<sup>8</sup>) et détergentes.

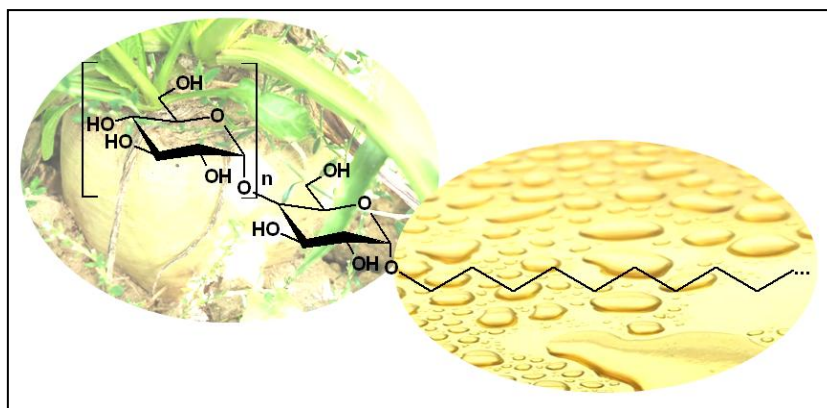


Figure I.6. Exemple d'un agro-tensioactif de type polyglucoside d'alkyle

### I.2.3. Le marché des tensioactifs

#### ✦ *État du marché mondial et perspectives*

Le marché des tensioactifs est un marché porteur. D'après une étude de l'ADEME menée en 2001 sur la substitution des tensioactifs d'origine pétrochimique par des tensioactifs issus de matières renouvelables<sup>9</sup>, le volume mondial de production est estimé à 11 millions de tonnes, dont plus de la moitié utilisées en détergence et près d'un tiers dans le secteur des industries techniques et agricoles. Les tensioactifs non ioniques représentent les plus gros volumes en Europe (environ 50 %), alors qu'au niveau mondial la classe des anioniques est prépondérante (> 60 %).

En 2006, la consommation mondiale en tensioactifs, toutes applications confondues, génère un chiffre d'affaires de 14 milliards d'euros<sup>10</sup>, avec une croissance annuelle globale de 2,6 % de 2006 à 2011. Les classes anioniques et non ioniques représentent alors 80 % du volume total, une partie des anioniques étant progressivement remplacée par les non ioniques, plus doux et moins toxiques. Une étude de Kline & Company prévoit un taux de croissance annuel de 2,6 % d'ici 2017<sup>11</sup>.

En 2018, le chiffre d'affaires pourrait dépasser, selon les prévisions des analystes<sup>12</sup>, 30 milliards d'euros, soit une croissance moyenne annuelle de 4,5 %. Cette tendance à la croissance est et sera "boostée" par une demande de plus en plus importante de la part des pays émergents de l'Asie et du Pacifique (Afrique, Moyen-Orient, Chine ...), contrastant avec une consommation stagnante voire déclinante en Europe Occidentale et en Amérique du Nord. La production de tensioactifs en Amérique du Sud devrait également connaître un essor, essentiellement grâce au Brésil. La part du marché des tensioactifs non ioniques devrait sensiblement augmenter d'ici 2018, mais les anioniques resteraient le second type de tensioactif le plus exploité en Afrique, au Moyen-Orient et dans les pays asiatiques (à l'exception de la Corée du Sud et du Japon)<sup>11</sup>.

#### ✦ *Etat du marché européen*

Selon les statistiques<sup>13</sup>, la production européenne des tensioactifs cationiques et amphotères est relativement constante alors que celle des non ioniques et des anioniques augmente depuis 1994. Le marché européen s'élève à plus de 2,5 millions de tonnes en 2002<sup>14</sup>, et connaît une croissance annuelle d'environ 3%.

Les détergences ménagère, industrielle et institutionnelle (I&I : écoles, hôpitaux, ...) sont les plus gros consommateurs de tensioactifs<sup>15</sup> (Figure I.7). Les produits d'entretien, de vaisselle, lessives et adoucissants sont les applications majoritaires de la détergence ménagère. L'industrie alimentaire, très préoccupée par les problèmes d'hygiène et de désinfection, occupe une part importante du marché de la détergence industrielle.

Le secteur de la cosmétique comprend la cosmétique rincée, où la propriété de détergence est recherchée (produits d'hygiène tels que shampoings, gels douche et

dentifrices) et la cosmétique blanche, où la propriété émulsionnante est recherchée (produits de beauté tels que les crèmes, laits et maquillages).

Les tensioactifs sont également très utilisés pour des usages industriels et agricoles (nettoyage et dégraissage de matériaux, synthèse de matières plastiques, dispersion de pigments dans les peintures, élaboration de produits phytosanitaires et d'engrais, traitement du cuir, ...)

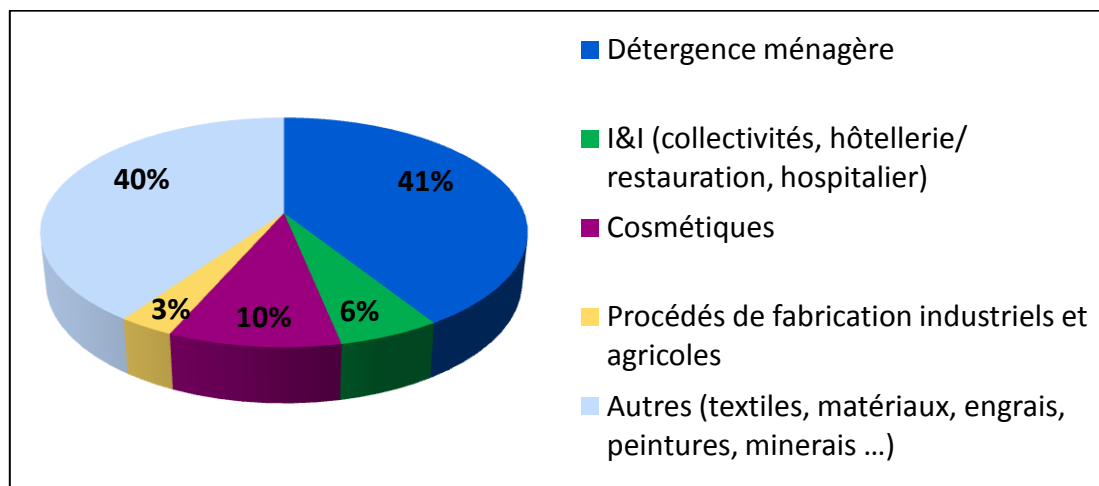


Figure I.7. Segmentation du marché européen des tensioactifs par secteur d'application en 2002

#### × *Etat du marché des agro-tensioactifs*

Le développement de nouvelles molécules d'origine végétale permet de répondre aux inquiétudes croissantes des industriels et des législateurs vis-à-vis de la sécurité des personnes (toxicité, inflammabilité) et du respect de l'environnement (biodégradation, écotoxicité) et constitue une alternative à l'utilisation de composés pétrochimiques. En 2002, la part de marché des agro-tensioactifs est comprise entre 25 % et 30 % de la consommation totale<sup>15</sup> (Tableau I.1.), et elle tend à s'accroître. Les secteurs de la détergence et des cosmétiques consomment plus de 70 % des agro-tensioactifs (Figure I.8.), avec un taux de pénétration de 23 % en détergence ménagère et de 80 % en cosmétique.

Origine	Volume (kt)	Répartition
Origine pétrolière	1720	69 %
Origine végétale	625	25 %
Origine animale	179	6 %
Total	2524	100%

Tableau I.1. Marché européen des tensioactifs par origine en 2002

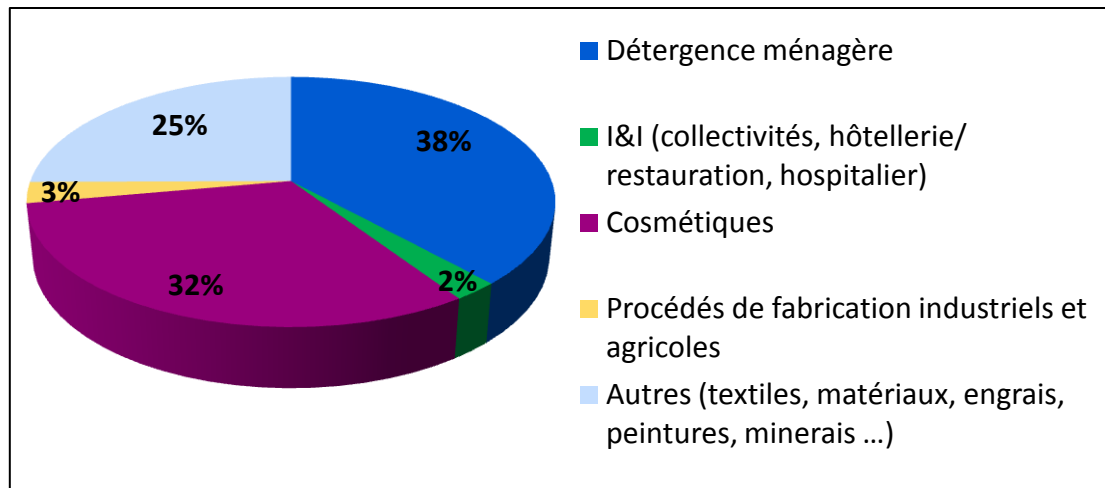


Figure I.8. Segmentation du marché européen des agro-tensioactifs par secteur d'application en 2002

Avec l'entrée en vigueur du règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation, and restriction of Chemicals) le 1<sup>er</sup> juin 2007, et les exigences de biodégradabilité et de respect de l'environnement<sup>16</sup>, l'industrie des tensioactifs est à l'épreuve du développement durable<sup>17</sup> et doit s'orienter vers des tensioactifs à base de substances renouvelables. En outre, la sensibilisation à la santé, au bien-être et à la protection environnementale contribuent à l'émergence de gammes de produits verts. Les consommateurs deviennent soucieux de la qualité de l'air et de l'innocuité des produits détergents pour la maison. Les chaînes de restauration et les groupes hôteliers au rayonnement européen ou international souhaitent montrer un profil respectueux de l'environnement et en faveur du développement durable. Les promesses affichées par les produits de soins (anti-rides, anti-âge, rajeunissement de la peau) sont de plus en plus ambitieuses et incitent les leaders de la cosmétique à favoriser les produits végétaux aussi bien pour les éléments actifs que pour les tensioactifs. Enfin, l'apparition d'une réglementation sur les produits chimiques de plus en plus contraignante et l'agrément de matières premières, de formulations et de produits respectueux de l'environnement (certifications Ecocert, Ecolabel ...) contribuent au développement des agro-tensioactifs.

En 2005, la France consomme 400 000 tonnes de tensioactifs, dont 110 000 d'origine végétale. 42 000 tonnes d'agro-tensioactifs sont utilisés en détergence ménagère et 35 000 tonnes en cosmétique. Le taux de pénétration des agro-tensioactifs représente respectivement 20 à 25 % et 60 à 80 % dans ces secteurs. Cette différence s'explique essentiellement par le prix des formulations cosmétiques, plus élevés que celui des détergents, donc moins affecté par le coût élevé des agro-tensioactifs.

Une étude prospective du marché des tensioactifs et agro-tensioactifs a été menée en 2007 par l'ADEME<sup>18</sup> en s'appuyant sur un modèle prospectif construit sur la base de sept facteurs d'évolution regroupés en trois composantes principales :

- **Une composante économique** (prix des matières d'origine fossile et instauration d'incitations fiscales)
- **Une composante environnementale** (aspects réglementaires relatifs à la santé et à l'environnement, mobilisation des acteurs des filières industrielles concernées, prise de conscience environnementale de la part des utilisateurs)
- **Une composante technologique** (efforts de recherche et de développement publics et privés)

Ce modèle permet de quantifier le marché atteint, les quantités de matières premières et les superficies mobilisées. Bien que la France dispose d'un potentiel non négligeable en ressources renouvelables, notamment lignocellulosiques, elle affiche un retard industriel de plus d'une vingtaine d'années sur les USA et de cinq à dix ans sur les pays européens les plus avancés, tels que l'Allemagne. En se basant sur le scénario possible d'évolutions économique, sociétale et technologique en faveur des agro-produits, tel que décrit ci-après :

- Contexte géopolitique conflictuel, le prix du baril évoluant par ajustement *ad hoc*,
- Prise de conscience sociétale en faveur des bioproduits,
- Recherche se mettant en place et se concentrant davantage sur les bioproduits,

l'étude prévoit une croissance du marché français de 7,5 % de 2005 à 2015 et de 2015 à 2030. Le marché des tensioactifs devrait ainsi se stabiliser autour de 400 kt/an en 2015, et 380 kt/an en 2030, avec un taux de pénétration des agro-tensioactifs croissant de 40 % en 2015 et 45 % en 2030<sup>18</sup>.

L'absence d'agro-tensioactifs économiquement compétitifs par rapport aux tensioactifs d'origine pétrochimique reste un problème majeur. Néanmoins, la demande croissante de produits respectueux de l'environnement de la part des consommateurs et les tensioactifs éco-compatibles proposés par les industriels surpassent ce problème et permettent au marché des agro-tensioactifs de se développer. En 2011, le marché mondial des agro-tensioactifs représentait 1,39 milliards d'euros<sup>19</sup>, et avec un taux de croissance de 3,5 %, il devrait atteindre 1,76 milliards d'euros d'ici 2018. Dans l'ensemble du marché mondial, l'espace ouest-européen devrait maintenir sa position de meneur en termes de volumes produits et consommés et de chiffre d'affaire. En 2018, l'Europe devrait profiter de 53 % de part du marché des tensioactifs bio-sourcés en chiffre d'affaire global, suivie par l'Amérique du Nord. Les détergents ménagers et les soins personnels resteront les premiers concernés, avec une contribution de plus de 56 % du marché mondial des agro-tensioactifs. Les principaux tensioactifs proposés sur le marché sont les polyglycosides d'alkyle, les esters gras de sorbitan et les polypentosides d'alkyle (APPs).

Avec une capacité de production mondiale estimée à 60 kt/an en 2000<sup>9,20</sup>, les APGs sont les plus importants tensioactifs dérivés de sucres (la consommation en sucro-esters et en acyl glucamides ne dépassant pas 2 et 20 kt/an respectivement). En 2002, le marché mondial atteint 100 kt/an dont 50 pour l'Europe<sup>16</sup>, témoignant d'une croissance très rapide.

### I.3. Propriétés des tensioactifs

Les tensioactifs sont des composés qui, dissouts dans un liquide, sont préférentiellement adsorbés à une interface, ce qui leur permet d'améliorer la mouillabilité d'un liquide, de stabiliser une mousse ou une émulsion, de favoriser la dispersion d'un solide dans un liquide<sup>21</sup> ... Les propriétés physico-chimiques des tensioactifs, qui déterminent leurs applications potentielles, dépendent de plusieurs grandeurs physiques.

#### I.3.1. Balance Hydrophile – Lipophile

##### I.3.1.a. Concept

La HLB, définie par Griffin<sup>22</sup>, est une valeur empirique qui représente la polarité globale des molécules amphiphiles. La HLB d'un tensioactif est liée à sa solubilité. Elle s'étend sur une échelle de 0 à 20, avec les valeurs basses associées à la lipophilie (tensioactifs solubles dans les graisses) et les valeurs hautes associées à l'hydrophilie (tensioactifs solubles dans l'eau). La HLB est l'expression directe de l'équilibre hydrophile/lipophile, qui conditionne les propriétés et donc les applications des tensioactifs (Tableau I.2.).

Propriété du tensioactif	Valeurs de HLB	Solubilité
Antimousse	1,5 – 3	↑ Lipophile
Emulsifiant eau dans huile	3 – 6	
Mouillant	7 – 9	
Emulsifiant huile dans eau	8 – 18	↓ Hydrophile
Détergent	13 – 15	
Peptisant – solubilisant	15 – 18	

Tableau I.2. Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB<sup>23</sup>

Par exemple, on emploiera un tensioactif hydrosoluble pour réaliser une émulsion huile dans eau, pour solubiliser une huile ou pour obtenir une action détergente. A l'inverse, un tensioactif liposoluble sera utilisé pour dissoudre un composé hydrophile dans une huile ou pour réaliser une émulsion eau dans huile.

##### I.3.1.b. Méthodes de détermination de la HLB

La HLB peut être déterminée expérimentalement par spectroscopies de RMN ou masse, ou à partir de la CMC et de la tension de surface ...

Il est possible de calculer approximativement la valeur de HLB des tensioactifs polyéthoxylés par la méthode empirique de Griffin (Éq. 1)<sup>22</sup>, avec H et L les masses molaires respectives de la partie hydrophile et de la partie lipophile. Cette relation n'est cependant pas adaptée aux autres tensioactifs, car elle ne tient pas compte des contre-ions dans le cas

de tensioactifs ioniques, ni de l'existence d'insaturations ou de groupes fonctionnels sur la chaîne hydrophobe.

$$HLB = \left( \frac{H}{H + L} \right) \times 20 \quad (1)$$

Pour tenir compte de ces contraintes, Davies et Rideal ont<sup>23</sup> développé une méthode incrémentielle (Éq. 2) dans laquelle la HLB est calculée par addition des incréments de valeurs correspondant à chaque groupe lipophile ( $i_{lipophiles}$ ) et à la nature des sites hydrophiles présents ( $i_{hydrophiles}$ ). On considère que l'équilibre hydrophile/lipophile est à 7, un tensioactif à tendance hydrophobe ayant une HLB inférieure à 7, et un tensioactif à tendance hydrophile ayant une HLB supérieure à 7.

$$HLB = 7 + \sum i_{hydrophiles} - \sum i_{lipophiles} \quad (2)$$

La HLB est une propriété additive. Sa valeur pour un mélange de deux tensioactifs A et B est exprimée par la relation suivante, où  $f_A$  est la fraction massique du composé A dans le mélange (Éq. 3) :

$$HLB_{mélange} = f_A \cdot HLB_A + (1-f_A) \cdot HLB_B \quad (3)$$

Cette relation suppose qu'il n'y ait pas d'interactions entre les composés A et B, ce qui est rarement le cas.

### I.3.2. Concentration micellaire critique et tension de surface

#### I.3.2.a. Tension de surface ( $\gamma$ )

La tension de surface ou tension superficielle est la tension qui existe à l'interface entre un gaz et un liquide. La tension interfaciale est la tension qui existe à l'interface entre deux liquides non miscibles ou entre un liquide et un solide. De par leur structure amphiphile, les tensioactifs sont capables de s'adsorber et de s'accumuler sur tous les types d'interface et d'abaisser la tension à l'interface.

#### I.3.2.b. Concentration Micellaire Critique (CMC)

Prenons l'exemple d'une solution aqueuse de tensioactif. A faible concentration, les molécules de tensioactif sont dispersées dans l'eau à l'état de monomères, avec une adsorption préférentielle à l'interface eau-air (Figure I.9. A), car l'air est un environnement plus favorable à la queue hydrophobe que l'eau. La présence des molécules tensioactives à l'interface abaisse la tension superficielle. Au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente, les molécules saturant l'interface (B) et abaissent graduellement la tension de surface. La CMC est la concentration au-dessus de laquelle l'interface est saturée et une partie des molécules de tensioactif se rassemblent sous forme d'agrégats appelés micelles (C), mesurant entre 0,001 et 1  $\mu\text{m}$ . Au-delà, la tension de surface n'est plus modifiée, même à des concentrations nettement supérieures à la CMC. La valeur de la CMC à une température donnée est caractéristique de la structure d'un tensioactif<sup>24</sup>, elle peut



être affectée par la température de la solution et par la présence d'électrolytes ou de composés organiques (impuretés ou sous-produits du procédé de fabrication du tensioactif).

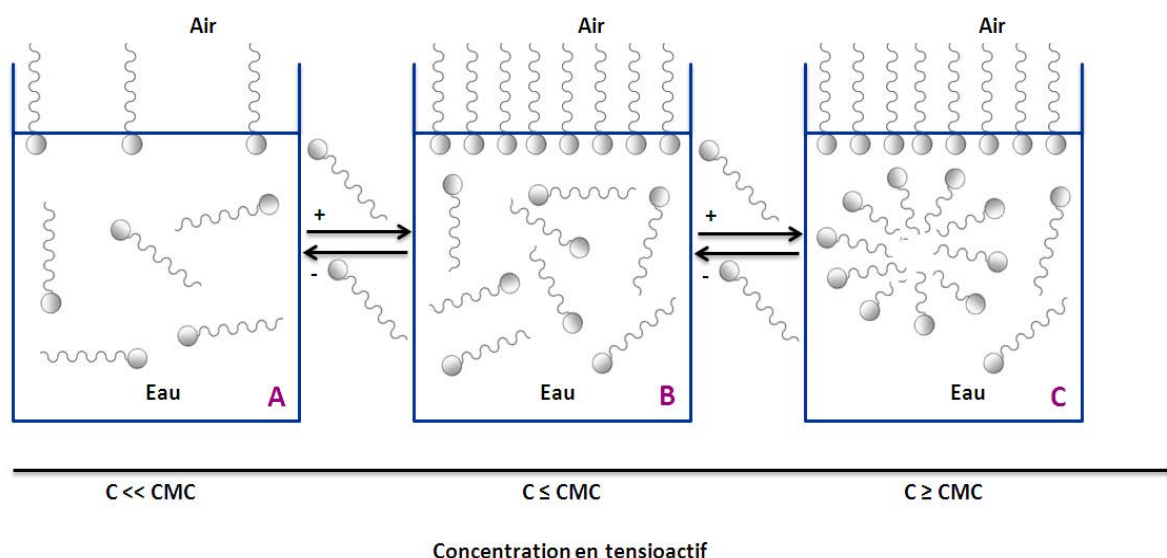


Figure I.9. Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration

Les micelles sont dites « directes » lorsque les queues hydrophobes sont orientées vers l'intérieur, en contact entre elles, tandis que les têtes polaires sont orientées vers l'extérieur au contact de l'eau. Dans un corps gras, les micelles sont dites « inverses » avec les têtes polaires hydrophiles vers l'intérieur et les chaînes hydrocarbonées lipophiles en contact avec le corps gras. Les molécules de tensioactif qui constituent les micelles sont en équilibre permanent avec les monomères de tensioactif en solution et à l'interface, et l'échange des molécules se fait à une fréquence très rapide<sup>25</sup> de l'ordre de  $10^4$  à  $10^7 \text{ s}^{-1}$ .

### I.3.2.c. Mesure de la CMC

Il n'existe pas moins de 71 méthodes pour déterminer la valeur de la CMC. La micellisation peut être suivie par spectroscopie RMN, conductimétrie, calorimétrie, viscosimétrie<sup>26,27</sup> ... La tensiométrie est la méthode expérimentale la plus utilisée<sup>27</sup>. Cette dernière est basée sur la mesure de la force exercée par une solution de tensioactifs sur une lame (méthode de Wilhelmy) ou un anneau (méthode de Lecomte du Noüy), en fonction de la quantité de tensioactif en solution. Nous avons utilisé la méthode de Wilhelmy. La lame de platine rugueuse, de longueur connue et reliée à une microbalance, est plongée dans la solution de tensioactif afin de mouiller l'intégralité de la lame. Elle est ensuite remontée jusqu'à ce que l'extrémité inférieure affleure exactement la surface du liquide sans que le ménisque du liquide ne s'en détache<sup>28</sup> (Figure 1.10.). A cet instant, la force exercée sur la lame pour équilibrer la microbalance est proportionnelle à la tension de surface selon l'équation de Wilhelmy (Éq. 4) où  $F$  est la force exercée sur la balance,  $L$ , la longueur de la lame immergée,

$\theta$ , l'angle de contact (formé par la lame et la tangente du ménisque) et  $\gamma$ , la tension superficielle (Figure I.10.). La méthode consiste à mesurer la tension superficielle à différentes concentrations en tensioactif en réalisant des dilutions successives de la solution.

$$\gamma = \frac{F}{L \cdot \cos\theta} \quad (4)$$

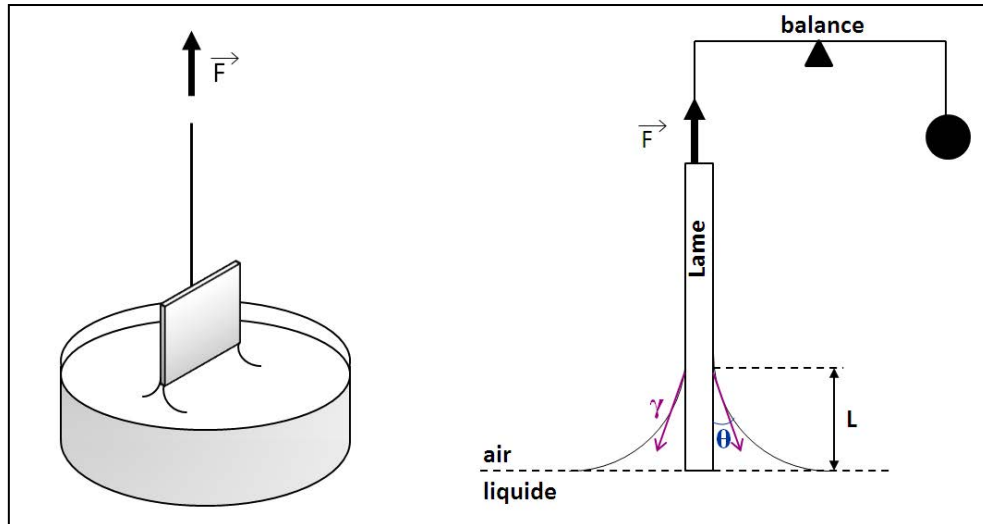


Figure 1.10. Illustration des forces exercées par la lame immergée et schéma d'un dispositif utilisant la lame de Wilhelmy

On peut alors tracer la courbe de variation de la tension superficielle en fonction du logarithme décimal de la concentration de tensioactif en solution. La concentration en tensioactif au point de rupture de la pente correspond à la CMC (Figure 1.11.). Cette courbe permet également de déterminer la  $C_{20}$ , concentration à laquelle un tensioactif abaisse la tension de surface de 20  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Ainsi, pour l'eau, sa tension de surface passe de 73 à 53  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Le logarithme négatif de cette grandeur ( $pC_{20} = -\log C_{20}$ ), introduit par Rosen<sup>29</sup>, traduit l'efficacité d'un tensioactif.

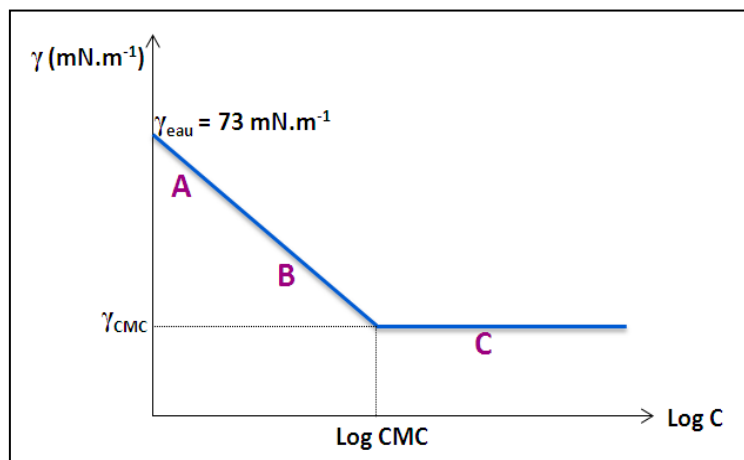


Figure I.11. Courbe standard  $\gamma = f(\text{Log } C)$  d'un tensioactif solubilisé dans l'eau obtenue par tensiométrie

### I.3.2.d. Efficacité et performance

Connaître la CMC d'un tensioactif permet d'évaluer son efficacité et sa performance. La Figure I.12 décrit l'évolution de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif dans trois situations différentes : A, B, et C.

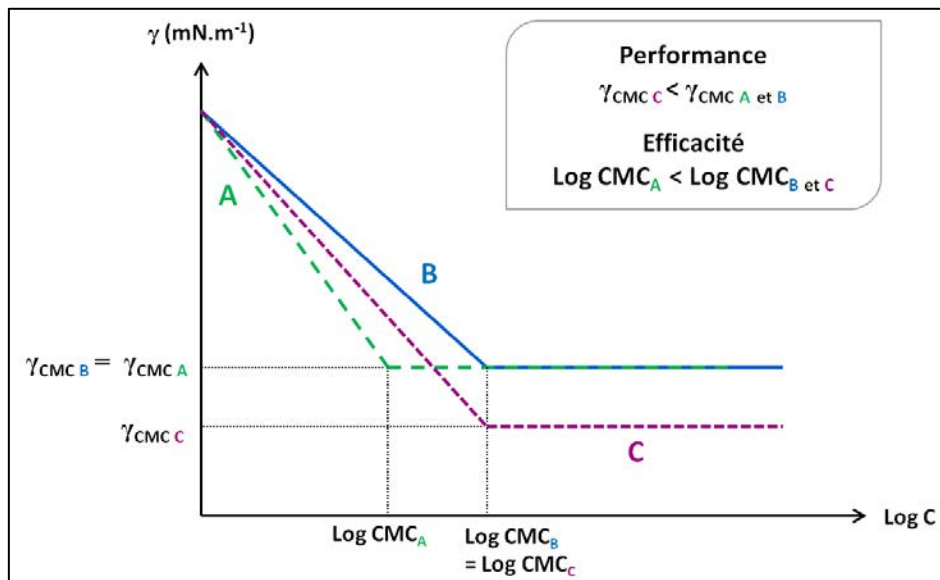


Figure I.12. Schéma de la fluctuation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif dans trois situations différentes A, B et C

Dans le cas où la tension superficielle de C après la CMC est plus basse que celles de A et B, c'est-à-dire que  $\gamma_{CMC\ C} < \gamma_{CMC\ A\ et\ B}$ , le tensioactif du cas C sera décrit comme plus performant que les tensioactifs des cas A et B. La **performance** (*effectiveness* en anglais) peut être décrite comme l'efficacité d'adsorption aux interfaces<sup>30</sup>.

Dans le cas où le logarithme de la CMC du composé du cas A est inférieur à celui des composés des cas B et C, c'est-à-dire que  $\text{Log CMC}_A < \text{Log CMC}_{B\ et\ C}$ , le tensioactif du cas A sera décrit comme plus efficace que les tensioactifs des cas B et C. L'**efficacité**<sup>30</sup> (*efficiency* en anglais) peut être décrite comme l'efficacité d'autoagrégation des tensioactifs.

### I.3.2.e. Facteurs influençant la CMC

#### \* Structure du tensioactif

La nature des deux entités qui composent une molécule amphiphile joue sur la balance de polarité et, par conséquent, sur la valeur de la CMC et la polarité globale du tensioactif (en partie décrite par le HLB, Chapitre I, I.3.2.).

↳ La partie hydrophobe<sup>21c</sup> – Pour une série de tensioactifs ayant la même tête polaire, la valeur de la CMC tend à décroître lorsque la chaîne hydrophobe augmente. L'addition d'un groupement méthylène supplémentaire à une chaîne hydrophobe de type linéaire divise la valeur de la CMC par deux dans le cas d'un tensioactif ionique, et par 5 dans le cas d'un non ionique ou d'un zwitterionique. Cet effet s'atténue lorsque la chaîne hydrophobe dépasse 16

atomes de carbone et, au-delà de 18 atomes de carbone, la CMC reste approximativement inchangée, du fait d'un phénomène d'enroulement des chaînes longues. Klevens<sup>31</sup> a établi une relation permettant de prédire la valeur de la CMC en fonction du nombre  $n_c$  d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe (Éq. 5), et de deux constantes A et B caractéristiques d'un tensioactif donné à une température donnée.

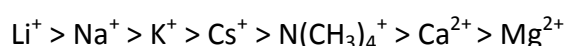
$$\log \text{CMC} = A - B.n_c \quad (5)$$

Dans le cas où la chaîne hydrophobe est branchée ou contient des doubles liaisons carbone-carbone, le tensioactif a généralement une CMC supérieure à son homologue à chaîne linéaire ou saturée. L'introduction d'un groupement polaire tel que  $-O-$  ou  $-OH$  dans la partie lipophile du tensioactif augmente la CMC.

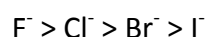
↳ La partie hydrophile<sup>21c</sup> – Les valeurs de CMC des tensioactifs ioniques et non ioniques sont respectivement de l'ordre de  $1 \times 10^{-2}$  M et  $1 \times 10^{-4}$  M. Les tensioactifs contenant deux parties hydrophiles présentent une CMC supérieure à ceux constitués d'une seule tête hydrophile (avec des parties lipophiles équivalentes).

#### × **Nature du contre-ion**

Pour les tensioactifs ioniques, la distance du contre-ion à la tête polaire est régulée par sa charge et sa polarisabilité. Plus la charge et la polarisabilité sont élevées, et plus le rayon hydraté est petit, plus la liaison ionique créée est forte. Le tensioactif devient alors moins polaire, et les répulsions électrostatiques entre tensioactifs sont minimisées. La micelle ionique tend alors vers un caractère plus « non-ionique » et la CMC est abaissée<sup>21c</sup>. Pour une série de tensioactifs anioniques tels que les lauryl sulfates, la valeur de la CMC décroît dans l'ordre :



Pour une série de tensioactifs cationiques tels que les sels de dodecylpyridinium (cationiques), la valeur de la CMC décroît selon l'ordre :



#### × **Présence d'additifs**

La présence d'additifs perturbe la valeur de la CMC. La présence d'impuretés ou de sous-produits organiques résultant de la synthèse de tensioactifs peut modifier significativement la valeur de la CMC par rapport à celle d'un tensioactif sous forme pure.

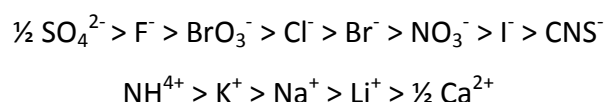
↳ Electrolytes – La présence de sels a un effet plus prononcé sur les tensioactifs ioniques que sur les zwitterioniques et les non ioniques.

Pour les tensioactifs ioniques, la micellisation est freinée par les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des monomères, c'est pourquoi leur CMC est nettement supérieure à celle des tensioactifs non ioniques. L'ajout d'électrolytes diminue

fortement la valeur de la CMC des tensioactifs ioniques, en raison d'une concentration accrue d'électrolytes au voisinage des têtes polaires, qui induit un écrantage des charges à la surface des agrégats. Cet écrantage réduit les répulsions électrostatiques entre tensioactifs, les têtes polaires peuvent donc se rapprocher les unes des autres et s'agréger plus facilement, ce qui diminue la valeur de la CMC. L'effet de la concentration en électrolyte  $C_i$  sur la valeur de la CMC est donné par l'équation de Corrin et Harkins<sup>32</sup> (Éq. 6) où  $a$  et  $b$  sont des constantes caractéristiques d'une tête polaire à une température donnée.

$$\log \text{CMC} = -a \cdot \log C_i + b \quad (6)$$

Dans le cas des tensioactifs non ioniques et zwitterioniques, l'addition d'électrolytes modifie la solubilité des monomères de tensioactifs dans l'eau. Deux phénomènes peuvent survenir<sup>21c</sup>. Dans un premier cas, les ions mous seraient capables de s'adsorber aux interfaces, créant ainsi une zone interfaciale composée d'eau et de têtes polaires enrichie en ions<sup>33</sup> : la solubilité des tensioactifs dans l'eau et leur CMC sont donc augmentées. Ce phénomène est appelé « salting-in » et ces électrolytes sont dit hydrotropes. Ce sont souvent des ions avec un petit rapport charge ionique / taille, tels que  $\text{CNS}^-$ . A l'inverse, les électrolytes dit lyotropes se désorbent ou ne s'adsorbent pas aux monomères, réduisant leur solubilité dans l'eau et leur CMC et créant ainsi une zone interfaciale appauvrie en ions. Il s'agit des ions avec un large rapport charge ionique / taille, tels que  $\text{F}^-$ . Ce phénomène est appelé « salting-out ». L'efficacité des électrolytes à abaisser la valeur de la CMC<sup>34</sup> suit la série dite de Hofmeister qui décrit l'effet des électrolytes sur la précipitation des protéines.



↳ Additifs organiques – Les additifs de classe I sont des composés organiques polaires, tels que les alcools et les amines, qui, à faible concentration, sont capables d'abaisser la valeur de la CMC en réduisant les répulsions entre tensioactifs<sup>21c</sup>. Ces additifs ont tendance à s'adsorber soit à proximité de l'interface micelle-eau (additif à courte partie hydrophobe), soit au centre de la micelle, entre les monomères de tensioactif (additif à plus longue partie hydrophobe). L'interaction entre tensioactifs et additifs est maximale et la dépression de la CMC est accentuée lorsque leurs groupes hydrophobes respectifs sont approximativement de la même longueur.

Les additifs de classe II modifient les interactions eau-tensioactif<sup>21c</sup>. L'urée, le formamide, et les sels de guanidinium améliorent le degré d'hydratation de la tête polaire des tensioactifs non ioniques, repoussant ainsi la micellisation et augmentant la valeur de la CMC. Le dioxane et l'éthylène glycol, quant à eux, affectent le paramètre de solubilité de l'eau, améliorant alors la solubilité des monomères de tensioactifs, et donc la CMC.

### × **Température**

La température est un facteur clé de la solubilisation et de la micellisation des tensioactifs. L'augmentation de la température entraîne une diminution de l'agencement des molécules d'eau entre elles et de leur structuration autour des groupements chimiques avec lesquels elles interagissent<sup>21c</sup>. Il en résulte une diminution de l'hydratation des têtes hydrophiles, favorisant la micellisation. Cependant, ce phénomène autour des chaînes lipophiles défavorise la micellisation. La balance entre ces deux effets opposés détermine l'évolution de la CMC. En règle générale, sous l'effet de l'augmentation de la température, la CMC est décroissante jusqu'à sa valeur minimum (autour de 25 °C et 50 °C pour les tensioactifs ioniques et non ioniques, respectivement) puis croissante.

## **I.3.3. Structure et morphologie des tensioactifs**

### **I.3.3.a. Morphologie des monomères**

D'un point de vue énergétique, l'adsorption à l'interface eau-air est plus favorable que la micellisation car les têtes polaires sont entièrement solvatées par l'eau et les queues hydrophobes interagissent avec l'air, plus lipophile que l'eau. Dans l'eau, les interactions entre les têtes polaires et le solvant induisent des diminutions d'énergie, tandis que les interactions entre queues hydrophobes et solvant induisent une augmentation d'énergie. Le tensioactif en solution cherche donc en permanence à réduire son énergie, et la micellisation en est une conséquence. En effet, lors de la formation d'agrégats, les têtes polaires se solvatent mieux et les queues hydrophobes forment une pseudo-phase organique. Cette organisation réduit les interactions eau - parties hydrophobes et favorise la solvataion des têtes. Une autre approche de la formation des micelles peut être faite en tenant compte des interactions attractives entre les parties hydrophobes (interaction de Van der Waals et forces de Debye) et les interactions répulsives entre les têtes polaires. L'agrégation, et la morphologie des agrégats, sont le résultat de l'équilibre entre ces forces. L'énergie totale du système peut être décrite comme la somme des énergies des interactions entre les tensioactifs, et entre chacun des tensioactifs et le solvant. La morphologie des agrégats découle donc de la structure des tensioactifs<sup>21c,35</sup>, de la nature et de la taille de la tête polaire et de la longueur de la queue hydrophobe. La structure des tensioactifs peut être :

- **monocaténaire, bicaténaire** ou **tricaténaire** (Tableau I.3, Entrées 1-3), selon que la tête polaire porte respectivement une, deux ou trois chaînes alkyles,
- **bolaforme** (Entrée 4), lorsque deux têtes polaires sont reliées par un ou deux segments hydrophobes,
- **gémuni** (Entrée 5), lorsque deux têtes polaires portent chacune une chaîne hydrophobe et sont reliées entre elles par un segment hydrophobe appelé espaceur mésogène.

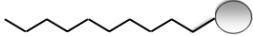
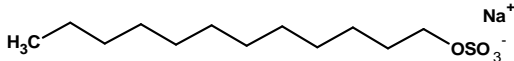
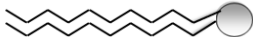
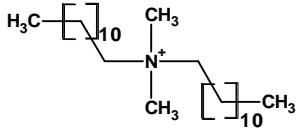

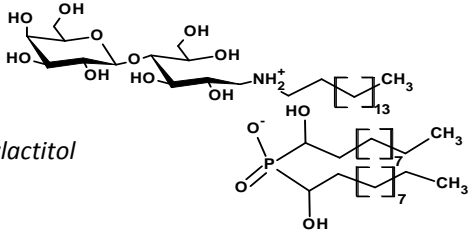
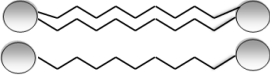
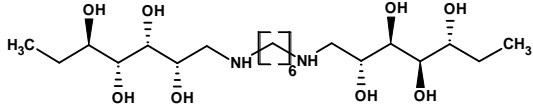
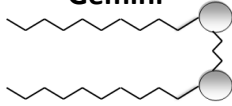
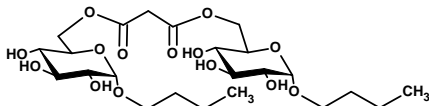
Entrée	Morphologie du tensioactif	Exemple
1	<b>Monocaténaire</b> 	<i>Dodécylsulfate de sodium</i> 
2	<b>Bicaténaire</b> 	<i>Bromure de diméthyl-dodécyl ammonium</i> 
3	<b>Tricaténaire</b> 	<i>Bis(α-hydroxydodécyl) phosphinate de 1-N-dodécylammonium-1-déoxylactitol</i> 
4	<b>Bolaforme</b> 	<i>1-(1-Deoxy-D-mannitol-1-ylamino)-6-(1-deoxy-D-glucitol-1-ylamino)hexane</i> 
5	<b>Gémini</b> 	<i>1,5-bis-[6-O-(n-butyl-α-D-glucoopyranoside)] glutarate</i> 

Tableau I.3. Classement des structures de tensioactifs

### I.3.3.b. Prédiction du type d'agrégation, théorie d'Israelachvili

Le mode d'agrégation est fonction de la structure de la molécule tensioactive<sup>36</sup> (queue hydrophobe flexible, segment rigide, tête hydrophile, espaceur) et des paramètres intrinsèques de la solution de tensioactifs<sup>37</sup> (solvant, température, pH, présence d'ions métalliques, de co-tensioactifs ou de sels...). Israelachvili<sup>38</sup> *et al.* ont relié l'approche énergétique de l'agrégation aux contraintes géométriques imposées par la structure des agrégats. Pour cela, les auteurs ont défini le paramètre d'empilement  $p$  (Éq. 7), qui est le rapport entre le volume  $V$  occupé par la partie hydrophobe au cœur de la micelle et la surface  $a_0$  occupée par la partie hydrophile à l'interface micelle-solution multipliée par la longueur critique  $l_c$  de la chaîne hydrophobe (Figure I.13.). Cette longueur représente la longueur maximale pour laquelle la chaîne alkyle peut être considérée comme fluide et non figée dans une structure cristalline.

$$p = \frac{V}{l_c \cdot a_0} \quad (7)$$

Dans le cas d'une chaîne alkyle, les paramètres  $V$  ( $\text{\AA}^3$ ) et  $l_c$  ( $\text{\AA}$ ) sont calculés par les équations (8) et (9) en fonction du nombre d'atomes de carbone  $n_c$  de la chaîne<sup>39</sup>.

$$V = 27,4 + 26,9 (n_c - 1) \quad (8)$$

$$l_c = 1,5 + 1,265 (n_c - 1) \quad (9)$$

La valeur de  $a_0$  ( $\text{\AA}^2$ ) peut être déterminée par tensiométrie<sup>40</sup> ou par diffraction des rayons X. Par tensiométrie, la valeur de  $a_0$  est calculée à partir de la valeur de la concentration superficielle ou excès de surface  $\Gamma$ , à température constante (Equation 10).

$$a_0 = \frac{10^{20}}{Na \cdot \Gamma} \quad (10)$$

$Na$ , le nombre d'Avogadro ( $Na = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$\Gamma$ , la concentration superficielle, ou excès de surface ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ )

Cette concentration superficielle  $\Gamma$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ) est donnée par l'équation de Gibbs (11), exprimant la décroissance de la tension de surface en fonction du logarithme népérien de la concentration en tensioactif.

$$\Gamma = - \frac{1}{nRT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad (11)$$

$n$ , la constante de dissociation,  $n = 1$  pour les tensioactifs non ioniques,  $n = 2$  pour les tensioactifs ioniques

$R$ , la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$ , la température (K)

$\gamma$ , la tension de surface ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$C$ , la concentration en tensioactif ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Expérimentalement, l'excès de surface  $\Gamma$  est calculé à partir de la pente  $\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C}$  de la courbe  $\gamma = f(C)$ .

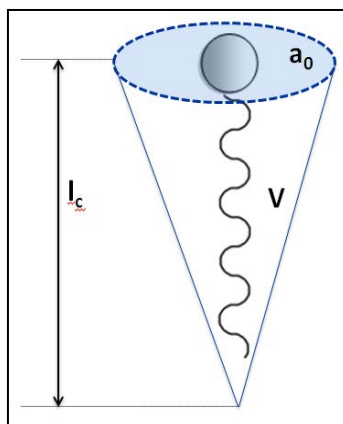


Figure I.13. Représentation schématique d'un tensioactif et de l'espace qu'il occuperait dans un agrégat



La structure des micelles (sphérique, cylindrique, discoïde, lamellaire en bicouche ou en vésicule, inverse...) peut être déduite de la géométrie des tensioactifs grâce au paramètre d'empilement (Tableau I.4.).

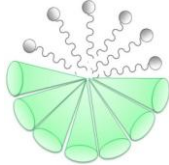
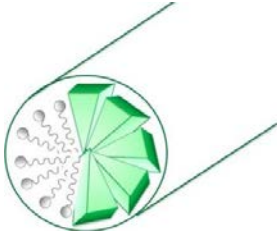
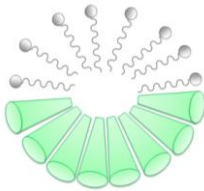
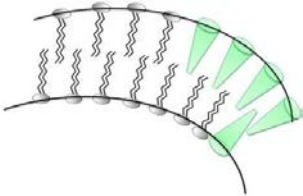
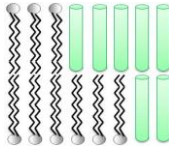
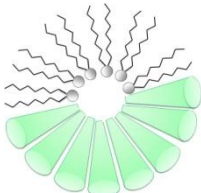
Tensioactif	$p = V/l_c \cdot a_0$	Organisation des micelles	Morphologie
Monocaténaire à large tête polaire	$0 - 1/3$		Micelle directe, sphérique
Monocaténaire à courte chaîne hydrophobe	$1/3 - 1/2$		Micelle cylindrique
Monocaténaire type non ionique	$\approx 1/2$		Micelle globulaire ou discoïde
Bicaténaire à large tête polaire ou bolaforme	$1/2 - 1$		Micelle lamellaire flexible, vésicule
Bicaténaire	$\approx 1$		Micelle lamellaire, bicouche planaire
Bicaténaire à petite tête polaire	$> 1$		Micelle inverse

Tableau I.4. Prédiction du type d'agrégation en fonction du paramètre d'empilement des tensioactifs

### I.3.3.c. Système moléculaire organisé

Ainsi, la double polarité des tensioactifs les conduit à s'auto-organiser spontanément selon différentes géométries<sup>41</sup> (Figure I.14) afin de limiter le contact entre le milieu continu et la partie d'affinité opposée. Ces géométries varient en fonction de la composition, de la concentration en tensioactif et de la température. Pour une faible concentration en tensioactif, donc pour une forte proportion d'eau, le milieu continu est le milieu aqueux et les structures formées sont dites directes (indice 1). La courbure de l'interface entre les parties hydrophiles et hydrophobes est définie comme positive (tournée vers le milieu apolaire). L'augmentation de la proportion en tensioactif conduit à la formation de structures inverses (indice 2), à courbure négative, en passant par une phase donc la courbure est nulle (décrite ci-après). Chaque structure directe présente un équivalent inverse.

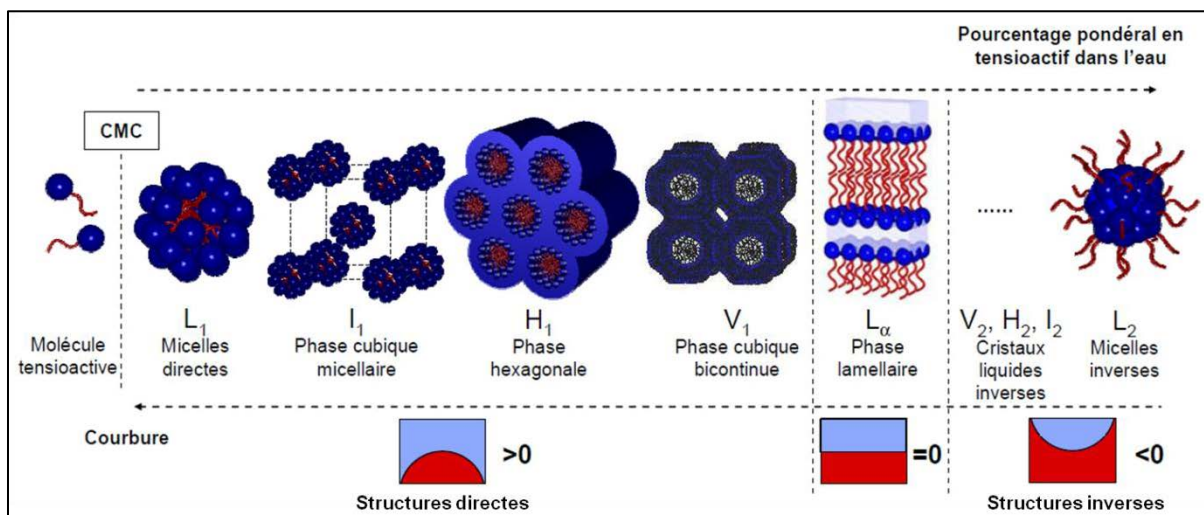


Figure I.14. Représentation schématique et courbure des systèmes moléculaires organisés : séquence de phases en fonction du pourcentage pondéral en tensioactif dans l'eau. Les domaines hydrophile et lipophile sont respectivement représentés en bleu et rouge.<sup>41</sup>

A partir d'une concentration égale à la CMC, les molécules de tensioactifs s'organisent en micelles directes, notées  $L_1$ . A très forte concentration, les micelles sont dites inverses (phase  $L_2$ ). Ces phases sont caractérisées par une isotropie optique et une faible viscosité. Pour des concentrations en tensioactif comprises entre ces deux phases micellaires, les molécules tensioactives s'organisent selon des structures de type cristal liquide (ou mésophase), mises en évidence par une forte viscosité ainsi que par des propriétés optiques spécifiques. Ces phases sont caractérisées par une distance de répétition, mesurable par diffraction des rayons X aux petits angles. On dénombre trois types de cristaux liquides :

#### ↳ la phase lamellaire, $L_\alpha$ , structure à ordre unidimensionnel

Cette phase est une succession de bicouches planes, parallèles et infinies séparées par le milieu aqueux. Elle présente une courbure nulle, et se trouve à la frontière des domaines direct et inverse. La phase lamellaire peut solubiliser de grandes quantités d'eau.

↳ la phase hexagonale,  $H_1$ , structure à ordre bidimensionnel

Les molécules tensioactives s'auto-organisent sous forme de cylindres infinis empilés selon un réseau hexagonal. Dans la phase hexagonale directe, les têtes polaires s'orientent vers l'extérieur du cylindre, au contact du milieu continu aqueux. L'épaisseur du film d'eau entre les cylindres varie en fonction de la proportion d'eau dans le mélange. La phase hexagonale inverse est notée  $H_2$ .

↳ les phases cubiques, structures à ordre tridimensionnel

Elles sont divisées en deux classes distinctes. La phase cubique micellaire directe ( $I_1$ ) correspond à un arrangement des micelles selon une symétrie cubique (cubique simple, cubique centrée ou cubique faces centrées). La phase cubique bicontinue directe ( $V_1$ ) est composée d'un enchevêtrement de canaux interconnectés formant deux réseaux continus indépendants. Les phases cubiques inverses sont notées  $I_2$  et  $V_2$ .

Les différentes phases apparaissent toujours selon la même séquence, en fonction de la proportion de tensioactif par rapport à l'eau. Néanmoins, la séquence idéale  $L_1-I_1-H_1-V_1-L_\alpha-V_2-H_2-I_2-L_2$  n'est jamais observée entièrement pour un même système.

#### **I.3.3.d. Comportement de phase**

Pour chaque type de tensioactif, un diagramme de phase peut être décrit en fonction de la concentration en tensioactif, de sa HLB et de la température. Pour un tensioactif de HLB inférieure à 10, plutôt hydrophobe, on peut prévoir qu'il ne formera pas de structures directes, mais plutôt des structures lamellaires et inverses. Un tensioactif dont la HLB est supérieure à 12, hydrophile, formera préférentiellement des structures directes. Pour une HLB comprise entre 10 et 12, le tensioactif est qualifié de "molécule équilibrée" et formera à la fois des structures directes et inverses. A titre d'exemple, la Figure I.15 présente le diagramme de phase du système binaire eau/ $\alpha$ -glucoside d'octyle, dans lequel on distingue également trois phases solides : le tensioactif monohydraté (**MH**), le tensioactif hémihydraté (**HH**) et le tensioactif solide, sec (**S**).

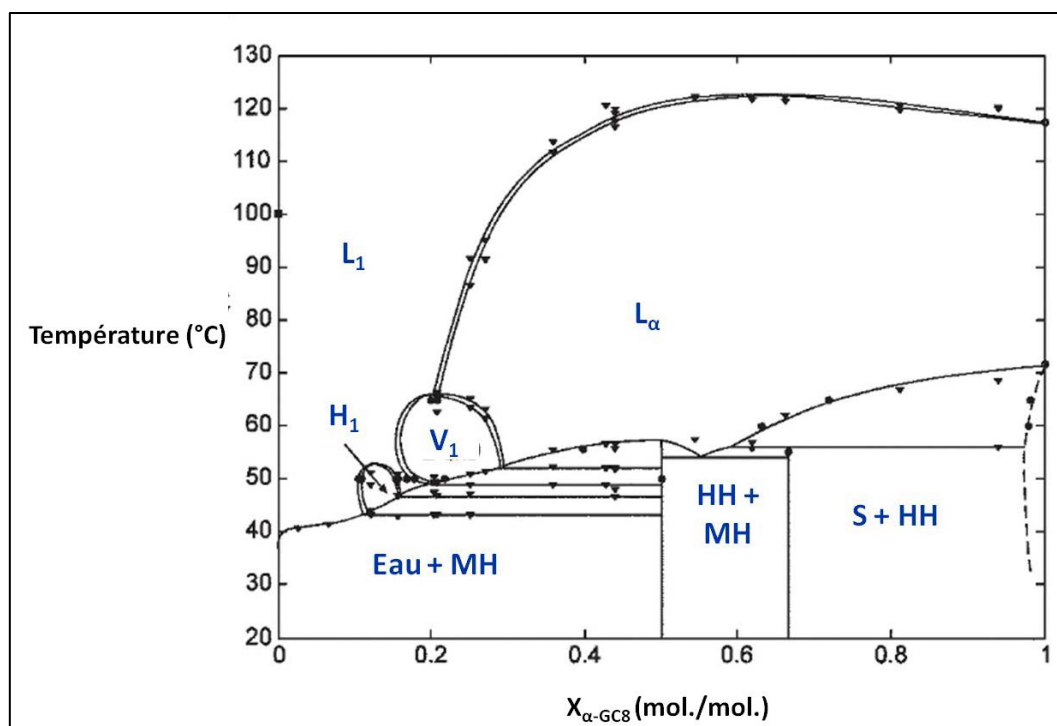


Figure I.15. Diagramme de phase du système binaire eau/  $\alpha$ -glucoside d'octyle, d'après Kocherbitov *et al.*<sup>42</sup> ( $X_{\alpha\text{-GC8}}$  est la fraction molaire d' $\alpha$ -glucoside d'octyle)

### I.3.3.e. Nombre d'agrégation

Les micelles sont caractérisées par le nombre d'agrégation  $n$ , c'est-à-dire le nombre moyen de monomères constituant la micelle<sup>21c</sup>. Il est généralement déterminé par spectroscopie RMN<sup>43</sup> ou par diffusion de neutrons aux petits angles<sup>44</sup> (SANS Small-Angle Neutron Scattering). En solution aqueuse,  $n$  croît rapidement avec la longueur  $l_c$  de la queue hydrophobe (Tableau I.5, Entrées 1-2) et décroît lorsque la surface  $a_0$  occupée par la tête polaire augmente (Entrées 3-4). Le nombre d'agrégation est également influencé par la température (Entrées 5-6) et la concentration en tensioactif (Entrées 7-8).

Entrée	Tensioactif	Solvant	Temp. (°C)	Nombre d'agrégation $n$
1	$C_{10}H_{21}SO_4^-Na^+$	H <sub>2</sub> O	23	50
2	$C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$	H <sub>2</sub> O	25	80
3	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H <sub>2</sub> O	25	400
4	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	H <sub>2</sub> O	25	81
5	$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Br^-$	H <sub>2</sub> O	5	131
6	$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Br^-$	H <sub>2</sub> O	60	74
7	$p\text{-}C_{10}\text{-}5\text{-}PhSO_3^-Na^+$	H <sub>2</sub> O (0.05 M)	25	47
8	$p\text{-}C_{10}\text{-}5\text{-}PhSO_3^-Na^+$	H <sub>2</sub> O (0.1 M)	25	76

Tableau I.5. Exemples de nombres d'agrégation micellaire de quelques tensioactifs

### I.3.4. Point de Krafft – Point de trouble

Les points de Krafft et de trouble sont des températures qui marquent les limites basse et haute de solubilité d'un tensioactif.

#### I.3.4.a. Point de Krafft

L'analyse de la solubilité d'un tensioactif montre qu'au-delà d'une certaine température, caractéristique du tensioactif considéré, la solubilité s'accroît fortement. Ce phénomène, observé pour la première fois par Krafft *et al.*<sup>45</sup>, est lié à la formation de micelles. Le point de Krafft, défini par Lawrence<sup>46</sup>, est une zone de température de quelques degrés dans laquelle la solubilité croît très rapidement et devient égale à la CMC. Un tensioactif ne peut pas être efficace en tant que tel en dessous du point de Krafft, car il reste sous forme de monomères (faible concentration) ou sous forme cristalline (forte concentration) en solution aqueuse, sans jamais s'agréger. Dans la plupart des applications, il est donc nécessaire de choisir un tensioactif dont le point de Krafft est inférieur à la température d'utilisation.

Graphiquement, le point de Krafft est donné par l'intersection entre les courbes de solubilité et de CMC en fonction de la température (Figure I.16.). Il peut être estimé visuellement, en observant l'apparition ou la disparition d'un trouble dans une solution de tensioactifs à une concentration donnée (assez élevée en général). A faible concentration, le tensioactif existe sous forme de monomères en solution dans l'eau. Si on augmente la concentration à une température inférieure à la température de Krafft, le tensioactif précipite, la solution se trouble, formant ainsi un gel ou un cristal. Si la température est supérieure à la température de Krafft, les monomères de tensioactif s'organisent en micelles et le trouble disparaît.

Le point de Krafft augmente avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe et décroît avec le degré de branchement ou d'insaturation<sup>21c</sup> (Tableau I.6).

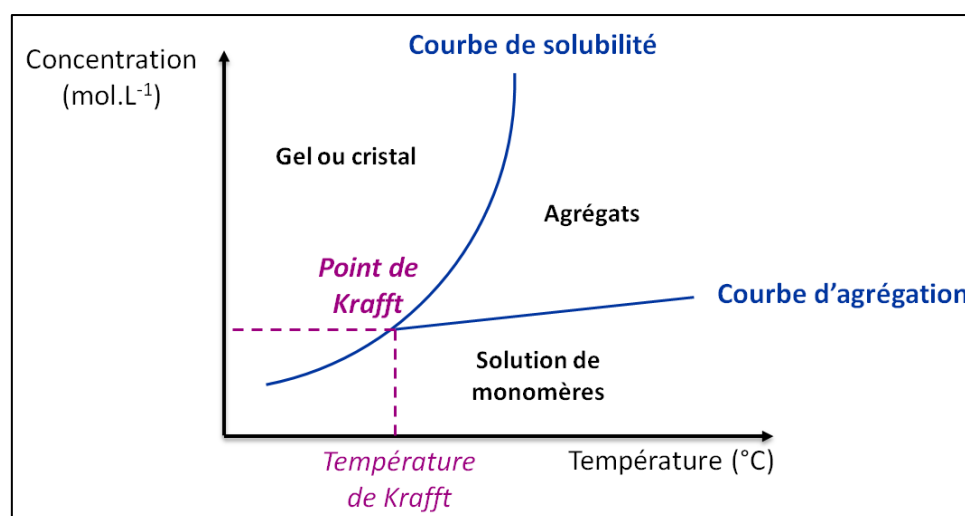


Figure I.16. Représentation du point de Krafft

Composé	Point de Krafft (°C)
$C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$	38
$C_{14}H_{29}SO_3^-Na^+$	48
$C_{16}H_{33}SO_3^-Na^+$	57
$C_{18}H_{37}SO_3^-Na^+$	70

**Tableau I.6.** Point de Krafft des alkylsulfonates de sodium en fonction de la longueur de la chaîne hydrophobe

#### I.3.4.b. Point de trouble

Le point de trouble concerne les tensioactifs non ioniques, car leur solubilité dans l'eau provient essentiellement des interactions qu'ils forment avec le solvant. Lors de l'augmentation de la température d'une solution de tensioactif, en raison de l'agitation thermique, la tête polaire des tensioactifs est partiellement déshydratée par rupture des liaisons hydrogène avec l'eau. Si le nombre de ces liaisons hydrogène n'est pas suffisant pour contrebalancer les forces attractives entre les chaînes hydrocarbonées, la taille des micelles augmente rapidement, ce qui provoque une agrégation des micelles en "super-micelles". Le trouble correspond à une démixtion entre une phase riche en tensioactifs, appelée coacervat, et une phase plus diluée, dont la concentration en tensioactifs est généralement voisine de la CMC. Cette démixtion est réversible : par refroidissement de la solution, à une température inférieure à la température de trouble, le milieu redevient homogène. Les deux phases formées, notées  $L_1'$  et  $L_1''$ , peuvent figurer sur le diagramme de phase du système binaire eau/tensioactif décrit précédemment.

La température de trouble est dépendante de la concentration. Dans le cas d'un tensioactif non ionique, la température de trouble passe par un minimum lors de l'augmentation de la concentration (Figure I.17). La température de trouble dépend également de l'hydrophilie du tensioactif. Un tensioactif ayant une valeur de HLB élevée présente une courbe de démixtion à haute température, parfois supérieure à 100 °C. La courbe est décalée vers des températures plus basses lorsque la HLB du tensioactif est faible.

L'existence du point de trouble peut être un atout ou un handicap. Par exemple, le phénomène de solubilisation et de point de trouble est très employé dans les opérations de dépollution d'effluents industriels. Un tiers corps tel qu'un composé organique ou biologique, dissout dans l'eau, se partagera nettement en faveur de la phase enrichie en tensioactifs grâce à la solubilisation micellaire. L'extraction à deux phases aqueuses est présentée comme une alternative aux systèmes conventionnels d'extraction liquide-liquide employant des solvants organiques volatils, inflammables et/ou toxiques<sup>47</sup>. A l'inverse, lorsque le point de trouble est proche de la température d'utilisation, la démixtion de la solution de tensioactif en deux phases peut être un frein à son utilisation.

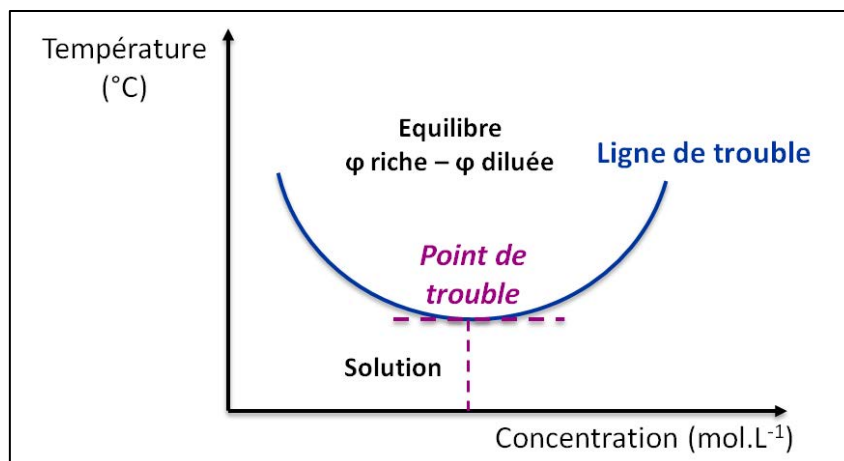


Figure I.17. Représentation du point de trouble d'un tensioactif non ionique

D'un point de vue pratique, pour opérer en solution micellaire, il faut donc travailler :

- ↪ à une concentration supérieure à la CMC
- ↪ à une température supérieure au point de Krafft pour les tensioactifs ioniques
- ↪ à une température inférieure au point de trouble pour les tensioactifs non ioniques

### I.3.5. Propriétés fonctionnelles des tensioactifs

#### I.3.5.a. Le pouvoir moussant

##### × Définition et structure d'une mousse

Une mousse<sup>48</sup> est une dispersion d'un gaz, le plus souvent de l'air, dans un liquide, en présence d'un troisième composant. Les molécules amphiphiles vont s'adsorber aux interfaces gaz/liquide et les stabiliser par abaissement de la tension superficielle, limitant ainsi l'éclatement des bulles de mousse. La tension superficielle élevée tend à faire grossir les bulles pour minimiser la surface interfaciale entre elles. Dans une colonne de mousse, le gaz contenu dans les petites bulles a tendance à migrer vers les grosses bulles, où la pression est plus faible : c'est le grossissement, ou mûrissement.

Les bulles de gaz formées se déplacent rapidement sous l'effet de la poussée d'Archimède et s'accumulent à la surface du liquide, encapsulées dans des films de liquide (Figure I.18). Ces films sont les *lamellae*, ce sont des pellicules à faces plus ou moins planes et parallèles. Dans une mousse sèche de structure polyédrique, les *lamellae* se rejoignent à 120° pour former des bords de Plateau<sup>49</sup> (Figure I.19), dessinant un réseau au sein duquel le liquide peut s'écouler entre les bulles de mousse par gradient de pression, des *lamellae* vers les autres bords de Plateau : c'est le phénomène de drainage. La stabilité de la mousse est liée à cet écoulement. Le drainage s'effectue par gravité dans les *lamellae* épaisses, et il s'amointrit au fur et à mesure que les *lamellae* s'affinent jusqu'à une épaisseur critique de 50 – 100 Å, où le film éclate et la mousse s'effondre.

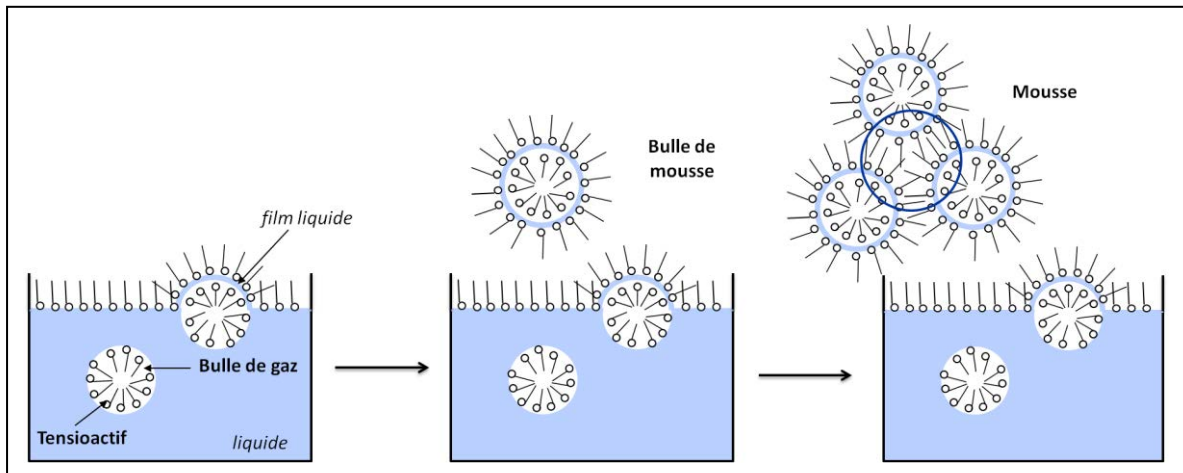
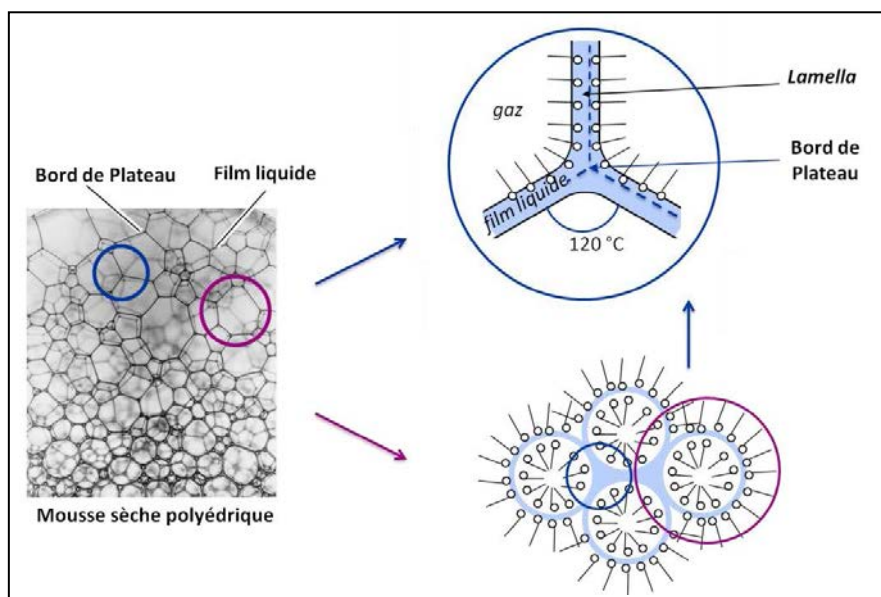


Figure I.18. Schéma de la formation d'une mousse

Figure I.19. Photographie d'une mousse sèche polyédrique<sup>50</sup> (à gauche) et schémas de l'adsorption des tensioactifs à l'interface entre trois bulles (à droite)

### × **Stabilisation de la mousse par les tensioactifs**

Les molécules de tensioactif s'adsorbent à l'interface gaz/liquide et retardent la perte de liquide des *lamellae*. L'écoulement de liquide par drainage entraîne la formation d'une zone étirée où la concentration en tensioactif est plus faible et, par conséquent, la tension superficielle est plus élevée. Le gradient de tension de surface  $\nabla\gamma$  ainsi créé engendre la migration des molécules de tensioactif adsorbées dans les zones adjacentes vers la zone étirée où elles sont en défaut. L'effet Gibbs<sup>51</sup> traduit la décroissance de la tension superficielle au fur et à mesure que la concentration en tensioactifs dans la zone étirée augmente jusqu'à la CMC. Ce déplacement de tensioactifs entraîne également le liquide vers la zone étirée, limitant ainsi l'étirement du film et le stabilisant. C'est l'effet Marangoni<sup>52</sup>. Ces effets complémentaires, résumés en effet Gibbs-Marangoni<sup>48b,c,49</sup> (Figure I.20), expliquent les phénomènes d'élasticité et de stabilité du film de mousse.



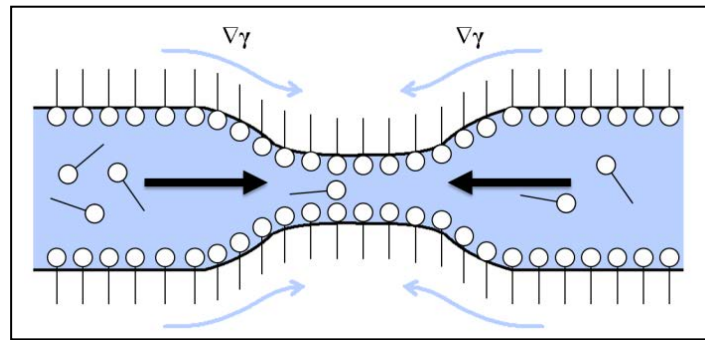


Figure I.20. Effet Gibbs-Marangoni

Outre l'effet Gibbs-Marangoni, d'autres paramètres peuvent être responsables de la stabilisation de la mousse<sup>48b,49</sup>. Pendant le drainage, les interfaces des *lamellae* se rapprochent. Si un tensioactif ionique est adsorbé aux interfaces, la répulsion électrostatique qui en résulte tend à retarder le rapprochement et donc le drainage (Figure I.21.a). Lorsque les tensioactifs adsorbés ont une masse molaire élevée ou une structure polymérique, la répulsion stérique qui résulte du rapprochement des interfaces a le même effet retardateur et inhibiteur (Figure I.21.b).

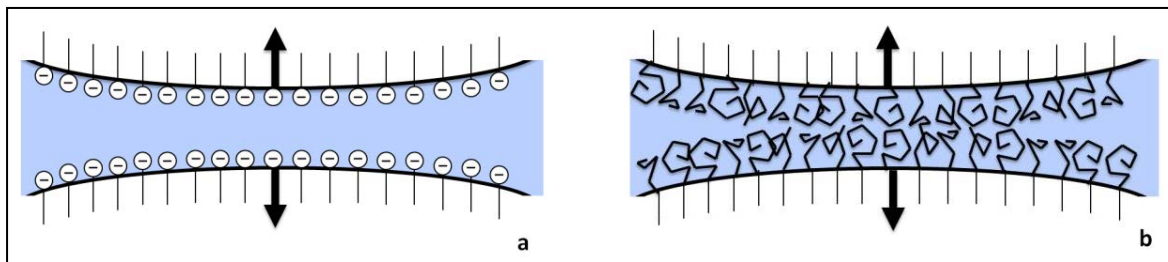


Figure I.21. Mécanismes de répulsion électrostatique (a) et stérique (b) entre les couches adsorbées

Enfin, une viscosité importante de la phase liquide et une grande viscosité de surface due aux tensioactifs adsorbés ralentissent également l'écoulement du liquide.

#### ✖ **Choix du tensioactif promoteur de mousse**

Il faut distinguer l'efficacité, c'est-à-dire la concentration minimum de tensioactif requise pour produire une quantité significative de mousse, et la performance, c'est-à-dire la hauteur maximum de mousse obtenue avec une solution de tensioactif quelle que soit sa concentration. D'autre part, il faut distinguer la production de mousse ou moussabilité, mesurée par la hauteur de mousse formée initialement, et la stabilité de la mousse, traduite par la perte de hauteur de mousse après un certain temps.

La quantité de mousse croît généralement avec la concentration en tensioactif et atteint un maximum aux alentours de la CMC. Plus la CMC est basse, plus le tensioactif est un bon

agent moussant. Le formulateur utilise une concentration de l'ordre de 5 à 10 fois la CMC, l'excès de micelles constituant une réserve de tensioactifs dans le voisinage de l'interface, capable de libérer des molécules susceptibles de s'adsorber rapidement et d'abaisser la tension superficielle dans des délais très brefs. Moins les micelles sont stables, plus le tensioactif est libéré rapidement et stabilise la formation de la mousse<sup>53</sup>. On peut augmenter la moussabilité en ajoutant des additifs (ou un mélange de tensioactifs) qui réduisent la stabilité des micelles.

Augmenter la longueur de la chaîne hydrophobe favorise la cohésion et augmente l'élasticité, donc la stabilité, mais abaisse la solubilité dans l'eau, donc la moussabilité. Un compromis entre ces deux effets est obtenu autour de 12 à 14 atomes de carbone pour des chaînes linéaires, et 16 à 18 carbones pour des chaînes insaturées ou ramifiées à température plus élevée.

Si la taille de la tête polaire est trop courte, la solubilité dans l'eau est faible et les micelles sont trop stables ; si elle est trop longue, la répulsion stérique (Figure I.21.b) est trop grande. Dans les deux cas, la moussabilité est affectée.

Enfin, au-delà de leur température de trouble, les tensioactifs non ioniques flocculent, leur solubilité est minimale et ils font alors fonction d'agents anti-moussants.

#### **\* Mesure du pouvoir moussant**

De très nombreux paramètres sont mis en jeu et entrent en compétition dans la formation et le mûrissement d'une mousse. Les méthodes d'étude globale de ces paramètres sont les plus utilisées car elles permettent d'estimer d'une part l'abondance de mousse produite (moussabilité), et d'autre part sa persistance (stabilité). Nous avons utilisé la méthode de Ross-Miles pendant notre étude.

Le test de Ross-Miles<sup>54</sup> (norme ISO 696 ; NF T 73-404) consiste à faire tomber 500 mL d'une solution de tensioactif, contenue dans une ampoule dont l'embout capillaire mesure 2,9 mm, dans une éprouvette contenant 50 mL de cette même solution, maintenue à 50°C et dont la surface se situe à 90 cm de l'embout de l'ampoule (Figure I.22). A l'arrêt de l'écoulement de la solution, la hauteur de la colonne de mousse formée est une mesure de la moussabilité à la température de l'expérience. La mesure de cette hauteur après différents laps de temps est une estimation de la stabilité de la mousse. La reproductibilité et la précision de cette méthode, dite statique, reposent sur le temps d'écoulement (3 minutes) et le centrage du jet.

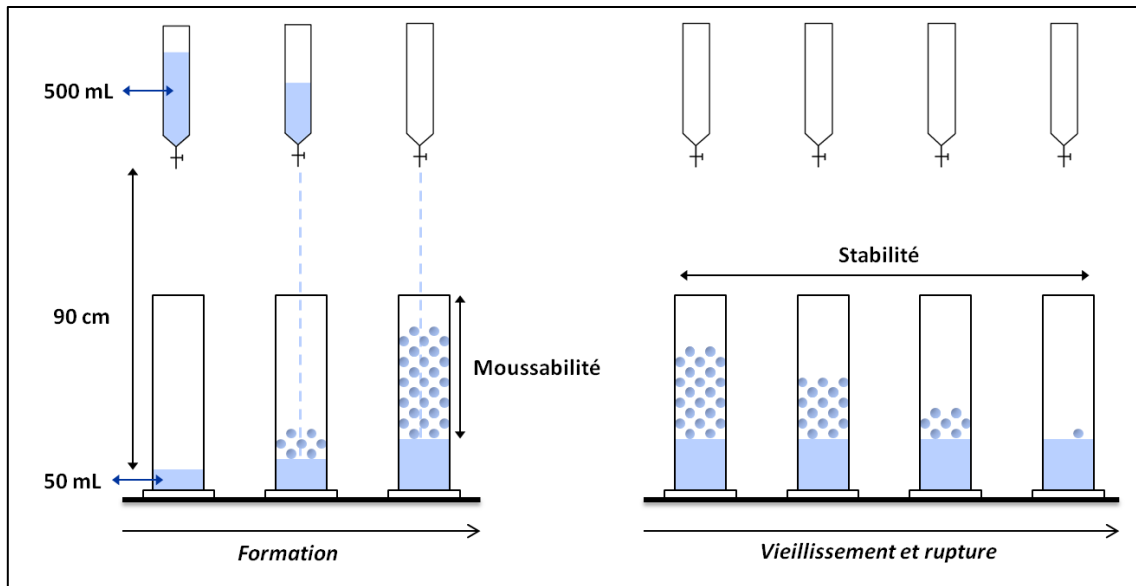


Figure I.22. Méthode de Ross-Miles

D'autres méthodes existent, procédant par insufflation de gaz (méthode de Bikerman<sup>55</sup>), par battage, par secouage ...

### I.3.5.b. Pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant d'une solution définit son aptitude à s'étaler sur une surface solide, se substituant ainsi à l'air pour aboutir à une surface solide-liquide<sup>56</sup>. Le mouillage est lié à la loi d'Young-Duprè (Equation 12), qui donne l'expression de l'angle de contact  $\theta$  en fonction des tensions de surface qui se dessinent entre l'air (V), le solide (S) et le liquide (L).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (12)$$

Plus l'angle de contact est faible, plus le liquide (ou la solution) mouille la surface (ex. tissu, peau ...). La Figure I.23 décrit les types de mouillage définis par l'angle de contact.

- ↪  $\theta = 180^\circ$ , la surface solide adhère simplement au liquide (mouillage nul)
- ↪  $\theta = 90^\circ$ , la surface est immergée par le liquide
- ↪  $\theta < 1^\circ$ , il y a submersion (mouillage presque parfait)

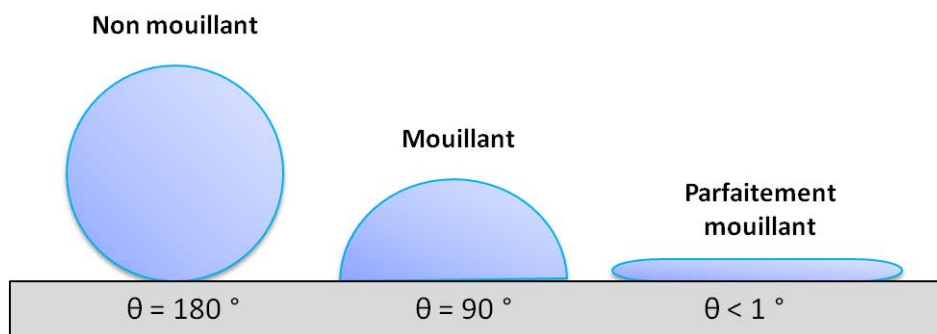


Figure I.23. Schémas du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions

Le pouvoir mouillant est évalué selon la norme NF T 73-406, dérivée de la méthode Draves<sup>57</sup>, dans laquelle un disque de coton écru est maintenu au sein de la solution de tensioactif à l'aide d'un guide en acier inoxydable, en position verticale. Le pouvoir mouillant correspond au temps nécessaire pour que le disque de coton s'enfonce dans la solution, à une concentration et une température données. Plus ce temps est court, plus la solution est mouillante.

Le temps de mouillage peut être corrélé au coefficient de diffusion des molécules (d'eau, généralement) : plus les molécules migrent rapidement vers l'interface eau-surface solide et plus le temps de mouillage diminue. L'eau est faiblement mouillante. L'ajout de tensioactifs dans l'eau abaisse les tensions superficielles aux interfaces eau-surface et eau-air, améliorant ainsi le coefficient de diffusion et donc le temps de mouillage<sup>58</sup>.

### I.3.5.c. Pouvoir émulsifiant

Les tensioactifs participent au phénomène de dispersion de particules liquides, dans une autre phase liquide non miscible. Ce phénomène est appelé émulsification. Suivant le protocole d'émulsification employé et les propriétés physico-chimiques du tensioactif utilisé, on obtient soit une émulsion eau dans huile (E/H) ou huile dans eau (H/E) (Figure I.24)<sup>59</sup>.

La valeur de HLB du tensioactif détermine la stabilité et l'aspect de la dispersion : HLB 1 - 3, pas de dispersion ; HLB 3 - 6, dispersion grossière ; HLB 6 - 8, dispersion laiteuse peu stable ; HLB 8 - 10, dispersion laiteuse stable ; HLB 10 - 13, dispersion opalescente ; HLB > 13, dispersion transparente.

Cette aptitude à émulsifier est largement valorisée dans la formulation de produits cosmétiques (crème, lait) et phytosanitaires.

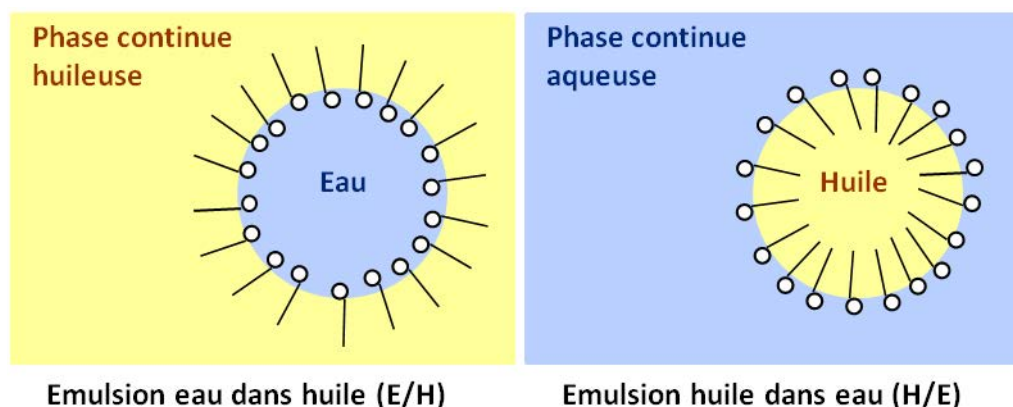


Figure I.24. Structure microscopique d'émulsions E/H et H/E

### I.3.5.d. Pouvoir solubilisant

Dans la configuration des micelles, des matières organiques peu ou pas solubles dans l'eau peuvent s'incorporer dans le cœur lipophile des agrégats de tensioactifs (Figure I.25). On

observe alors une solubilisation<sup>60</sup>. Cette propriété solubilisante est très recherchée en détergence et dans les systèmes de dépollution des sols.

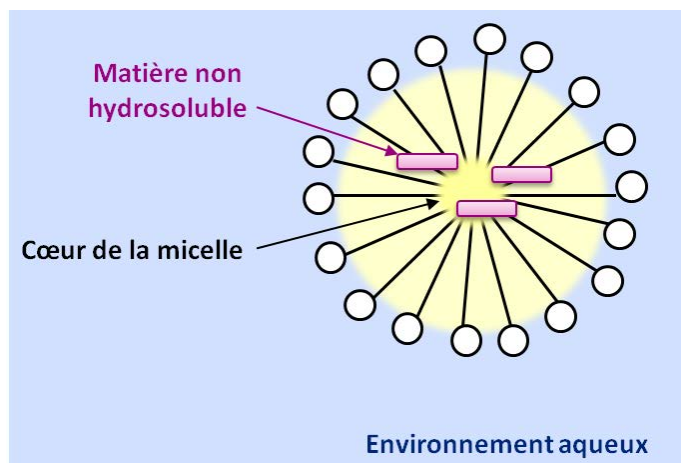


Figure I.25. Solubilisation d'un substrat lipophile dans une micelle

### I.3.5.e. Pouvoir encapsulant

En présence d'eau et dans certaines conditions de température et de pH, lorsque les molécules tensioactives sont organisées en phase lamellaire  $L_{\alpha}$ , elles sont capables de former des vésicules. Ce phénomène concerne les tensioactifs dont le paramètre d'empilement est compris entre 0,5 et 1 et la HLB est comprise entre 4 et 8, généralement. Pour les tensioactifs plus hydrophiles (HLB > 10), l'ajout de cholestérol dans la solution de tensioactif facilite la formation des vésicules. Quand les vésicules sont constituées de phospholipides naturels, elles sont appelées liposomes.

Ces configurations supramoléculaires sphériques sont constituées d'un cœur aqueux et d'une ou plusieurs couches de tensioactifs (Figure I.26), qui s'empilent comme des pelures d'oignon. Les vésicules constituent des réservoirs potentiels à l'intérieur desquels peuvent être encapsulés des substrats hydrophiles ou lipophiles<sup>61</sup> tels qu'un parfum, un actif médicamenteux, du matériel génétique ...

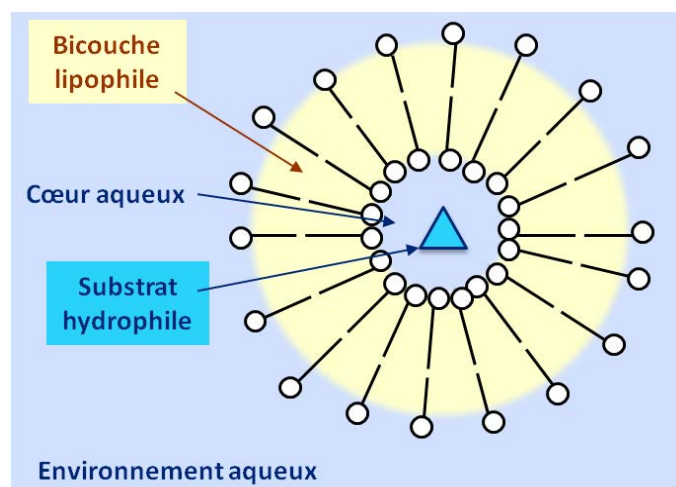


Figure I.26. Encapsulation d'un substrat hydrophile dans un liposome

## II. LES POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE

### II.1. Historique

Les PolyGlycosides d'Alkyle (APGs) furent décrits pour la première fois par Emil Fischer<sup>62</sup> en 1893. Il fallut attendre 40 ans pour voir leur première application en tant que tensioactifs pour la détergence<sup>63</sup>. Ils tombèrent ensuite dans l'oubli, du fait de leurs coûts de production trop élevés ne leur permettant pas de concurrencer les tensioactifs performants déjà sur le marché. Ce n'est que dans les années 1960 qu'ils réapparaissent sur le marché, lorsque Rohm & Haas<sup>64</sup> commercialisent un polyglucoside d'octyle/décyle (GC<sub>8</sub>/C<sub>10</sub>), suivis par BASF et SEPPIC. Cependant, ses faibles propriétés tensioactives ont limité ses applications à la détergence industrielle (I&I).

Au début des années 1980, la démonstration de leur faible toxicité et de leur innocuité pour l'homme entraîne un regain d'intérêt pour les APGs. Plusieurs entreprises telles que A. E. Staley<sup>65</sup>, Procter & Gamble<sup>66</sup>, Henkel<sup>67</sup> et Atlas Chemical Industries<sup>68</sup>, développent alors des polyglucosides d'alkyle (APGlu) à chaînes longues (C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>) ayant des applications détergentes et cosmétiques. Les problèmes liés à la solubilisation des matières premières, à l'isolation et à la purification des APGs, et à l'existence de réactions parasites amènent les glycochimistes à optimiser leurs procédés.

En 1988/1989 au Texas, Henkel construit la première unité pilote, d'une capacité de 5000 tonnes par an, dédiée à l'étude des différents paramètres du procédé et à l'optimisation de la qualité du produit, suivie d'une deuxième unité en Allemagne en 1992 (aujourd'hui appelée BASF). Au début des années 1990, d'autres entreprises telles que Hüls<sup>69</sup>, Kao Corp<sup>70</sup> et SEPPIC<sup>71</sup>, entrent sur le marché des APGs car ces molécules répondent bien aux nouveaux critères de sélection des tensioactifs :

- ↪ **Biodégradabilité élevée et écotoxicité faible**
- ↪ **Bonne compatibilité avec la peau**
- ↪ **Bon rapport coût / performance**
- ↪ **Utilisation de matières premières renouvelables**
- ↪ **Compatibilité et synergie avec les tensioactifs traditionnels**
- ↪ **Application dans de nombreux domaines industriels**

Le nombre croissant de brevets déposés pour la fabrication et les applications des APGs dans les années 2000 confirme l'intérêt des industriels pour cette famille de tensioactifs.

## II.2. Synthèse des PolyGlycosides d'Alkyle

### II.2.1. Différentes voies de synthèse

La technologie des APGs regroupe trois disciplines : l'oléochimie (ALKYL), la chimie des polymères (POLY) et la chimie des sucres (GLYCOSIDE). Les APGs sont produits par la réaction de glycosidation d'un sucre réducteur, encore appelée la glycosylation d'un alcool.

La réaction de glycosidation désigne la substitution nucléophile de l'hydroxyle en position anomérique d'un sucre par un alcool (généralement introduit en excès). Les différentes voies de synthèse des glycosides d'alkyle<sup>72</sup> sont décrites en Figure I.27. Les APGs chimiquement purs sont obtenus par synthèse stéréospécifique par activation du carbone anomérique selon les réactions de Koenigs-Knorr<sup>73</sup>, de Michael<sup>74</sup>, de Schmidt<sup>75</sup>, par catalyse basique<sup>76</sup> ou acide<sup>77</sup>, ou par réaction enzymatique<sup>78</sup>. Ils sont alors utilisés pour des applications bien spécifiques.

Par contre, lorsque la stéréosélectivité n'est pas recherchée, la synthèse de Fischer<sup>62</sup> reste la méthode la plus employée. Cette réaction, catalysée par les acides forts, met en jeu des sucres non protégés et/ou non activés par des groupes partants, et un excès d'alcool(s) gras.

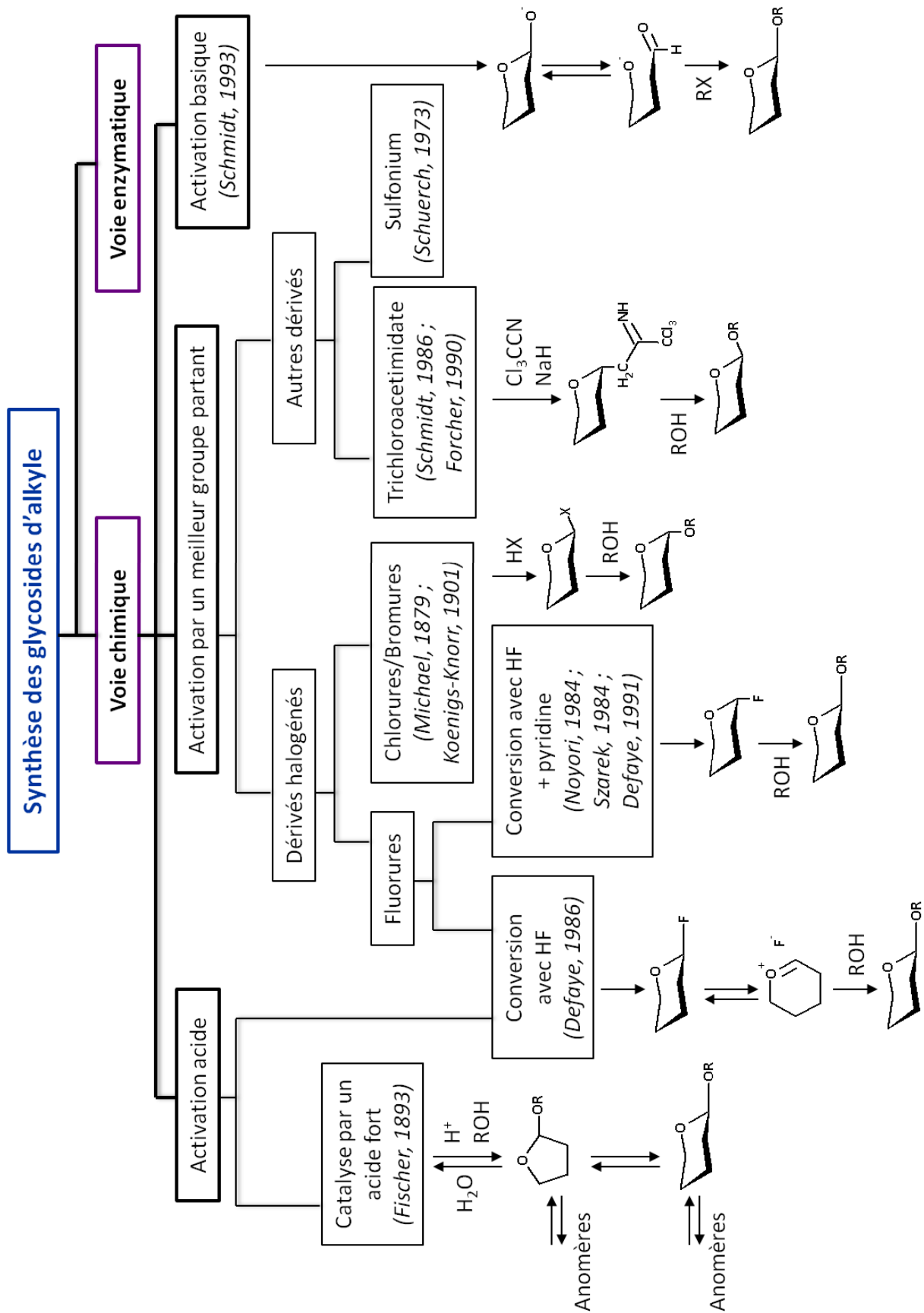


Figure I.27. Schéma des différentes voies de synthèse des glycosides d'alkyle (pour plus de clarté, seules les structures pyranoses sous leur forme chaise sont représentées)



## II.2.2. Procédés industriels

### II.2.2.a. Procédés de synthèse

A l'échelle industrielle, selon la « nature » du sucre, la réaction de Fischer peut être conduite en une ou deux étapes<sup>79</sup> (Figure I.28.).

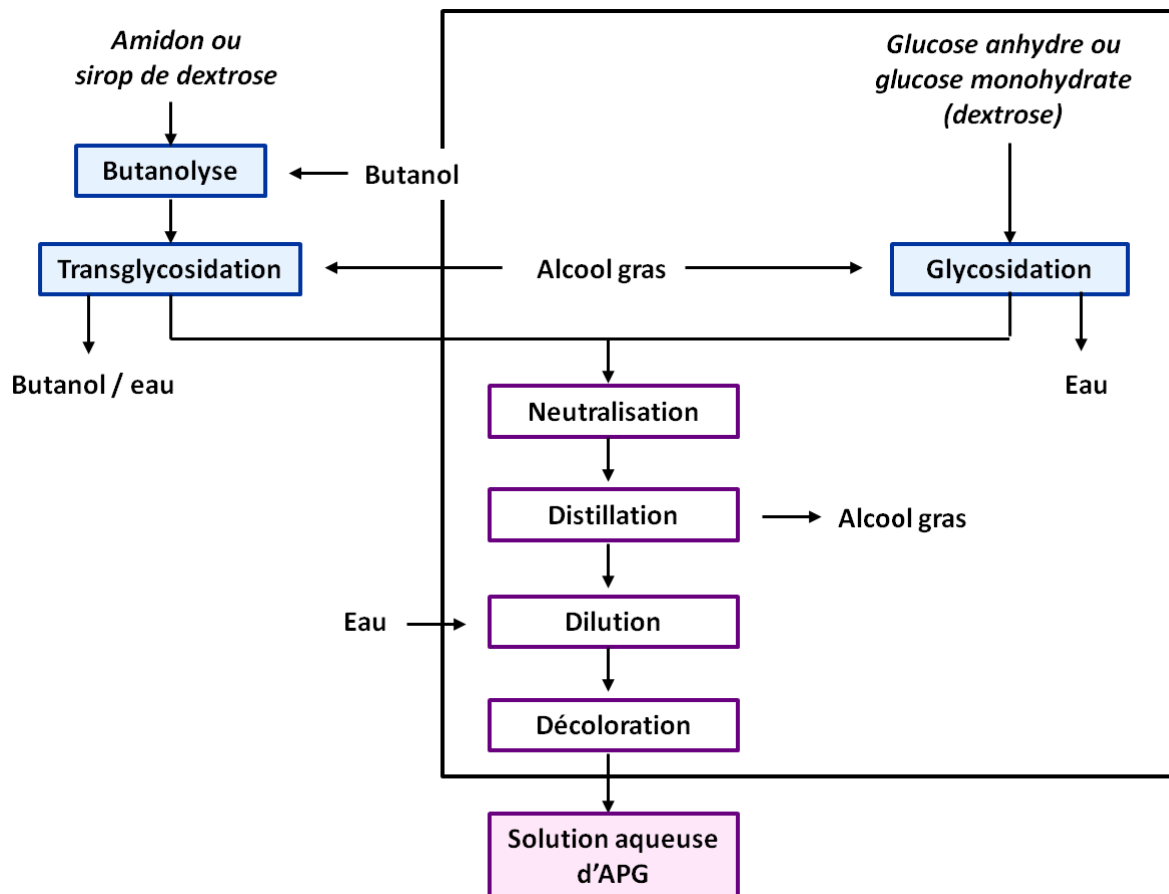
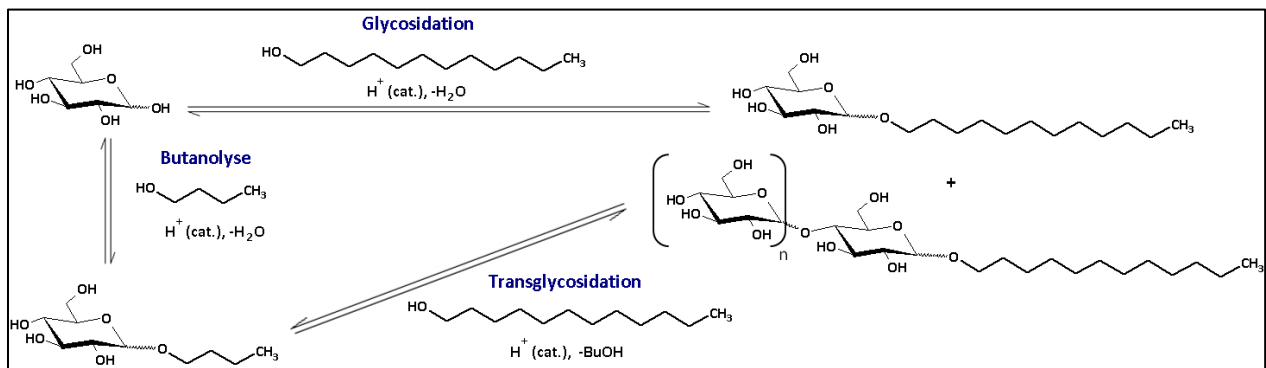


Figure I.28. Procédés industriels de production d'APGs<sup>80</sup>

- **En une étape :** Glycosidation directe, préférentiellement à partir de glucose sous forme solide (Figure I.29), en suspension dans un excès d'alcool gras, en présence d'un catalyseur acide, à chaud (100 – 140 °C), sous pression réduite (10 à 70 mbars) pendant 1 à 12 heures. De nombreux procédés de glycosidation du glucose anhydre<sup>66,67,81</sup> ont été brevetés depuis les années 1980. L'élimination de l'eau formée permet de déplacer l'équilibre. Les travaux de McCurry *et al.*<sup>82</sup> sur la glycosidation du glucose monohydrate ont montré qu'une distillation contrôlée permet de maintenir une certaine quantité d'eau dans le milieu réactionnel, assez faible pour limiter la formation d'agglomérat ou de sirop de glucose et donc la polycondensation du sucre, et assez élevée pour éviter la déshydratation du glucose et faciliter la séparation du glucose non converti par filtration en fin de synthèse<sup>83</sup>. L'utilisation de solvants ou d'émulsifiants a également été décrite dans l'optique d'améliorer la solubilité et la vitesse de dissolution des sucres dans la phase lipophile<sup>69,84</sup>.

- **En deux étapes :** Glycosidation du sucre, éventuellement sous forme de sirop, par un alcool court (généralement le butanol) en présence d'un catalyseur acide, puis transglycosidation des glycosides de butyle par un alcool gras (Figure I.29)<sup>64,68,85</sup>. L'évaporation du butanol permet de déplacer l'équilibre. L'utilisation du butanol (ou d'un autre alcool à chaîne courte) permet de surmonter le problème de solubilité des sucres car il est moins hydrophobe que les alcools gras, et les intermédiaires glycosides de butyle facilitent la solubilisation du sucre restant dans le butanol<sup>86</sup>.



**Figure I.29.** Exemple de la synthèse de polyglucosides de décyle par la glycosidation directe de Fischer ou par transglycosidation (pour plus de clarté, seule la forme pyranose est représentée)

Le coût du procédé peut justifier le choix de la « nature » du sucre : le coût de la matière première croît généralement selon l'ordre amidon < sirop de dextrose < glucose monohydrate < glucose anhydre, tandis que le coût des équipements décroît selon ce même ordre<sup>87</sup>.

Après neutralisation du catalyseur acide par ajout d'une base (le plus souvent la soude ou la potasse), l'excès d'alcool gras est éliminé par évaporation sous vide. Dans le cas des APGs à longue chaîne (C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>), la viscosité de la solution en APGs croît au fur et à mesure qu'elle s'appauvrit en alcool. Pour des raisons pratiques, il est préférable d'utiliser un évaporateur sur couche mince dans lequel le temps de séjour de la solution d'APGs est minimisé, et la qualité du vide et l'efficacité de la distillation sont optimisées<sup>88</sup>. Toujours pour des raisons pratiques, certains APGs sont commercialisés en solution dans l'alcool gras.

### II.2.2.b. Composition du mélange de polyglycosides d'alkyle

La synthèse de Fischer conduit à l'obtention d'un mélange complexe de mono-, di-, tri- et oligoglycosides d'alkyle dont chaque unité sucre peut exister sous la forme d'un mélange d'anomères  $\alpha/\beta$  et d'isomères pyranoside/furanoside en équilibre<sup>89</sup>. C'est la raison pour laquelle les produits industriels sont appelés polyglycosides d'alkyle. Les furanosides, cinétiquement favorisés, sont formés les premiers, tandis que les pyranosides prédominent dans le mélange de produits final. Selon le principe de microréversibilité énoncé par Chapat *et al.*<sup>90</sup> (Figure I.30), la réaction de glycosidation met en jeu plusieurs étapes compétitives : formation des  $\alpha/\beta$ -furanosides d'alkyle, anomérisation des furanosides ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ), isomérisation

furanosides  $\rightleftharpoons$  pyranosides, formation des  $\alpha/\beta$ -pyranosides, anomérisation des pyranosides ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ).

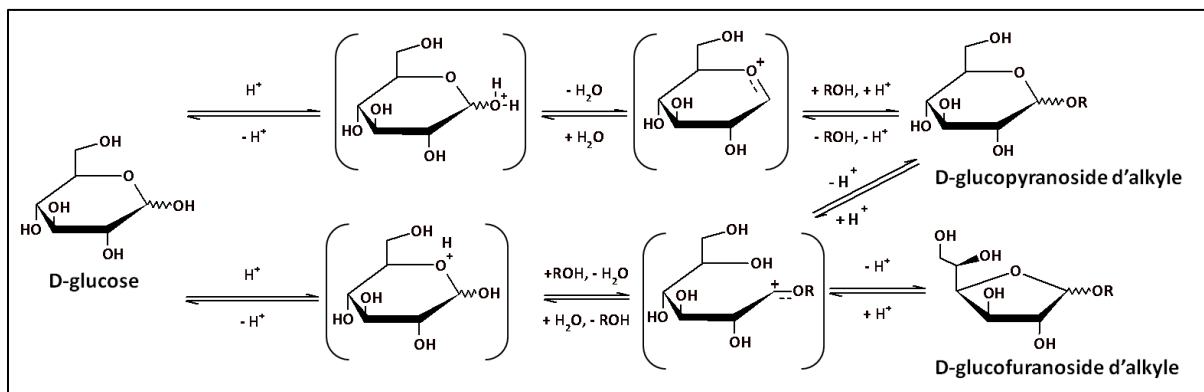


Figure I.30. Mécanisme de glycosidation de Fischer du D-glucose impliquant le principe de microréversibilité (ROH = alcool gras)<sup>90</sup>

A titre d'exemple, le profil cinétique de la glycosidation du D-glucose par le *n*-butanol, (Figure I.31), illustre la coexistence des quatre isomères de monoglucosides de butyle et l'évolution de leur concentration au cours du temps.

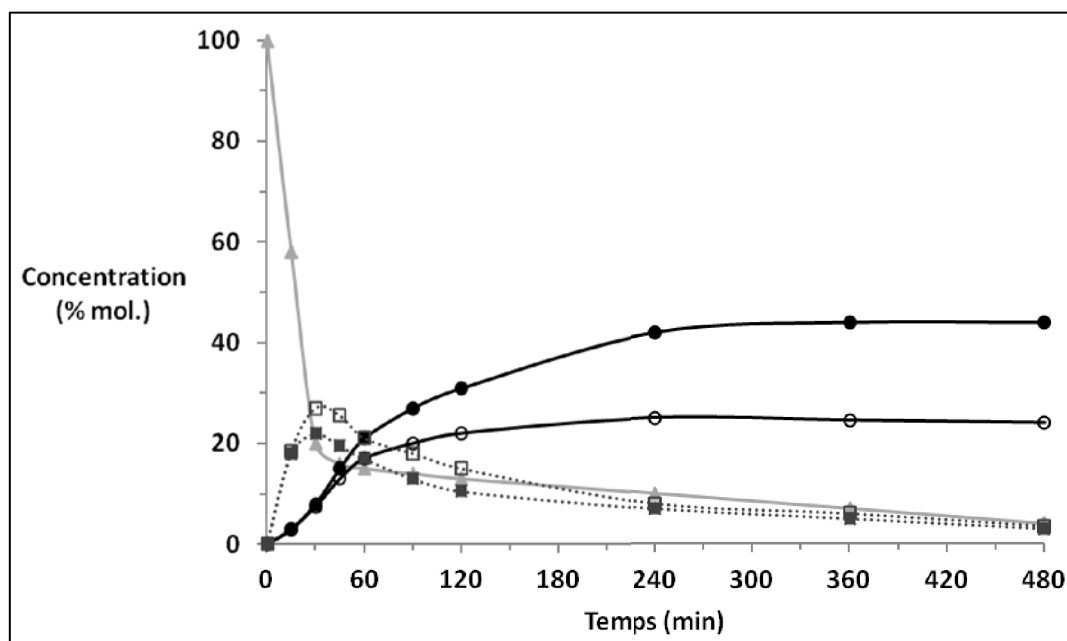


Figure I.31. Profil cinétique de la glycosidation du D-glucose (26,6 mmol) par le *n*-butanol (539,6 mmol, 20 eq. mol.), catalysée par l'acide *p*-toluènesulfonique (0,29 mmol, 0,011 eq. mol.) à 110 °C (▲, D-glucose ; ●,  $\alpha$ -D-glucopyranoside de butyle ; ○,  $\beta$ -D-glucopyranoside de butyle ; ■,  $\alpha$ -D-glucofuranoside de butyle ; □,  $\beta$ -D-glucofuranoside de butyle)<sup>90</sup>

Les proportions de chaque isomère et anomère dépendent de la nature du sucre<sup>91</sup>, des différentes interactions stéréoélectroniques et stériques<sup>92</sup>, de la solubilité et de la vitesse de dissolution du sucre et de la solubilité de chaque isomère dans la phase lipophile<sup>93</sup>, de la

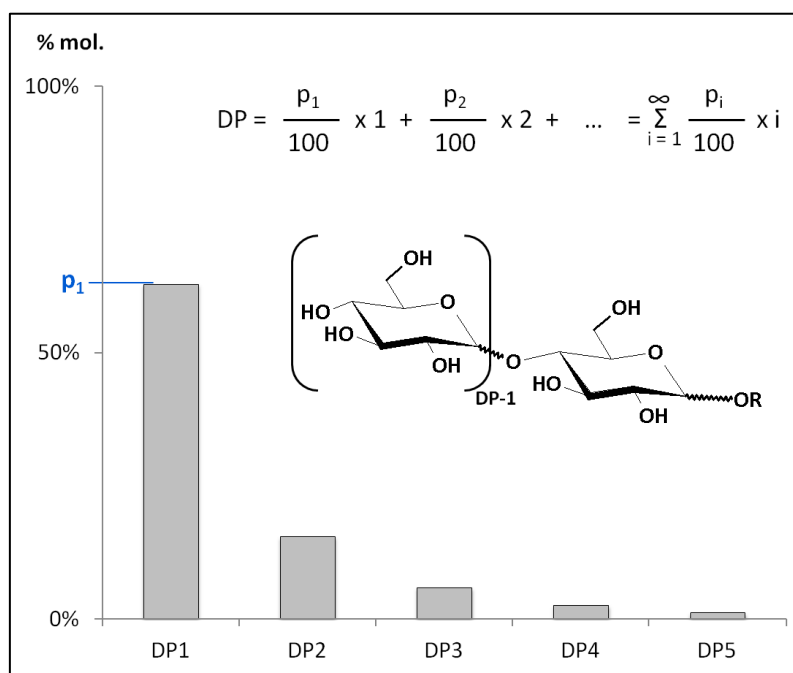
nature de l'alcool<sup>94</sup>. Elle peut aussi être contrôlée par divers paramètres<sup>95</sup> tels que les conditions de température et de pression<sup>96</sup>, la nature du solvant<sup>97</sup>, la présence de groupement partant ou participant<sup>73,74,77b,98</sup> ou stériquement encombrant<sup>99</sup>, l'ajout d'initiateur<sup>96a,97a,100</sup> ...

### II.2.2.c. Degré de polymérisation

Le mélange d'APGs est caractérisé par le degré de polymérisation moyen (DP), c'est-à-dire le nombre moyen d'unité sucre greffée par unité alcool. Le DP peut être calculé à partir du pourcentage molaire  $p_i$  de chaque espèce oligoglycosidique contenant  $i$  unité sucre (Figure I.32). Plus le nombre d'unité sucre greffée est grand, plus la quantité d'oligoglycoside dans le mélange est faible. Les monoglycosides d'alkyle sont ainsi les produits majoritaires, les oligoglycosides étant obtenus par :

- condensation d'un sucre sur un glycoside d'alkyle,
- condensation d'un sucre sur un autre sucre suivie d'une glycosidation,
- condensation de deux glycosides d'alkyle,
- transglycosidation du polysaccharide par l'alcool gras.

Modifier la longueur de chaîne lipophile ou la quantité d'alcool influence le DP et permet ainsi de moduler les propriétés physicochimiques (CMC, HLB ...) des APGs.



**Figure I.32.** Distribution des oligomères de polyglycosides d'alkyle : exemple du glucoside de dodécyle ( $R=C_{12}H_{25}$ ) avec un  $DP = 1,3$ <sup>87</sup>

Le nombre d'isomères d'oligoglycosides est multiplié par un facteur 16 à chaque nouvelle unité sucre additionnée sur la chaîne saccharidique (Tableau I.7).

Oligomère	Nombre d'unités sucre i	Nombre d'isomères
Monoglycoside d'alkyle	1	4
Diglycoside d'alkyle	2	64
Triglycoside d'alkyle	3	1024
Tetraglycoside d'alkyle	4	16384
Pentaglycoside d'alkyle	5	262144

Tableau I.7. Nombre d'isomères possibles des oligoglycosides d'alkyle

### II.2.3. Analyse des PolyGlycosides d'Alkyle

La technique analytique la plus utilisée est la chromatographie en phase gazeuse<sup>101</sup> (CPG), précédée par une étape de silylation. Cette étape préalable permet de silyler les fonctions hydroxyles afin de diminuer les températures de volatilisation des molécules et de les séparer sur une colonne apolaire. La CPG permet de séparer parfaitement les  $\alpha$ - et  $\beta$ -pyranosides et les  $\alpha$ - et  $\beta$ -furanosides des monoglycosides d'alkyle et permet également de doser le sucre et l'alcool gras résiduels. D'autres techniques, telles que la chromatographie liquide haute performance (HPLC), la chromatographie sur couche mince (CCM), les spectroscopies infrarouge (IR), de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et masse, sont aussi employées<sup>102</sup>.

## II.3. Propriétés des PolyGlycosides d'Alkyle

Selon la nature de l'alcool gras et du sucre utilisés et les conditions opératoires choisies (notamment le rapport molaire alcool/sucre) pendant la synthèse, une large gamme d'APGs peut être synthétisée avec des propriétés différentes. Comme décrit précédemment, la triple isomérisation des APGs explique l'obtention de mélanges très complexes. Néanmoins, les produits d'intérêt ne sont généralement pas les polymères mais les mélanges d'oligomères, comprenant 40 à 70 % de monoglycosides d'alkyle. Les propriétés des PolyPentosides d'Alkyle seront décrites séparément.

### II.3.1. Propriétés des anomères isolés

#### II.3.1.a. Concentration micellaire critique

Certains anomères de monoglycosides d'alkyle présentent des propriétés intéressantes pour la médecine ou la biochimie. A titre d'exemple, le  $\beta$ -D-glucopyranoside d'octyle et le  $\beta$ -D-maltopyranoside de dodécyle sont utilisés pour la solubilisation, la stabilisation et/ou la cristallisation des protéines membranaires sans les dénaturer ni altérer leurs fonctionnalités<sup>103</sup>. Le Tableau I.8 regroupe les valeurs de CMC de différents anomères isolés<sup>104</sup>. Les anomères  $\alpha$  sont généralement moins hydrophiles et ont une CMC inférieure aux anomères  $\beta$ .

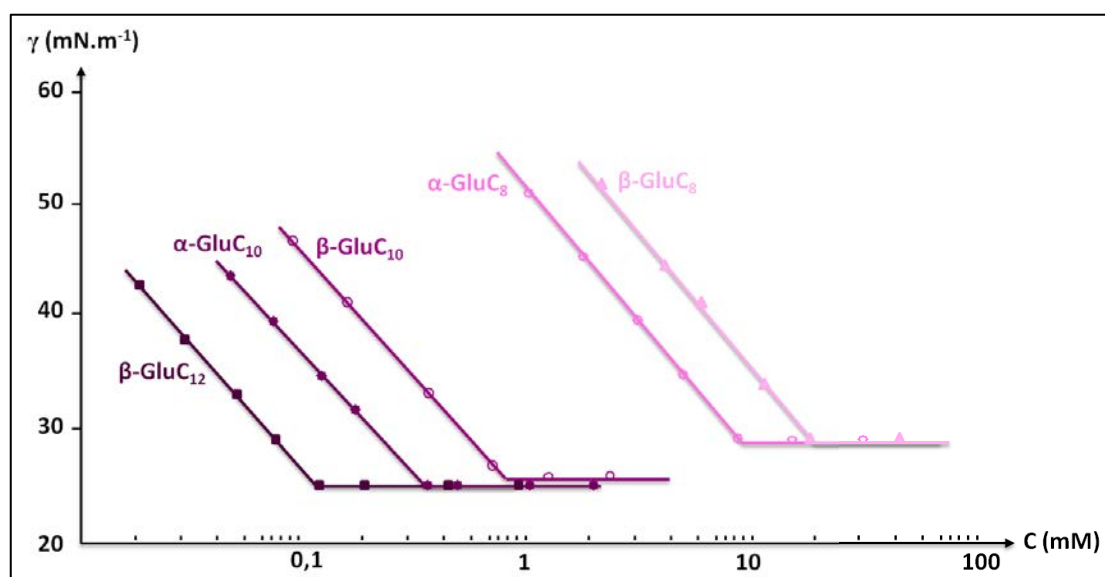
Anomère isolé	CMC (mM)	T (°C)	Méthode
$\alpha$ -D-glucopyranoside d'octyle	6,2 - 12	25	TS
$\beta$ -D-glucopyranoside d'octyle	17 - 25	25	TS
$\alpha$ -D-glucopyranoside de décyle	0,35	25	TS
$\beta$ -D-glucopyranoside de décyle	0,8 - 2,2	25	TS
$\alpha$ -D-glucopyranoside de dodécyle	0,072	60	TS
$\beta$ -D-glucopyranoside de dodécyle	0,19	25	TS
$\alpha$ -D-maltopyranoside de dodécyle	0,156	-	Fluorescence
$\beta$ -D-maltopyranoside de dodécyle	0,15	25	TS

TS : mesure de la tension de surface

**Tableau I.8.** Concentration Micellaire Critique de différents anomères isolés de monoglycosides d'alkyle

En comparant le  $\beta$ -D-glucopyranoside de dodécyle avec le diglucoside correspondant, le  $\beta$ -D-maltopyranoside de dodécyle, on constate que la taille de la tête polaire influence peu la CMC<sup>105</sup>. Par contre, la CMC décroît avec :

- l'augmentation de la longueur de chaîne hydrophobe<sup>105,106</sup>. La Figure I.33 illustre cet effet pour les monoglycopyranosides d'alkyle<sup>93,107</sup>.
- la température<sup>105,108</sup>, comme le montre la Figure I.34 pour le  $\beta$ -D-glucopyranoside d'octyle.
- la présence de sels<sup>105a,106,109</sup>. La CMC décroît de manière logarithmique lorsque la concentration en électrolytes augmente.



**Figure I.33.** Courbes typiques de la tension de surface en fonction de la concentration en monoglycopyranosides d'alkyle à 25°C. GluC<sub>12</sub>, glucoside de dodécyle ; GluC<sub>10</sub>, glucoside de décyle ; GluC<sub>8</sub>, glucoside d'octyle

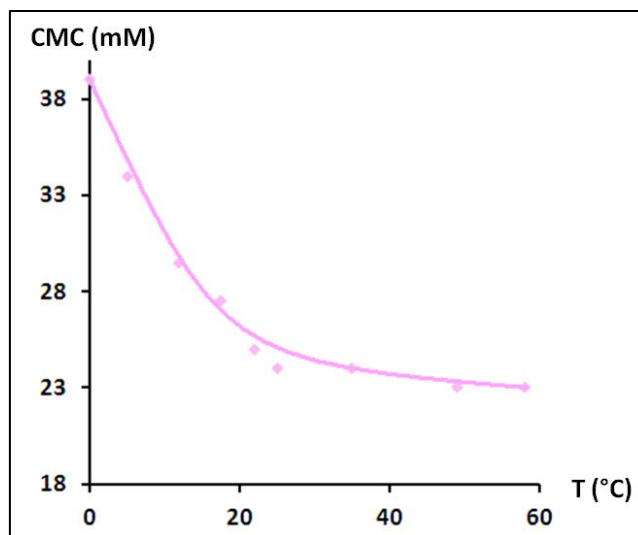


Figure I.34. Courbe de la CMC du  $\beta$ -D-glucopyranoside d'octyle en fonction de la température

### II.3.1.b. Morphologie des agrégats

La configuration de la liaison glycosidique influence le mode d'agrégation des monoglycosides d'alkyle. Lorsque la partie aglycone est en position axiale (anomères  $\alpha$ -D), la longueur de la molécule est plus petite, mais le volume total occupé par la molécule est plus grand que pour une partie aglycone en position équatoriale (anomères  $\beta$ -D) (Figure I.35). Ainsi, les micelles d' $\alpha$ -glucopyranosides d'alkyle ont une structure cristalline en bicouche lamellaire, maintenue par un important réseau de liaisons hydrogène entre les cycles glucopyranoses. A l'intérieur de la micelle, les chaînes alkyles sont étendues, formant un assemblage compact<sup>110</sup>. Cette organisation compacte ne permet pas d'hydrater la micelle. A l'inverse, les micelles de  $\beta$ -glucopyranoside d'alkyle s'organisent en bicouches lamellaires, avec des chaînes alkyles qui s'entrecroisent. L'espace entre chaînes est plus grand, d'où une structure moins compacte, qui est facilement hydratée<sup>111</sup>. Les anomères axiaux ont par conséquent une solubilité dans l'eau plus faible que les anomères équatoriaux.

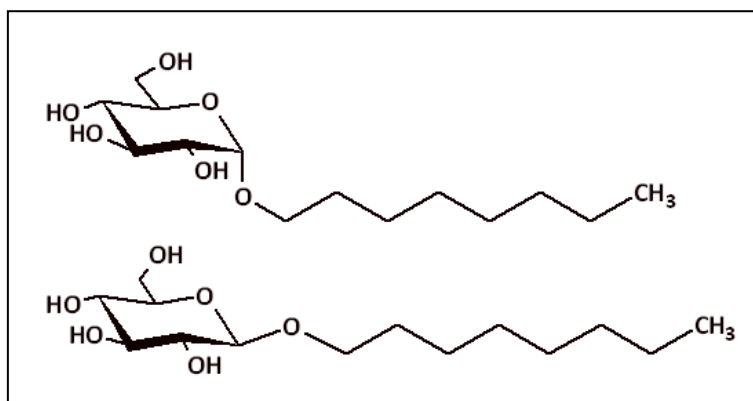


Figure I.35.  $\alpha$ -D-glucopyranoside d'octyle (haut) et  $\beta$ -D-glucopyranoside d'octyle (bas)

### II.3.1.c. Moussabilité – mouillabilité

#### ↳ Moussabilité

Matsumura *et al.*<sup>93</sup> et Koeltzow et Urfer<sup>112</sup> ont montré que les anomères isolés de glucosides et de maltosides d'alkyle avec une chaîne hydrophobe de 10 à 18 atomes de carbone forment une mousse stable, les anomères  $\beta$  étant de meilleurs agents moussants que les anomères  $\alpha$ . A titre d'exemple, à 40 °C, les anomères  $\alpha$  et  $\beta$ -D-glucopyranoside de décyle produisent une hauteur de mousse de 135 et 245 mm respectivement<sup>93</sup>. La hauteur de mousse est indépendante de la taille de la tête polaire. Elle décroît avec :

- la concentration en tensioactif (à température fixe).
- l'augmentation de la longueur de chaîne hydrophobe : plus la chaîne est longue, plus l'hydrophobie augmente et moins l'APG est soluble dans l'eau. Par exemple, une solution aqueuse de  $\beta$ -D-glucopyranoside de dodécyle à 1mmol/L produit une hauteur de mousse de 25 mm, tandis qu'une solution de  $\beta$ -D-glucopyranoside de décyle à 1 mmol/L produit une hauteur de mousse de 100mm<sup>93</sup>.

#### ↳ Mouillabilité

Les APGs présentent un comportement typique des tensioactifs non ioniques. Selon le test de Draves, plus le poids moléculaire est grand, plus les molécules d'APGs diffusent lentement et plus le temps de mouillage est long. Les glucosides ont ainsi un pouvoir mouillant supérieur aux maltosides et aux maltotriosides, et plus la chaîne alkyle est grande, plus le temps de mouillage est long<sup>112</sup> (Tableau I.9).

Chaîne alkyle	Glucoside	Maltoside	Maltotrioside
<i>n</i> -Octyle	> 600		
<i>n</i> -Nonyle	30		
<i>n</i> -Décyle	< 10	180	> 600
<i>n</i> -Dodécyle	< 10	18	300

Tableau I.9. Temps de mouillage (s) d'une solution de  $\beta$ -glycoside d'alkyle à 1 g/L, à température ambiante, selon le test de Draves<sup>112</sup>

### II.3.1.d. Toxicité

D'après Li *et al.*<sup>113</sup>, les  $\alpha$ - et  $\beta$ -D-galactopyranosides de pentyle, d'hexadécyle et d'octadécyle n'ont pas d'activité cytotoxique ni hémolytique, tandis que la cytotoxicité des glucopyranosides d'alkyle varie selon la stéréochimie de la liaison glycosidique et la longueur de la chaîne hydrophobe : cytotoxicité nulle ( $\alpha$  ; C<sub>18</sub> et C<sub>19</sub>), faible ( $\beta$  ; C<sub>7</sub>), moyenne ( $\alpha$  et  $\beta$  ; C<sub>14</sub> à C<sub>17</sub>), et modérée ( $\beta$  ; C<sub>18</sub> et C<sub>19</sub>). En étudiant les  $\beta$ -D-xylopyranosides d'alkyle avec une chaîne hydrophobe en C<sub>6</sub> à C<sub>16</sub>, Xu *et al.*<sup>114</sup> ont montré que seuls les  $\beta$ -D-xylopyranosides d'octyle et de décyle présentent une cytotoxicité faible.



### II.3.2. Propriétés des mélanges de polyglucosides d'alkyle

Les APGlu commerciaux sont généralement des mélanges de glucosides d'alkyle avec un DP supérieur à 1 et obtenus par réaction d'un ou plusieurs sucres avec un alcool gras pur ou une coupe industrielle de plusieurs alcools gras.

#### II.3.2.a. Concentration micellaire critique

Lorsqu'on suit l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en APGlu, la courbe obtenue ne permet pas de déterminer une valeur de CMC caractéristique. En réalité, la courbe affiche deux points d'inflexion (Figure I.36), correspondant à deux valeurs de CMC ( $CMC_1$  et  $CMC_2$ ). L'existence de ces deux points de rupture suggère qu'il existe une transition entre deux types de micelles. Il a été proposé que des micelles sphériques se forment à une concentration égale à la  $CMC_1$ , et que des micelles en forme de tube se forment à une concentration égale à la  $CMC_2$ <sup>115</sup>. Le Tableau I.10 présente les valeurs de  $CMC_1$  et  $CMC_2$  de polyglucosides d'alkyle en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée et du degré de polymérisation. Ces valeurs diminuent avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle (Entrées 1 – 3) mais sont indépendantes du degré de polymérisation (Entrées 3 – 5).

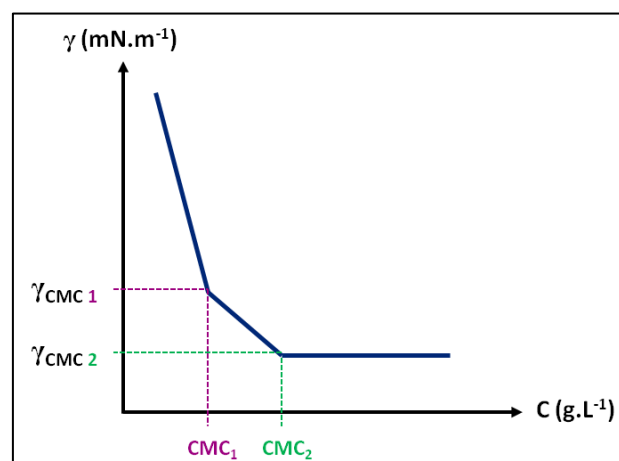


Figure I.36. Courbe de la tension de surface en fonction de la concentration en polyglucoside d'alkyle (DP > 1)

Entrée	Longueur de chaîne	DP <sub>n</sub>	CMC <sub>1</sub> (mM)	CMC <sub>2</sub> (mM)
1	C <sub>8</sub> C <sub>10</sub>	n = 1,2	0,23	1,68
2	C <sub>10</sub> C <sub>12</sub>	n = 1,2	0,12	0,74
3	C <sub>12</sub> C <sub>14</sub>	n = 1,2	0,046	0,23
4	C <sub>12</sub> C <sub>14</sub>	n = 1,5	0,041	0,23
5	C <sub>12</sub> C <sub>14</sub>	n = 1,8	0,047	0,23

Tableau I.10. Effet de la longueur de la chaîne hydrocarbonée et du degré de polymérisation sur les concentrations micellaires critiques d'APGlu à 20 °C

Contrairement à la CMC des anomères isolés de glycosides d'alkyle, la température n'a pas d'effet sur la CMC des APGs. La présence de sels, à une certaine concentration, dans la solution d'APGs peut entraîner la disparition d'un des points d'inflexion. Il n'existe alors plus qu'une seule valeur de CMC, comprise entre les valeurs de CMC<sub>1</sub> et CMC<sub>2</sub>.

### II.3.2.b. Toxicité

#### ↳ Nocivité

Les APGlu n'induisent aucune mutation génétique ou chromosomique. Les APGlu de coupe C<sub>8/10</sub> et C<sub>12/14</sub> ne sont pas toxiques par contact avec la peau ou par ingestion (LD<sub>50</sub> > 2000 mg/kg)<sup>116</sup>. Ainsi, lors d'une utilisation inappropriée, telle que l'ingestion de produit cosmétique ou détergent par les enfants, les APGlu ne contribuent pas à un empoisonnement.

#### ↳ Irritabilité

Les APGlu en C<sub>8/10</sub>, à une concentration de 40 à 60 %, n'ont aucun effet irritant pour la peau, alors qu'en C<sub>12/14</sub>, ils sont faiblement irritants à partir d'une concentration de 30 % et sont considérés comme irritants (mais non corrosifs) à une concentration de 100 %. Néanmoins, ils ne présentent pas d'activité allergénique. Les APGlu sont peu irritants pour les yeux, bien que les APGlu en C<sub>12/14</sub> soient moins compatibles que les APGlu en C<sub>8/10</sub>.

Les mélanges d'APGlu ne sont donc pas considérés comme toxiques ou nocifs, mais doivent être classés R36 et R38 (irritants pour les yeux et pour la peau) lorsqu'ils sont utilisés à forte concentration.

### II.3.2.c. Ecologie

Les APGlu sont utilisés dans les produits ménagers et cosmétiques qui sont rejetés dans les eaux usées domestiques. Leur devenir dans l'environnement est lié à leur biodégradabilité et leur écotoxicité<sup>117</sup>.

#### ↳ Biodégradabilité

Les APGlu sont des composés dits facilement biodégradables en aérobiose, car ils sont rapidement et entièrement dégradés en dioxyde de carbone et eau sans engendrer d'intermédiaires ou de métabolites non biodégradables. Ils ont également une excellente biodégradabilité en absence d'oxygène, leur assurant une complète dégradation en méthane et en dioxyde de carbone dans le milieu anaérobie des stations d'épuration, dans les fosses septiques et dans les sédiments des rivières polluées.

#### ↳ Ecotoxicité

Les APGlu sont faiblement toxiques vis-à-vis des organismes aquatiques. Il existe néanmoins une relation structure-toxicité, la toxicité diminuant avec la longueur de la chaîne alkyle des APGlu (Tableau I.11). La toxicité des APGlu vis-à-vis des organismes terrestres est minime même à forte concentration. Ainsi, les APGlu ne contribuent pas à la contamination

des cultures liée à l'épandage des boues d'épuration (fertilisants naturels) sur les sols agricoles.

Les APGlu présentent donc une excellente biocompatibilité.

Test (toxicité aiguë)	Paramètre d'évaluation	APGlu C <sub>12/14</sub> (mg/L)	APGlu C <sub>8/10</sub> (mg/L)
Poisson ( <i>Brachydanio rerio</i> , 96 h)	Mortalité, LC50	3,0	101
Daphnies ( <i>D. magna</i> , 48 h)	Capacité à nager, EC 50	7,0	20
Algue ( <i>Sc. subspicatus</i> , 72 h)	Multiplication cellulaire, EC 50	6,0	21

Tableau I.11. Données écotoxicologiques des APGlu en C<sub>12/14</sub> et C<sub>8/10</sub><sup>117</sup>

### II.3.3. Dérivatisation des PolyGlycosides d'Alkyle

Les APGlu de 1<sup>e</sup> génération sont les APGlu moussants, caractérisés par une chaîne alkyle ayant de 8 à 16 atomes de carbone. Les APGlu de 2<sup>e</sup> génération englobent tous les APGlu autres que ceux de la 1<sup>e</sup> génération. A ce titre, on peut citer le polyglycoside de butyle employé comme fluidisant dans les produits compacts, et le polyglycoside de 2-éthylhexyle, peu moussant et utilisé pour le nettoyage industriel. Bien qu'ils suscitent un intérêt grandissant justifiant les forts tonnages commercialisés actuellement, les APGlu sont limités à certaines applications du fait de leurs propriétés. Les industriels ont alors exploité la réactivité des fonctions hydroxyles libres de la tête sucre afin de modifier chimiquement les APGlu et de moduler leurs propriétés tensioactives. Suivant la nature du greffon, ces nouveaux APGlu, dits de 3<sup>e</sup> génération, peuvent être anioniques (propriété moussante améliorée), cationiques (application dans les soins pour cheveux), non ioniques (pouvoir moussant faible pour une application détergente) ou amphotères (application dans les shampoings). Les transformations classiques sont (Figure I.37) :

- l'oxydation<sup>118</sup>, produisant des APGlu uronates (**1**), utilisés dans les lessives notamment<sup>119</sup>, grâce à leurs propriétés moussantes et mouillantes comparables aux APGlu pour un coût de production divisé par deux.

- l'estérification. Selon la nature du greffon, les propriétés tensioactives des dérivés d'APGs peuvent être modulées. Les méthyl glucoside esters d'acides gras<sup>120</sup> (**2**), peu solubles dans l'eau, présentent d'excellentes propriétés émulsionnantes/émulsifiantes<sup>121</sup>. Ils peuvent par la suite être éthoxylés (**3**) par condensation d'oxyde d'éthylène. Les dérivés carboxylates (**4**) (citrate, tartrate et sulfosuccinate) sont appréciés dans la formulation de produits d'hygiène corporelle<sup>122</sup>, pour l'agriculture<sup>123</sup> et pour la détergence<sup>124</sup>. On distingue également les dérivés sulfates<sup>125</sup> (**5**), les phosphates<sup>126</sup> (**6**), les carbonates<sup>127</sup> (**7**).

- l'éthérisation par un halogénoalcane<sup>128</sup> (**9**) ou par le glycérol<sup>129</sup> (**10**). La société Colonial Chemical Inc.<sup>130</sup> a décliné une gamme de tensioactifs Poly Suga®, des polyglucosides d'alkyle (coco, lauryl, decyl) dérivatisés destinés à la formulation de soins du corps et du cheveu. La stratégie consiste à utiliser un espaceur de type glycéryle sur lequel diverses fonctions peuvent être greffées afin d'obtenir des tensioactifs anioniques, cationiques ou amphotères. La gamme Suga® Fax, composée de glucosides géminés portant une chaîne hydroxypropyle et une chaîne alkyle ayant un fort pouvoir mouillant et détergent, est recommandée pour la détergence ménagère et industrielle. Les ammoniums quaternaires<sup>131</sup> (**8**) sont également obtenus par éthérisation (ouverture d'un époxyde).

D'autres dérivés d'APGlu peuvent être obtenus par amination, par condensation d'oxyde d'éthylène ou de propylène, ou sous l'action d'enzymes, mais ils ne seront pas abordés ici.

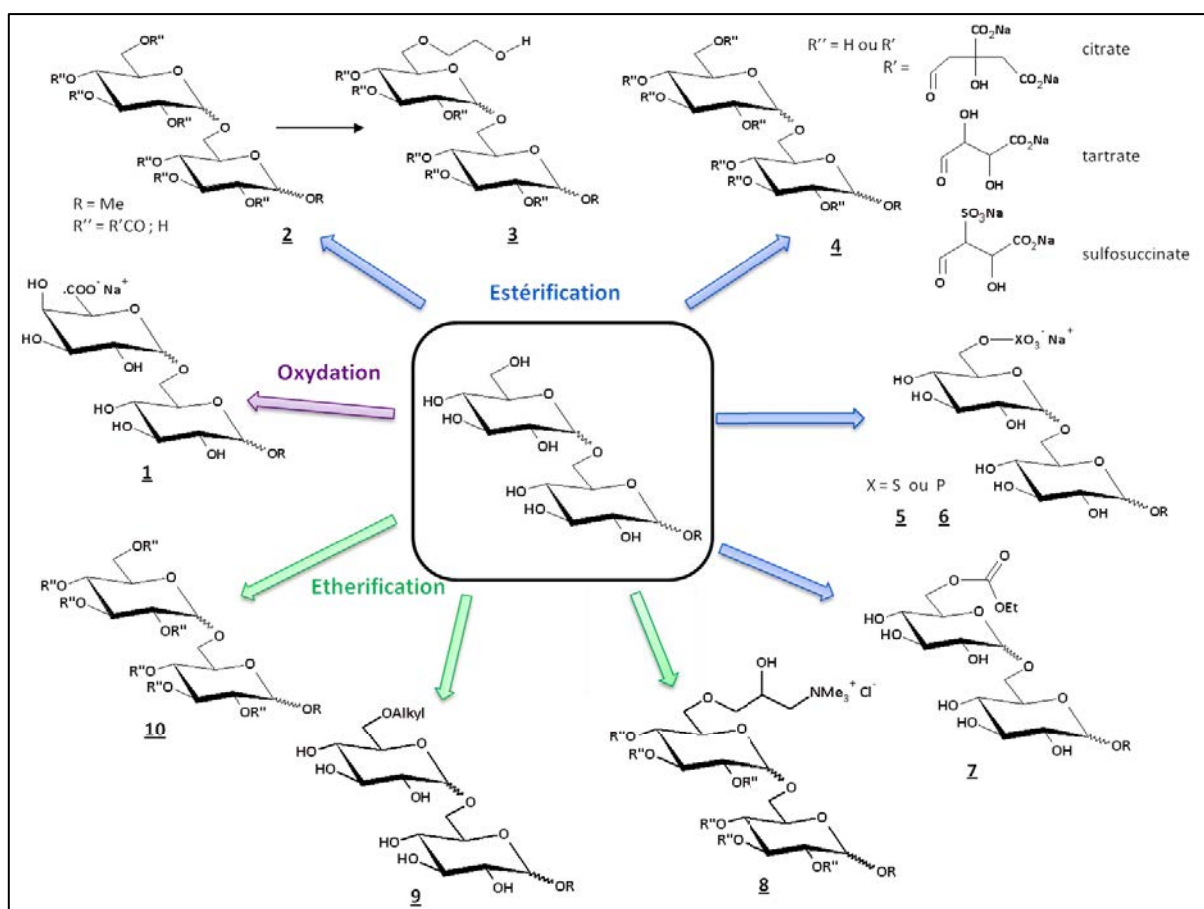


Figure I.37. Exemples de dérivés d'APGlu

## II.4. Les applications commerciales des PolyGlucosides d'Alkyle

Les principaux producteurs d'APGlu sont BASF, Dow Chemical Company, Seppic, LG Household & Health Care, DeForest, Nippon Fine Chemical, Kao Chemicals, AkzoNobel...

Plantacare®, Plantaren®, Glucopon®, Milcoside®, Triton™, EcoSense™, Oramix®, Sucraph™, Mydol®, Mackol® DG, sont quelques noms commerciaux de gammes de polyglucosides d'alkyle.

### II.4.1. Application dans les produits d'hygiène corporelle

Si le rôle essentiel d'un shampoing ou d'un gel douche est de laver, le consommateur s'attend également à un produit assez visqueux, de couleur claire ou nacré, à l'odeur agréable, et capable de former une mousse dense et onctueuse (bien que cet effet ne témoigne en rien de l'efficacité du lavage). Certains produits tels que les gels douche de Botaneco ou les savons glycerinés de Henkel<sup>132</sup>, peuvent contenir jusqu'à 25 % d'APGlu. Mais la plupart du temps, les APGlu sont employés comme tensioactifs secondaires, couplés en faible quantité à un (ou plusieurs) tensioactif principal, afin d'atténuer l'effet irritant, de réduire la viscosité<sup>133</sup>, de stabiliser la mousse<sup>134</sup>... A titre d'exemple, L'Oréal a breveté la composition d'un shampoing contenant 10 % de Mydol 10 (Kao Chemicals) ou 15 % de Plantacare 818 UP (BASF), en association avec 3 à 30 % de gomme de gellane<sup>135</sup>. Soliance, filiale d'ARD, a créé l'Appygreen 812 pour agir en synergie avec le SLES et améliorer la qualité de la mousse et la viscosité de shampoings.

Les APGlu ont aussi la faculté d'améliorer la résistance des cheveux à la cassure par formation d'un film protecteur<sup>136</sup>. Pour illustrer cette application, nous citerons le brevet déposé par Rhodia<sup>137</sup> sur les shampoings dits « deux en un » contenant un polyglucoside d'alkyle afin d'améliorer le dépôt d'huile silicone sur le cheveu abîmé par un traitement chimique (décoloration/coloration, lissage, frisage).

Grâce à leur bonne compatibilité avec les muqueuses et leur faible toxicité, les APGlu entrent également dans la composition des dentifrices et des lotions pour bain de bouche<sup>138</sup>. Leur excellente compatibilité dermatologique en fait des tensioactifs de choix pour les produits de soins pour bébé et les formulations pour peaux sensibles.

L'incorporation des APGlu dans une composition cosmétique peut permettre au formulateur de mettre en avant le côté naturel, bio-sourcé, de cette composition, aspect non négligeable en terme d'impact marketing sur le consommateur.

### II.4.2. Application dans la détergence ménagère, institutionnelle et industrielle

Le liquide vaisselle est un produit qui doit être dégraissant, moussant et non irritant pour la peau. La synergie entre les APGlu à chaîne alkyle en C<sub>12/14</sub> et les tensioactifs anioniques est très prisée pour les nettoyeurs manuels<sup>139</sup>: introduits en faible quantité, ils améliorent nettement la performance du LAS ou du SAS (tensioactif principal), réduisent leur effet irritant sur la peau et apportent une capacité moussante au détergent. Les lessives contiennent également des APGlu en C<sub>12/14</sub> qui améliorent la stabilité de stockage, augmentent la viscosité, et améliorent l'élimination des tâches grasses même à faible température<sup>139</sup>. A l'opposé, les produits d'entretien ménager (nettoyants sanitaires, lave-vitres), qui moussent modérément mais possèdent un excellent pouvoir mouillant, peuvent contenir des APGlu à chaîne alkyle en C<sub>8/10</sub>. Enfin, les détergents ménagers et industriels,

non moussants, doivent répondre à des exigences très variées selon s'ils sont destinés au nettoyage des sols, des surfaces dures, de matériel industriel...

Certains APGlu sont aussi utilisés dans les produits de nettoyage des métaux, de blanchiment de surfaces en aluminium et de décapage de peintures. A titre d'exemple, Green Works<sup>®</sup> (The Clorox Company) est une gamme de produits nettoyants et détergents dont les tensioactifs principaux sont des caprylyl/capryl glucosides et des alkyl polyglucosides en C<sub>10-16</sub>, appréciés pour leur facilité de rinçage et leur effet booster de mousse.

### II.4.3. Application dans l'agriculture

Les APGlu présentent des caractéristiques intéressantes pour les produits de l'agriculture<sup>140</sup> :

- ↪ excellente propriété mouillante et pénétrante
- ↪ tolérance exceptionnelle aux fortes concentrations en électrolytes
- ↪ inexistence du point de trouble à partir d'une certaine longueur de chaîne alkyle
- ↪ écotoxicité faible

A titre d'exemple, Towa Chemical Industry Co. et Kyoyu Agri Co.<sup>141</sup> ont breveté la formulation de pesticides contenant un polyglucoside d'alkyle qui stabilise le pesticide ionique en suspension dans l'eau<sup>142</sup> et améliore la mouillabilité et la pénétration de la suspension de pesticide dans les sols peu perméables à l'eau<sup>143</sup>.

## II.5. Les PolyPentosides d'Alkyle

### II.5.1. Des tensioactifs encore trop peu exploités

Les polypentosides d'alkyle (APPs) ne sont développés industriellement que depuis le début des années 2010. Ce retard est surtout dû à la disponibilité des matières premières : la production des polyglucosides d'alkyle utilise en abondance le D-glucose issu des filières maïs, riz, et blé, principalement dédiées à des fins alimentaires et disponibles en grandes quantités. A l'inverse, l'utilisation des pentoses n'a été motivée que par une récente recherche de valorisation des co-produits agricoles, n'impactant pas la filière alimentaire. Les pentoses sont donc moins disponibles que le glucose. Les APPs sont, le plus fréquemment, dérivés du D-xylose (on parle de polyxylosides d'alkyle, APXs). Il existe néanmoins quelques brevets sur la préparation d'arabinosides d'alkyle et leur utilisation en tant que tensioactifs<sup>144</sup>.

Les APPs et les APGlu présentent des propriétés tensioactives relativement comparables. Grâce à leur tête polaire plus petite et moins hydrophile, les APPs ont un DP, une valeur de HLB, une CMC inférieurs à ceux des APGlu, et un meilleur pouvoir dégraissant<sup>145</sup>. A titre d'exemple, les valeurs de CMC à 25 °C de polyglucosides (DP=1,5) et de polyxylosides

(DP=1,3) de coupe industrielle dodécyle/tétradécyle sont égales à 42 et 8 mg.L-1 respectivement<sup>146</sup>.

## II.5.2. Propriétés des PolyPentosides d'Alkyle

### II.5.2.a. Concentration Micellaire Critique

D'après les travaux de Renault<sup>146</sup>, les polyxylosides d'octyle, de décyle et de dodécyle (Tableau I.12, Entrées 4, 6 et 8), mélanges de plusieurs degrés de polymérisation, ont une CMC inférieure à leurs analogues monoxylosides d'alkyle (Entrées 3, 5 et 7). Pourtant, les polyxylosides d'alkyle de DP ≥ 2 sont plus hydrophiles que les monoxylosides et tendent à augmenter la valeur de la CMC. Cette contradiction s'expliquerait par la présence dans les mélanges (non purifiés) de polyxylosides d'alkyle, d'impuretés (alcool et sucre résiduels) et de sels de sulfate de sodium, formés lors de la neutralisation du catalyseur acide (acide sulfurique) par ajout de soude. Le sulfate de sodium est un électrolyte possédant un effet « salting-out » sur la CMC, c'est-à-dire qu'il l'abaisse.

Entrée	Nom	Purification <sup>a)</sup>	CMC (mg.L <sup>-1</sup> )
1	Xylosides de pentyle X5 <sup>147</sup>	nr	[ $\gamma_{CMC}=50$ ]
2	$\beta$ -Xylosides d'heptyle X7 <sup>148</sup>	nr	> 1000
3	Xylosides d'octyle (DP=1,0) X8 <sup>149</sup>	oui	953
4	Xylosides d'octyle (DP=1,2) APX8 <sup>146</sup>	non	464
5	Xylosides de décyle (DP=1,0) X10 <sup>149,150</sup>	oui	301
6	Xylosides de décyle (DP=1,1) APX10 <sup>146</sup>	non	213
7	Xylosides de dodécyle (DP=1,0) X12 <sup>146</sup>	oui	144
8	Xylosides de dodécyle (DP=1,2) APX12 <sup>146</sup>	non	17

a) Les monoxylosides d'alkyle sont séparés des DP ≥ 2 par chromatographie sur colonne gel de silice (éluant MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/9)

**Tableau I.12.** Propriétés physico-chimiques des xylosides d'alkyle

Renault a montré que les monoxylosides d'alkyle respectent l'équation reliant le logarithme de la CMC au nombre d'atomes de carbone de la chaîne lipophile (Eq. 5, Chapitre I, I.3.2.d.) :

$$\log CMC = A - B \cdot n_c \quad (A = 2,34 ; B = 0,23)$$

En effet la CMC des monoxylosides d'alkyle n'est pas influencée par la présence de sels, ce qui n'est pas le cas des APX (Figure I.38).

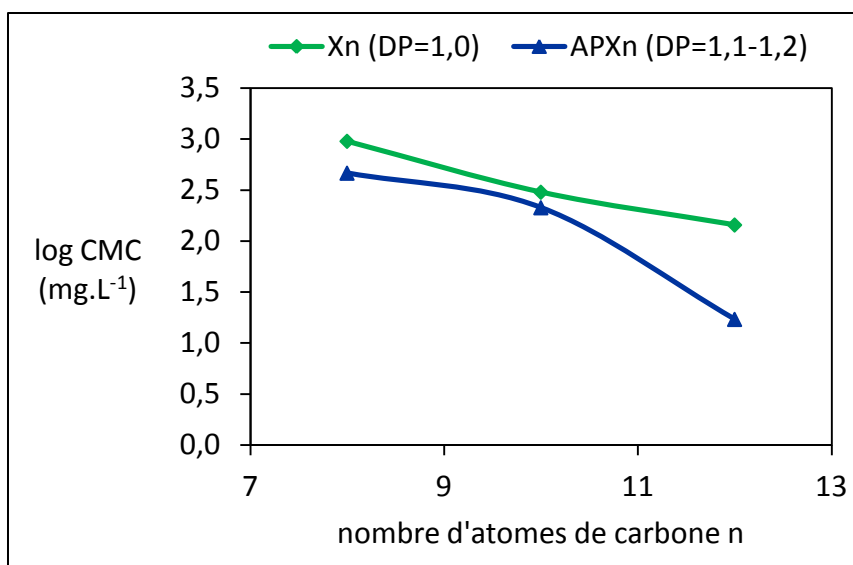


Figure I.38. Evolution du logarithme de la CMC des monoxylosides d'alkyle Xn et des polyxylosides d'alkyle APXn en fonction du nombre d'atomes de carbone n à 25 °C<sup>146</sup>

### II.5.2.b. Type d'agrégation

Les APPs sont des tensioactifs monocaténares. Dans ses travaux sur les APX, Renault<sup>146</sup> a mesuré par tensiométrie l'aire par tête  $a_0$ . L'aire des monoxylosides d'alkyle est indépendante de la longueur de la chaîne alkyle (Tableau I.13). A l'inverse, les APX8 (DP=1,2) ont une aire par tête plus grande que leurs analogues en APX10 et APX12. Comparés aux APGlu, les APXs ont une aire par tête inférieure, car la tête polaire contient un groupement CH<sub>2</sub>OH en moins. Le paramètre d'empilement  $p$  peut être calculé selon l'équation 7 (Chapitre I, I.3.3.b.) afin de déterminer le type d'agrégation des APPs.

Entrée	Xylosides d'alkyle	$a_0$ (Å <sup>2</sup> )	$v$	$l_c$	$p$
1	X8	41,4	215.7	10,4	0,50
2	APX8 (DP=1,2)	64,9	215.7	10,4	0,32
3	X10	39,2	269.5	12,9	0,53
4	APX10 (DP=1,1)	36,6	269.5	12,9	0,57
5	X12	40,5	323.3	15,4	0,52
6	APX12 (DP=1,2)	39,1	323.3	15,4	0,54

Tableau I.13. Propriétés de surface et paramètre d'empilement des monoxylosides d'alkyle et des APX à 25°C<sup>146</sup>

Tous les monoxylosides d'alkyle possèdent une aire telle que leur paramètre d'empilement est compris entre 0,5 et 1 (Tableau I.13, Entrées 1, 3 et 5). Ils forment en solution des lamelles bicouches cylindriques. Par contre, les APX s'organisent différemment selon la longueur de chaîne :



- les polyxylosides d'octyle s'organisent en micelles sphériques car  $p < 1/3$  (Tableau I.13, Entrée 2).
- les polyxylosides de décyle et de dodécyle s'organisent en lamelles bicouches cylindriques car  $p$  est compris entre 0,5 et 1 (Tableau I.13, Entrées 4 et 6).

### II.5.2.c. Point de Krafft

Bien que la température de Krafft ait été définie pour les tensioactifs ioniques, elle a été étendue aux APGs<sup>89b,105a,151</sup>. D'après Renault<sup>146</sup>, les APPs se comportent en solution comme des tensioactifs ioniques. La température de Krafft des APXs a été mesurée comme étant la température à laquelle une solution à 1% en APXs devient limpide (Figure I.39). Le point de Krafft augmente avec le nombre d'atomes de carbone.

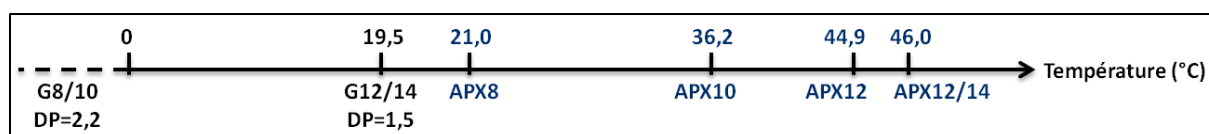


Figure I.39. Echelle comparative des températures de Krafft des APXs et des APGlu de coupes industrielles octyle/décyle (G8/10) et dodécyle/tétradécyle (G12/14)<sup>146</sup>

### II.5.3. Les PolyPentosides d'Alkyle commerciaux

Les deux seuls producteurs d'APPs sont Wheatoleo<sup>152,153</sup> (Appyclean<sup>®</sup>, Xyliance<sup>®</sup>) et la SEPPIC<sup>154</sup> (Easynov<sup>®</sup>, Fluidanov<sup>®</sup>). Le Tableau I.14 présente les propriétés tensioactives des APPs de Wheatoleo.

Les APPs ont des applications extrêmement variées :

- L'Appyclean<sup>®</sup> 6781 contient des caprylyl/capryl glucosides et pentosides dérivés du son de blé, de bons agents moussants et nettoyants, dont la propriété solubilisante est mise à profit dans le Vegetan<sup>®</sup> FL, auto-bronzant de Soliance, dans lequel le tensioactif solubilise un parfum afin d'atténuer l'odeur de la DHA<sup>155</sup>.
- Les amyl/capryl/lauryl xylosides constituant l'Appyclean<sup>®</sup> 6552 sont d'excellents agents dégraissants, boosters de mousse et de viscosité.
- L'Appyclean<sup>®</sup> 6505 (amyl xylosides) est un puissant agent hydrotrope peu moussant qui convient idéalement aux détergents ménagers et industriels. Il est également employé par Chimar Helas comme agent mouillant dans les résines thermodurcissables utilisées dans l'imprégnation du papier<sup>156</sup>.
- Un brevet de The Clorox Company<sup>157</sup> cite l'utilisation des tensioactifs Appyclean<sup>®</sup> dans des solutions désinfectantes. Un brevet d'Ecolab cite leur emploi dans un détergent pour les surfaces industrielles<sup>158</sup>.

Nom	Fonction	CMC (mg.L <sup>-1</sup> ) [ $\gamma_{\text{CMC}}$ (mN.m <sup>-1</sup> )]	Pouvoir moussant (mL) [stabilité à t = 20min]	Pouvoir mouillant (s)
Appyclean 6505 <i>Amyl xylosides</i>	Hydrotrope	[50]	-	> 400
Appyclean 6781 <i>Caprylyl/capryl glycosides dérivés du son de blé</i>	Dispersant / moussant	600 [26,7]	495 [66%]	38
Appyclean 6552 <i>Amyl/capryl/lauryl xylosides</i>	Mouillant / pénétrant	105 [26,5]	470 [70%]	16
Xyliance <i>Cetearyl xylosides et alcool cetearylque</i>	émulsionnant	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
Appygreen 812 <i>Xylosides et glucosides de décyle et décanol</i>	Moussant / viscosant	148 [27,0]	520 [35%]	17

a. Xyliance est insoluble dans l'eau.

**Tableau I.14.** Propriétés physico-chimiques des PolyPentosides d'Alkyle commercialisés par Wheatoleo

ARD et Phyteurop collaborent actuellement sur le développement d'une composition herbicide à faible impact environnemental<sup>159</sup>, dont l'activité est améliorée par la présence de polyxylosides d'alkyle solubilisant et émulsifiant l'agent herbicide lipophile dans une solution aqueuse. Ce développement a fait l'objet d'un brevet<sup>160</sup>. La SEPPIC a breveté une formulation phytosanitaire, dont l'activité herbicide est améliorée en remplaçant les polyglucosides d'alkyle par des polyxylosides d'alkyle<sup>161</sup>.

La société LVMH a breveté, en 2013, la composition d'un gel dermatologique contenant des vésicules de polypentosides d'alkyle capables d'encapsuler et de faciliter la pénétration cutanée d'agents actifs<sup>162</sup>.

Les polyxylosides d'octyldodecyle, capables de stabiliser les émulsions cosmétiques huile dans eau et eau dans huile<sup>163</sup>, font partie intégrante de l'émulsifiant Easynov<sup>®</sup> et de l'émollient Fluidanov<sup>®</sup> 20X.

### III. OBJECTIFS ET ORIENTATION DE RECHERCHE

Le caractère polyfonctionnel des sucres ouvre de multiples possibilités de transformation chimique. Leur caractère polyhydroxylé leur confère une hydrophilie telle qu'ils constituent

une tête polaire idéale pour des molécules amphiphiles. Enfin, leur biodégradabilité et leur innocuité sont des atouts considérables pour des applications telles que la cosmétologie ou la pharmaceutique.

Dans le présent travail, notre principal objectif est de développer un procédé, extrapolable à l'échelle industrielle, de production de tensioactifs verts, de type polyglycosides d'alkyle, par conversion directe de produits lignocellulosiques. Ce projet s'intègre dans une philosophie de bioraffinerie des co-produits des filières agricoles, permettant de valoriser les polysaccharides sans impacter la filière alimentaire. Les marchés visés sont principalement ceux de la détergence. L'objectif est d'élaborer des tensioactifs bio-sourcés, biodégradables et non irritants.

Nous nous focaliserons, en terme de matières premières, sur les co-produits de la filière blé (paille et son) et de l'industrie du bois. Toutefois, les méthodes développées devraient être transposables à tout type de substrat lignocellulosique, indépendamment de son origine botanique. Les tensioactifs développés dans ce travail seront produits par une technologie peu onéreuse basée sur une stratégie de synthèse simplifiée ne nécessitant qu'une seule et unique opération à partir du matériau lignocellulosique. En évitant les étapes usuellement pré-requises de fractionnement du végétal, le coût lié à la production de ces tensioactifs sera réduit, améliorant ainsi leur pénétration sur le marché de la détergence. Les produits développés dans ce travail constitueront une alternative à l'utilisation, toujours trop importante, des tensioactifs d'origine pétrochimique comme les alcools gras éthoxylés. Outre le gain économique, cette nouvelle stratégie de synthèse apportera également un gain environnemental dû à une consommation réduite en énergie fossile et une utilisation privilégiée de ressources renouvelables.

Après ce premier chapitre bibliographique sur les tensioactifs et les APGs, une étude de développement de procédé à partir de monosaccharides sera présentée dans le deuxième chapitre de ce mémoire. Afin de préparer des tensioactifs APGs à un prix compétitif, il est indispensable d'effectuer la synthèse en une seule étape et sans protection ni activation préalable du substrat, sacrifiant du même coup l'arsenal de la chimie des sucres basée sur l'emploi subtil de groupements protecteurs. Par ailleurs, la méthodologie de synthèse doit être adaptée à un développement industriel et présenter des risques limités pour l'opérateur. Enfin, les performances et l'innocuité des APGs produits ne doivent pas être détériorées par le nouveau procédé. Par conséquent, nous nous orienterons vers une réaction acido-catalysée, la glycosidation de Fischer. Notre approche consistera à mettre au point la glycosidation de pentoses et d'hexoses par des alcools gras, en présence de co-solvants, de la famille des sulfoxydes et des sulfones. Ces co-solvants seront choisis pour leur faculté à améliorer la solubilisation des monosaccharides dans la phase lipophile, facilitant ainsi la réaction de glycosidation, et pour leur recyclage aisé. Dans ce procédé, l'emploi de catalyseurs acides, corrosifs et/ou toxiques, ne sera plus requis, réduisant les coûts et les risques liés à leur manutention et limitant les réactions de dégradation des APGs produits. Les co-solvants pourront être séparés de la solution alkyle d'APGs, par différentes méthodes

de recyclage. A la lecture de la bibliographie sur les APG, deux monosaccharides se distinguent : d'une part le D-glucose, très largement utilisé par la plupart des sociétés productrices d'APGs, et d'autre part le D-xylose, pentose ayant récemment suscité l'attention pour la production d'APPs. Les monosaccharides employés dans cette étude seront donc principalement le D-glucose et le D-xylose. Nous nous intéresserons également au L-arabinose, choisi pour son occurrence dans les polymères arabinoxylanes constituant la fraction hémicellulosique de la biomasse. Le procédé sera ensuite transposé à la glycosidation directe de sirops de sucres, éliminant l'étape de butanolyse usuellement requise.

Le troisième chapitre de ce mémoire sera consacré au développement d'un procédé de production d'APGs par conversion directe de substrats lignocellulosiques. Nous étudierons l'activation des réactions par irradiation micro-ondes et par chauffage conventionnel. Nous transposerons également la méthodologie de synthèse avec un co-solvant, développée dans le deuxième chapitre, à la transglycosidation de la biomasse. Notre stratégie consistera à utiliser directement des substrats lignocellulosiques dans la catégorie des bois, sans étape de traitement thermique et/ou enzymatique nécessaire à l'extraction des hémicelluloses et à la production de sirop de sucres. De cette manière, l'énergie fossile liée à la transformation du végétal en sucres monomères n'entrera plus dans l'inventaire de cycle de vie des tensioactifs. La différence de réactivité des substrats en fonction de leur origine botanique et de leur composition sera discutée. Le bénéfice lié à l'utilisation des micro-ondes et des co-solvants sera présenté. L'alcool gras et/ou le co-solvant seront recyclés dans une nouvelle réaction de transglycosidation, décrivant ainsi une stratégie de synthèse économiquement favorable et respectueuse de l'environnement.

Le bilan environnemental de l'ensemble de la bioraffinerie (Figure I.40) pourra être amélioré en valorisant la fraction cellulosique et amidonnée du résidu de transglycosidation dans la production de sirop de glucose par saccharification et hydrolyse en milieu acide concentré ou dans la production de solution d'acides carboxyliques aux propriétés complexantes et détartrantes (Projet RAFFIBLÉ<sup>164</sup>). Enfin, la partie « non sucre » du matériau résiduel final obtenu en fin de procédé pourra être valorisée dans le domaine des résines à base de phénol et de formol. Avec une telle approche de bioraffinerie, notre but ultime est une valorisation totale de la biomasse.

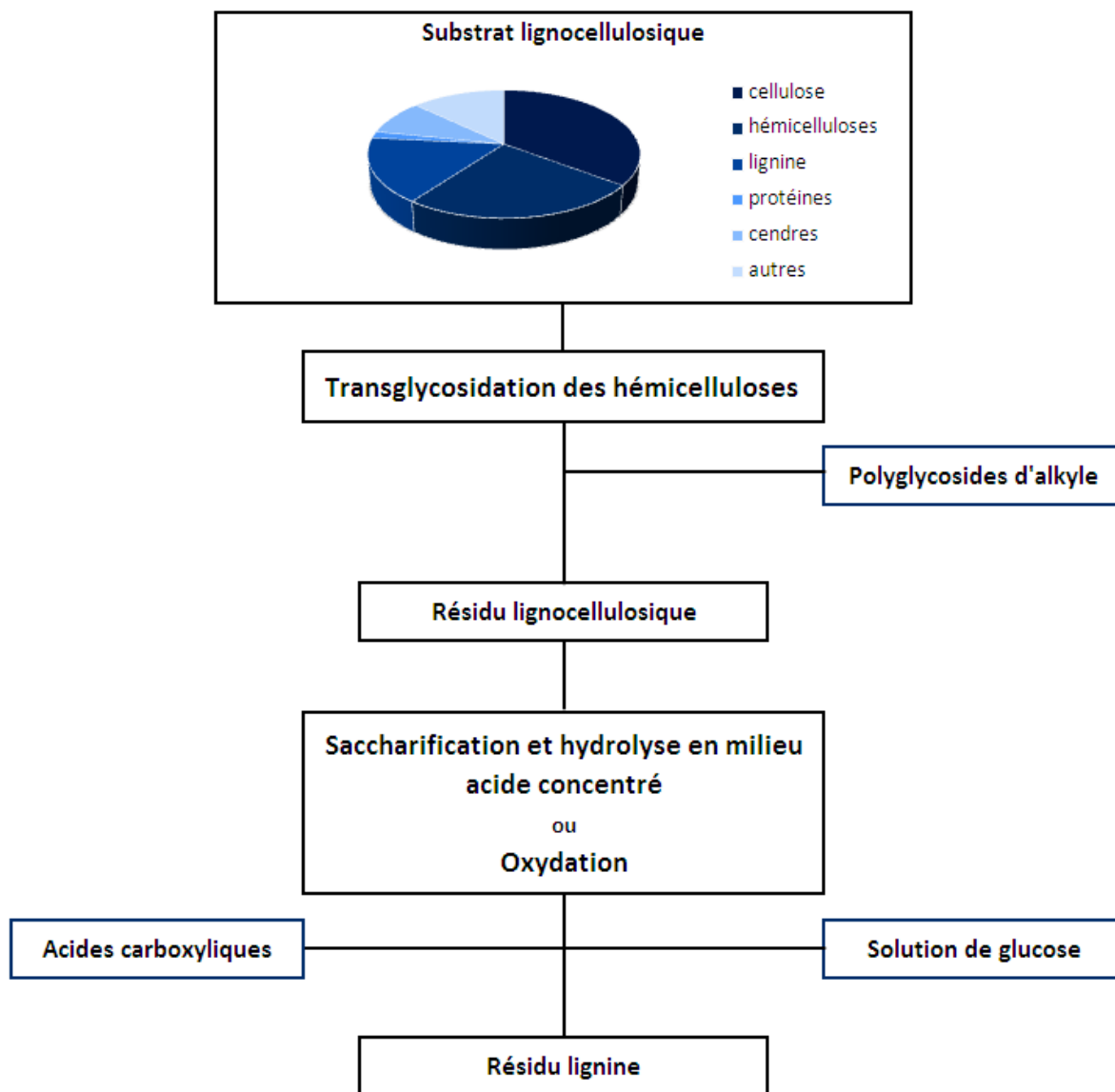


Figure I.40. Concept de bioraffinerie des co-produits des filières agricoles et bois développé dans notre travail



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - Vaution, C. Les agents de surface. Classification, dans Galenica-5. Les systèmes dispersés. I. Agents de surface et émulsions, Puisieux, F. et Seiller, M., Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1983.
- 2 - Le Perchec, P.; Malik, R. *Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection*, CNRS Editions Nathan, Tours, 1994.
- 3 - Roy, D.; Kommalapati, R. R.; Mandava, S. S.; Valsaraj, K. T.; Constant, W. D. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 670-675.
- 4 - Desai, J. D.; Banat, I. M. *Microbiol. Molec. Biol. Rev.* **1997**, *61*, 47-64.
- 5 - Kjellin, M.; Johansson, I. *Surfactants from Renewable Resources*, J. Wiley & Sons, Chichester, 2010.
- 6 - Borredon, M.-E. *Les agrotensioactifs*, Programme interdisciplinaire de recherche du CNRS en chimie pour le développement durable, Journée de lancement du programme, **2 octobre 2006**, Paris.
- 7 - Kerverdo, S. ; Brancq, B. *L'actualité chimique*, octobre-novembre **2008**, 323-324, 35-41.
- 8 - Le Joliff, J.-C. *L'actualité chimique*, octobre-novembre **2008**, 323-324, 67-71.
- 9 - *Tensioactifs et oléagineux*, ADEME-AGRICE, 2001.
- 10 - Warmington, A. Focus on surfactants, *Speciality Chemicals Magazine* **2008**, *6*, 5-7.
- 11 - La tendance naturelle et l'Inde stimulent la croissance des ingrédients cosmétiques, *Premium Beauty News* **2 avril 2013**.
- 12 - Market study : Surfactants report, Ceresena Research, **2012**.
- 13 - Cesio surfactants statistics for Western Europe production, **2011**, Cefic.
- 14 - Bognolo, G. Surfactants market trends in Europe, Cesio **2008**, Paris.
- 15 - Rocher, M. Segmentation des utilisations des agro-tensioactifs et de leurs marchés potentiels. ADEME **2002**.
- 16 - Noiret, N. ; Benvegna, T. ; Plusquellec, D. *L'actualité chimique*, novembre-décembre **2002**, 11-12, pp 70-75.
- 17 - Schorsch, G. *L'actualité chimique*, octobre-novembre **2008**, 323-324, 6-8.
- 18 - Alcimed. Marché actuel des bioproduits industriels et des biocarburants & Evolution prévisibles à échéance 2015/2030, ADEME, **2007**.
- 19 - Biosurfactants Market - Global Scenario, Raw Material and Consumption Trends, Industry Analysis, Size, Share and Forecasts, 2011 – 2018, *Transparency Market*

Research, **2012**.

- 20** - Balzer, D. Nonionic surfactants - Alkyl Polyglucosides, dans *Surfactant Science Serie*, vol. 91, Eds. Balzer, D. et Lüders, H., Marcel Dekker, Inc., New York, **2000**, p 3.
- 21** - a) Dupeyrat, M. Propriétés physico-chimiques spécifiques des agents de surface – Mesure de quelques grandeurs physiques caractéristiques, dans *Agents de surface & Émulsions (Les systèmes dispersés, I)*, Eds. Puisieux, F. et Seiller, M., Galenica 5, Technique et Documentation Lavoisier, **1983**, p 51.  
b) Ho Tan Tai, L. *Détergents et produits de soins corporels*, Dunod, Paris, **1999**.  
c) Rosen, J. M. *Surfactants and interfacial phenomena*, 3rd ed., J. Wiley & Sons, Inc. (Hoboken), **2004**.
- 22** - Griffin, W. C. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, 1, 311-326.
- 23** - Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena* 2nd ed., Academic Press: New York, **1963**, p 371-374.
- 24** - Katritzky, A. R.; Pacureanu, L. M.; Slavov, S. H.; Dobchev, D. A.; Karelson, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 9687-9695.
- 25** - Lang, J.; Jada, A.; Malliaris, A. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 1946-1953.
- 26** - Domínguez, A.; Fernández, A.; Gonzàles, N.; Iglesias, E.; Montenegro, L. *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1227-1232.
- 27** - Mukerjee, P.; Mysels, K. J. Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems, NSRDS-NBS 36, US. Dept. of commerce, Washington, DC, 1971.
- 28** - Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena* 2nd ed., Academic Press: New York, **1963**, p 47.
- 29** - Rosen, M. J., *Surfactant and interfacial phenomena*, J. Wiley & Sons (New York), **1978**, pp 83-87.
- 30** - Rosen, M. J., *Surfactant and interfacial phenomena*, J. Wiley & Sons (New York), **1978**, pp 64-82.
- 31** - Klevens, H. B. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1953**, 30, 74-80.
- 32** - Corrin, M. L.; Harkins, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 684-690.
- 33** - Kabalnov, A.; Olsson, U.; Wennerström, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 6220-6230.
- 34** - a) Ray, A.; Némety, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6787-6794.  
b) Nishikido, N.; Matuura, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 1690-1694.  
c) Miyagishi, S.; Okada, K.; Asakawa, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 238, 91-95.
- 35** - Menger, F. M.; Littau, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1451-1453.
- 36** - a) Kunitake, T.; Okahata, Y.; Shimomura, M.; Yasunami, S.-I.; Takarabe, K. *J. Am. Chem.*



- Soc. **1981**, *103*, 5401-5413.
- b) Nusselder, J. J. H.; Engberts, J. B. F. N. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5522-5527.
- 37** - Svenson, S. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 201-212.
- 38** - Israelachvili, J. N. ; Mitchell, D. J. ; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1976**, *72*, 1525-1568.
- 39** - Tanford, C., *The Hydrophobic effect*, 2<sup>nd</sup> ed., **1980**, Wiley.
- 40** - Gibbs, J. W. *The collected works of J. W. Gibbs vol. I*, Longmans, Green, London, **1928**, 119.
- 41** - Michaux, F. Thèse, *Contribution des tensioactifs fluorés à la synthèse de matériaux mésoporeux, application à la conception d'un bioréacteur*, **2009**, Université de Nancy.
- 42** - Kocherbitov, V.; Söderman, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5262-5270.
- 43** - Nilsson, P.-G.; Wennerström, H.; Lindman, B. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1377-1385.
- 44** - Sheu, E. Y.; Chen, S. H.; Huang, J. S. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1535-1541.
- 45** - Krafft, F.; Wiglow, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 2566-2573.
- 46** - Lawrence, A. S. C. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 189-195.
- 47** - Duarte, N. Thèse, *Extraction a deux phases aqueuses a l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques*, **2005**, INP Toulouse.
- 48** - a) Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena* 2nd ed., Academic Press: New York, **1963**, p 395-409.
- b) Ho Tan Tai, L. *Détergents et produits de soins corporels*, Dunod, Paris, **1999**, p 118-120.
- c) Rosen, J. M. *Surfactants and interfacial phenomenia*, 3rd ed., J. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2004**, p 277-284.
- 49** - Salager, J.-L.; Choplin, L. *Tech. Ing.* **2008**, 1-14.
- 50** - Saint-James, A.; Durian, D. J.; Weitz, D. A. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4<sup>th</sup> ed., vol. 11, Ed. Kroschwitz, J. I., 1994, 783-805.
- 51** - Gibbs, J. W. *Trans. Conn. Acad.* **1878**, *3*, 467-482.
- 52** - Marangoni, C. *Il Nuovo Cimento* **2**, **1871**, 5-6, 239-273.
- 53** - Shah, D. O. *Micelles, Microemulsions and Monolayers*, Ed. Shah, D. O., Marcel Dekker, Inc., New York, **1998**, pp 1-52 ; Jha, B. K.; Patist, A.; Shah, D. O. *Langmuir* **1999**, *15*, 3042-3044.
- 54** - Ross, J. ; Miles, G. D. *Oil & Soap* **1941**, *18*, 99-102 ; *J. Phys. Chem.* **1944**, *48*, 280-291.
- 55** - Bikerman, J. *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 634-639.

- 56 - Marcou, L. Méthodes d'études des agents de surface, dans *Galenica-5. Les systèmes dispersés. I. Agents de surface et émulsions*, Eds. Puisieux, F. et Seiller, M., Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, **1983**.
- 57 - Draves, C. Z.; Clarkson, R. G. *Am. Dyest. Rep.* **1931**, 20, 201-209.
- 58 - Fowkes, F. M. *J. Phys. Chem.* **1953**, 57, 98-104.
- 59 - Guilbot, J. *OCL* **2006**, 13, 178-186.
- 60 - a) Saito, H.; Shinoda, K. *J. Coll. Interf. Sci.* **1967**, 24, 10-15.  
b) Caroll, B. J. *J. Coll. Interf. Sci.* **1981**, 79, 126-135.  
c) Kabanov, A. V.; Chekhonin, V. P.; Alakhov, V. Yu.; Batrakova, E. V.; Lebedev, A. S.; Melik-Nubarov, N. S.; Arzhakov, S. A.; Levashov, A. V.; Morozov, G. V.; Severin, E. S.; Kabanov, V. A. *FEBS Lett.* **1989**, 258, 343-345.  
d) Edwards, D. A.; Luthy, R. G.; Liu, Z. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 127-133.  
e) Volkering, F.; Breure, A. M.; Rulkens, W. H. *Biodegradation* **1998**, 8, 401-417.  
f) Jones, M. N. *Internat. J. Pharm.* **1999**, 177, 137-159.
- 61 - a) Wallach, D. F. H., US Patent US 4,942,038, **1990**.  
b) Uchegbu, I. F.; Florence, A. T. *Adv. Coll. Interf. Sci.* **1995**, 58, 1-55.  
c) Uchegbu, I. F.; Vyas, S. P. *Internat. J. Pharm.* **1998**, 172, 33-70.  
d) Patravale, V. B.; Mandawgale, S. D. *Int. J. Cosmetic Sci.* **2008**, 30, 19-33.
- 62 - Fischer, E. *Ber.* **1893**, 26, 2400-2412.
- 63 - H. Th. Böhme AG, Br. Patent GB 384,230, **1932** et GB 393,769, **1933**.
- 64 - Boettner, F. E., US Patent 3219656, Rohm & Haas, **1963**.
- 65 - McDaniel, R. S.; Vanderburgh, L. F.; Sommer, S. J., US Patent H619, A. E. Staley Mfg. Co., **1989**.
- 66 - Farris, D. D., Eur. Patent EP 96 917, Procter & Gamble, **1983**.
- 67 - Hill, K.; Biermann, M.; Rossmairer, H.; Eskuchen, R.; Wüst, W.; Wollman, J.; Bruns, A.; Hellman, G.; Ott, K.-H.; Winkie, W.; Wollman, K., Eur. Patent EP 362,671, Henkel KGaA, **1989**
- 68 - Lew, B. W., Ger. Patent DE 1,905,523, Atlas Chemical Industries, **1969** et Ger. Patent DE 2,036,472, **1971**.
- 69 - Lüders, H., Eur. Patent EP 252,241, Hüls AG, **1987**.
- 70 - a) Yamamuro, A.; Amau, M.; Fujita, T.; Aimonio, K.; Kimura, A., Eur. Patent EP 388,857, Kao Corp, **1990**.  
b) Oka, H.; Aimonio, K.; Tsuyutani, S.; Fujita, T.; Hashiba, K., Eur. Patent EP 492,397, **1991**.

- 71** - Amalric, C.; Lecocu-Michel, N., US Patent US 5,670,471, SEPPIC, **1994**.
- 72** - Hill, K. History of Alkyl PolyGlycosides, dans *Alkyl Polyglycosides, technology, properties and applications*, Eds. Hill, K.; Von Rybinski, W.; Stoll, G., VCH, New York, **1996**, p 5.
- 73** - Koenigs, W.; Knorr, E. *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 957-981.
- 74** - Michael, A. *Am. Chem. J.* **1879**, *1*, 305-312.
- 75** - Schmidt, R. R.; Michel, J. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 763-764 ; Schmidt, R. R. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 213-236.
- 76** - a) West, A. C.; Schuerch, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1333-1336.  
b) Schmidt, R. R.; Reichrath, M. *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 497-500.
- 77** - a) Defaye, J.; Wong, E.; Pedersen, C., Fr Patent FR 2,567,891, Beghin Say SA., **1986** ;  
Defaye, J.; Pedersen, C. *Zuckerindustrie*, **1991**, *116*, 271-276.  
b) Hayashi, M.; Hashimoto, S.; Noyori, R. *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 1747-1750.  
c) Szarek, W. A.; Gryniewicz, G.; Doboszewski, B.; Hay, G. W. *Chem. Lett.* **1984**, *13*, 1751-1754.
- 78** - a) Krohn, K. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1987**, *25*, 930-935.  
b) Drueckhammer, D. G.; Hennen, W. J.; Pederson, R. L.; Barbas, C. F.; Gautheron, C. M.; Krach, T.; Wong, C.-H. *Synthesis* **1991**, *7*, 499-525.  
c) Vulfson, E. N.; Patel, R.; Law, B. A. *Biotechnol. Lett.* **1990**, *12*, 397-402.  
d) Chahid, Z.; Montet, D.; Pina, M.; Graille, J. *Biotechnol. Lett.* **1992**, *14*, 281-284.  
e) Waldmann, H. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 828-834.
- 79** - Lüders, H. Nonionic Surfactants. Alkyl Polyglucosides, dans *Surfactant Science Serie vol. 91*, Eds. Balzer, D.; Lüders, H., Marcel Dekker, Inc., New York. **2000**, pp 19 - 60.
- 80** - Hill, K.; LeHen-Ferrenbach, C., Sugar-based surfactants. Fundamentals and applications, dans *Surfactants Science Serie vol. 143*, Ed. Ruiz, C. C., CRC Press, Boca Raton, **2009**, p 9.
- 81** - a) Arnaudis, G., Eur. Patent EP 77,167, Rohm & Haas Co., **1983**.  
b) Davis, J. E.; Letton, J. C., Eur. Patent EP 132,043, Procter & Gamble, **1985**.  
c) Hill, K.; Weuthen, M.; Köhler, H.-P., Ger. Patent DE 3,927,919, Henkel KGaA, **1991**.  
c) Weuthen, M.; Hill, K. Schulz, P., Ger. Patent DE 4,137,636, Henkel KGaA, **1991**.  
d) Borsotti, G.; Santini, C.; Nataloni, L.; Pellizzon, T., Eur. Patent EP 570,056, Enichem S.p.A. et Eniricerche S.p.A., **1993**.
- 82** - McCurry, P. M., Jr.; Pickens, C. E., US Patent 4,950,743, Henkel KGaA, **1990**.
- 83** - a) Rasche, J. F.; Pickens, C. E.; McCurry, P. M. Int. Patent WO 90/06933, Henkel KGaA, **1990**.

- b) Schmidt, S., Eur. Patent EP 495,174, Hüls AG, **1992**.
- 84** - a) Ferrières, V.; Bertho, J.-N.; Plusquellec, D. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2749-2752 ; Park, T.-J.; Weïwer, M.; Yuan, X.; Baytas, S. N.; Munoz, E. M.; Murugesan, S.; Linhardt, R. J. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 614-620.  
b) Ripke, N., Ger. Patent DE 40,06,192, Hüls AG, **1991** ; Wolf, G.; Oftring, A.; Schuch, G.; Wolf, H.; Alt, R.; Bechtolsheimer, H.-H.; Hertel, D. Ger. Patent DE 42,12,080, BASF AG, **1992**.
- 85** - a) Mansfield, R. C.; Rainey, L. J. L., US Patent 3,547,828, Rohm & Haas Co., **1970**.  
b) Mao, M. H. K., Eur. Patent EP 92,875, Procter & Gamble, **1982**.  
c) Würst, W.; Eskuchen, R.; Wollmann, J.; Hill, K.; Biermann, M., Eur. Patent EP 357,969, Henkel KGaA, **1989**.
- 86** - a) Straathof, A. J. J.; Van Bekkum, H.; Kieboom, A. P. G. *Starch/Stärke* **1998**, *40*, 229-234.  
b) Straathof, A. J. J.; Romein, J.; Van Rantwijk, F.; Kieboom, A. P. G.; Van Bekkum, H. *Starch/Stärke* **1987**, *39*, 362-368.
- 87** - Eskuchen, R.; Nitsche, M. Technology and production of Alkyl Polyglycosides, dans *Alkyl PolyGlycosides, Technology, properties and applications*, Eds. Hill, K.; Von Rybinski, W.; Stoll, G., VCH Weinheim - New York, **1997**, p 10.
- 88** - Hill, K.; Wuest, W.; Wollmann, J.; Biermann, M.; Rossmair, H.; Eskuchen, R.; Bruns, A.; Hellmann, G.; Ott, K. H.; Winkle, W.; Wollmann, K., Ger. Patent DE 3,833,780, Henkel KGaA, **1990** ; Int. Patent WO 90/03977, **1990** ; Johannsbauer, W.; Koerner, H.; Nitsche, M., Eur. Patent EP 421,187, Henkel KGaA, **1991**.
- 89** - a) Capon, B. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 407-498.  
b) Von Rybinski, W.; Hill, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1328-1345.
- 90** - Chapat, J.-F.; Finiels, A.; Joffre, J.; Moreau, C. *J. Cat.* **1999**, *185*, 445-453.
- 91** - a) Bishop, C. T. ; Cooper, F. P. *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 2743-2758.  
b) Smirnyagin, V.; Bishop, C. T. *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3085-3090.  
c) Lüders, H. Nonionic Surfactants. Alkyl Polyglucosides, dans *Surfactant Science Serie vol. 91*, Eds. Balzer, D.; Lüders, H., Marcel Dekker, Inc. New York. Basel. **2000**, vol. 91, p 20.  
d) Gerber-Lemaire, S.; Vogel, P. *Carbohydr. Chem.* **2009**, *35*, 13-32.
- 92** - a) Edward, J. T. *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1102-1104 ; E. Juaristi, G. Cuevas, *Tetrahedron* 1992, **48**, 5019-5087.  
b) Lemieux, R. U.; Chü, N. J. Abstracts of Paper, *Am. Chem. Soc.* **1958**, *133*, 31N ; Lemieux, R. U.; Koto, S. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1933-1944.
- 93** - Matsumura, s.; Imai, K.; Yoshikawa, S.; Kawada, K. ; Uchibori, T. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*

- 1990, 67, 996-1001.
- 94 - Guchhait, G.; Misra, A. K. *Cat. Commun.* **2011**, 14, 52-57.
- 95 - Demchenko, A. V. General aspects of the glycosidic bond formation, dans *Handbook of chemical glycosidation : Advances in stereoselectivity and therapeutic relevance*, Wiley VCH, **2008**, pp 1-27.
- 96 - a) Lemieux, R. U.; Hendricks, K. B.; Stick, R. V.; James, K. J. *Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4056-4062.  
b) Nishizawa, M.; Shimomoto, W.; Momii, F.; Yamada, H. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 30, 1907-1908.
- 97 - a) Fukase, K.; Hasuoka, A.; Kinoshita, I.; Aoki, Y.; Kusumoto, S. *Tetrahedron* **1995**, 51, 4923-4932.  
b) Hashimoto, S.; Hayashi, M.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1379-1382 ; Demchenko, A. V.; Stauch, T.; Boons, G.-J. *Synlett* **1997**, 7, 818-820 ; Manabe, S.; Ito, Y.; Ogawa, T. *Synlett* **1998**, 6, 628-630.
- 98 - a) Defaye, J.; Wong, E.; Pedersen, C.; Chedin, J.; Bouchu, J., US Patent 4,739,043 , Beghin-Say, **1986**.  
b) Caddick, S.; Motherwell, B.; Wilkinson, J. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 10, 674-675.  
c) Desmares, G.; Lefebvre, D.; Renevret, G.; Le Drian, C. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 880-890.
- 99 - Spijker, N. M. ; Van Boeckel, C. A. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 180-183.
- 100 - Mukaiyama, T.; Matsubara, K. *Chem. Lett.* **1992**, 21, 1041-1044.
- 101 - a) Waldhoff, H.; Scherler, J.; Schmitt, M.; Varvil, J. R., dans *Alkyl Polyglucosides: Technology, Properties and Applications*, Eds. Hill, K.; Von Rybinski, W.; Stoll, G., VCH, Weinheim, **1996**, pp 23-26.  
b) Spilker, R.; Menzebach, B.; Schneider, U.; Venn, I. *Tenside Surfact. Deterg.* **1996**, 33, 21-25.  
c) Billian, P.; Stan, H.-J. *Tenside Surfact. Deterg.* **1998**, 35, 181-184.
- 102 - Buschmann, N. Nonionic surfactants. Alkyl Polyglucosides, dans *Surfactant Science Series vol. 91*, Eds. Balzer, D.; Lüders, H., Marcel Dekker Inc., New York, **2000**, pp 281-292 et 301-312.
- 103 - a) Baron, C.; Thompson, T. E. *Biochim. Biophys. Acta* **1975**, 382, 276-285.  
b) Rosevear, P.; VanAken, T.; Baxter, J.; Fergusson-Miller, S. *Biochem.* **1980**, 19, 4108-4115.  
c) Paternostre, M.-T.; Roux, M.; Rigaud, J.-L. *Biochem.* **1988**, 27, 2668-2677.  
d) Smith, D. D. S.; Dalton, H. *Eur. J. Biochem.* **1989**, 182, 667-671.

- e) Kragh-Hansen, U.; Le Maire, M.; Noël, J.-P.; Gulik-Krzywicki, T.; Møller, J. V. *Biochem.* **1993**, *32*, 1648-1656.
- f) Groth, G.; Walker, J. E. *Biochem. J.* **1996**, *318*, 351-357.
- g) Rigaud, J.-L.; Mosser, G.; Lacapere; J.-J.; Olofsson, A.; Levy, D.; Ranck, J.-L. *J. Struct. Biol.* **1997**, *118*, 226-235.
- h) Lambert, O.; Levy, D.; Ranck, J.-L.; Leblanc, G.; Rigaud, J.-L. *Biophys. J.* **1998**, *74*, 918-930.
- 104** - Balzer, D., Nonionic surfactants. Alkyl Polyglucosides, dans *Surfactant Science Series vol. 91*, Eds. Balzer, D.; Lüders, H., Marcel Dekker Inc., New York, **2000**, pp 99-110.
- 105** - a) Aveyard, R.; Binks, B. P.; Chen, J.; Fletcher, P. D. I. *Langmuir* **1998**, *14*, 4699-4709.  
b) Capalbi, A.; Gente, G.; La Mesa, C. *Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, *246*, 99-108.
- 106** - Shinoda, K.; Yamagushi, T.; Hori, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 237-241.
- 107** - Kutschmann, E. M.; Findenegg, G. H.; Nickel, D.; Von Rybinski, W. *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 565-571.
- 108** - a) Kameyama, K. ; Takagi, T. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *137*, 1-10.  
b) Antonelli, M. L.; Bonicelli, M. G. ; Ceccaroni, G. ; La Mesa, C. ; Sesta, B. *Colloid Polym. Sci.* **1994**, *272*, 704-711.
- 109** - Lorber, B.; DeLucas, L. J.; Bishop, J. B. *J. Cryst. Growth* **1991**, *110*, 103-113.
- 110** - Moews, P. C.; Knox, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6628-6633.
- 111** - Dorset, D. L. *Carbohydr. Res.* **1990**, *206*, 193-205.
- 112** - Koeltzow, D. E.; Urfer, A. D. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1651-1655.
- 113** - a) Li, X. ; Turánek, J. ; Knötigová, P. ; Hudláčková, H. ; Mašek, J. ; Pennington, D. B.; Rankin, S. E. ; Knutson, B. L. ; Lehmler, H.-J. *New. J. Chem.* **2008**, *32*, 2169-2179.  
b) Li, X. ; Turánek, J. ; Knötigová, P. ; Hudláčková, H. ; Mašek, J. ; Parkin, S. ; Rankin, S. E. ; Knutson, B. L. ; Lehmler, H.-J. *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2009**, *73*, 65-74.
- 114** - Xu, W.; Osei-Prempeh, G.; Lema, C.; Oldham, E. D.; Aguilera, R. J.; Parkin, S.; Rankin, S. E.; Knutson, B. L.; Lehmler, H.-J. *Carbohydr. Res.* **2012**, *349*, 12-23.
- 115** - Balzer, D., Nonionic surfactants. Alkyl Polyglucosides, dans *Surfactant Science Series vol. 91.*, Eds. Balzer, D.; Lüders, H., Marcel Dekker Inc., New York, **2000**, pp 183-186.
- 116** - Aulmann, W.; Sterzel, W. Toxicology of Alkyl Polyglycosides, dans *Alkyl Polyglycosides, technology, properties and applications*, Eds. Hill, K.; Von Rybinski, W.; Stoll, G., VCH Publishers Inc., New York, **1996**, pp 151-167.
- 117** - Steber, J.; Guhl, W.; Stelter, N.; Schröder, F. R. Ecological evaluation of alkyl polyglycosides, dans *Alkyl Polyglycosides, technology, properties and applications*, Eds.

- Hill, K.; Von Rybinski, W.; Stoll, G., VCH Publishers Inc., New York, **1996**, pp 177-190.
- 118** - Ripke, N.; Thiem, J.; Böcker, T., Eur. Patent EP 326,673, Hüls AG, **1989**.
- 119** - Petit, S. ; Ralainirina, R. ; Favre, S. ; De Baynast, R., Eur. Patent EP 532,370, ARD et Zschimmer & Schwarz GmbH & Co, **1991**.
- 120** - Köhler, P.; Falkowski, J., Ger. Patent DE 4,234,019, Henkel KGaA, **1992**.
- 121** - a) Breyer, L. M. ; Walker, C. E. *J. Food Sci.* **1983**, *48*, 955-958.  
b) Busk, S.; Walker, C. E.; Pierce, M. M. *J. Food Sci.* **1986**, *51*, 489-493.  
c) Farooq, K.; Haque, Z. U. *J. Dairy Sci.* **1992**, *75*, 2676-2680.
- 122** - a) Garlisi, S.; Turchini, L.; Albanini, A.; Fornara, D., Eur. Patent EP 258 814, Raffineria Olii Lubrificanti «R.O.L.», **1987**.  
b) Bernardi, P.; Fornara, D.; Garlisi, S., Eur. Patent EP 510 564, Auschem S.p.A., **1992**.  
c) Johnson, D. L.; Moser, K. B.; Valenty, V., US Patent 4,806,275, Staley Mfg, **1989**.  
d) Garlisi, S.; Fornara, D.; Barnardi, P., Eur. Patent EP 510 565, Auschem S.p.A., **1992**.  
e) Cauwet-Martin, D.; Restle, S., Fr. Patent FR 2785796, L'Oréal, **1998** et Int. Patent WO 00/28962, **2000**.  
f) Lazarowitz, V., US Patent 6,248,792, Henkel Corp., **1999**.
- 123** - a) Fornara, D.; Bohus, P.; Colombo, A., Int. Patent WO 69,261, Lamberti S.p.A., **1999** et US Patent US 6,617,301, **2003** ; Bohus, P.; Paganini, G.; Li Bassi, G., Int. Patent WO 019891, Lamberti S.p.A., **2008**.  
b) Bially, P. T., Esterified alkyl polyglucosides as wetting agent for plant growth media, Lamberti S.p.A. Chemicals Specialties, 18 octobre **2010**.
- 124** - Oftring, A.; Kappes, E.; Baur, R.; Kud, A., US Patent 5, 179,201, BASF, **1993**.
- 125** - Böcker, T.; Lindhorst, T. K.; Thiem, J.; Vill, V. *Carbohydr. Res.* **1992**, *230*, 245-256.
- 126** - a) McDaniels, R. S., US Patent 5,001,114, Henkel KGaA, **1989**.  
b) Jones, R. F. D. ; Camilleri, P. ; Kirby, A. J. ; Okafo, G. N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *11*, 1311-1312.
- 127** - Weuthen, M., Ger. Patent DE 4,210,913, Henkel KGaA, **1993**.
- 128** - Poly, W.; Gruber, B.; Weuthen, M.; Lüttge, S., Ger. Patent DE 4,131,281, Henkel KGaA, **1993**.
- 129** - Weuthen, M. Int. Patent WO 95/11251, Henkel KGaA, **1993**.
- 130** - a) Green surfactant solutions for personal care, Colonial Chemical Inc., 22 juin **2009**.  
b) O'Lenick, A. J. Jr.; O'Lenick, K. A., US Patent 6,627,612, Colonial Chemical Inc., **2002**.  
c) O'Lenick, A. J., Jr.; Smith, D. A.; Anderson, D., US Patent 6,881,710, Colonial Chemical Inc., **2005** ; Smith, D. A.; Anderson, D.; O'Lenick, A. J., Jr., US Patent

- 7,084,129, Colonial Chemical Inc., **2006**.
- d) Anderson, D.; Smith, D. A.; O'Lenick, J. A., Jr., US Patent 6,958,315, Colonial Chemical Inc., **2005**.
- e) O'Lenick, A. J., Jr.; Smith, D. A., US Patent 7,087,571, Colonial Chemical Inc., **2006**.
- 131** - Weuthen, M.; Kahre, J.; Hensen, H.; Tesmann, H., US Patent 5,773,595, Henkel KGaA, **1998**.
- 132** - White, J. M.; Green, T. M., Int. Patent 98/20097, Henkel KGaA, **1998**.
- 133** - Kahre, J. *Alkyl Polyglycosides – Multifunctional Ingredients for the Cosmetic Industry*, dans *Skin Care Forum*, **1995**, 12, 2-3.
- 134** - Johansson, I. ; Standberg, C. ; Karlsson, B. ; Karlsson, G.; Hammarstrand, K., *Use of mixtures of alkyl glucosides in strong electrolytes and highly alkaline systems*, dans *Industrial Applications of Surfactants IV* (Karsa, D. R. ed.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1999**, pp 103-104.
- 135** - Parris, E.; Fack, G., Eur. Patent EP 1,878,468, L'Oréal, **2008**.
- 136** - a) Busch P.; Hensen H.; Tesmann H. *Tenside Surfact. Deterg.* **1993**, 30, 116-121.  
b) Kahre, J. *Alkyl Polyglycosides - Multifunctional Ingredients for the Cosmetics Industry*, *Skin Care Forum*, **1995**, 12, p 2.
- 137** - Adamy, M., Int. Patent WO 107,713, Rhodia Operations, **2011**.
- 138** - a) Wulknitz, P.; Laska, H. US Patent 88,482, **2006**.  
b) Pellon, G. *Household and Personal Care Today*, **2008**, 3, 78-79.
- 139** - Andree, H.; Hessel, J. F.; Meine, G.; Middelhaue, B.; Schmid, K. *Alkyl Polyglycosides in hard surface cleaners and laundry detergents*, dans *Alkyl Polyglycosides, technology, properties and applications*, Eds. Hill, K.; Von Rybinski, W.; Stoll, G., VCH Publishers Inc., New York, **1996**, pp 99-130.
- 140** - Garst, R. *Alkyl Polyglycosides, New solutions for agricultural applications*, dans *Alkyl Polyglycosides, technology, properties and applications*, Eds. Hill, K.; Von Rybinski, W.; Stoll, G., VCH Publishers Inc., New York, **1996**, p 131.
- 141** - Akiyama, H.; Ota, Y.; Kawamoto, M., Eur. Patent EP 1,642,502, Towa Chemical Industry Co. et Kyoyu Agri Co., **2006**.
- 142** - Fowles, A. M.; Dixon, K. R.; Mulqueen, P. J.; Banks, G., Eur. Patent EP 1,063,883, Dow Agrosciences LLC Indianapolis, **2002**.
- 143** - Bially, P. T.; Kostka, S. J.; Buckman, R. C., *Improving the infiltration of water through repellent soils using synergistic surfactant blends based on alkyl glucosides and ethylene oxide-propylene oxide block copolymers*, dans *Pesticide formulations and delivery systems, vol. 25, Advances in crop protection technologies*, Eds. Salyani, M.; Lindner, G., ASTM International, **2006**, Danvers.



- 144** - Petit, S. ; Landréat, C. ; Ralainirina, R. ; De Baynast de Septfontaines, R., Fr Patent 2712889, ARD, **1995** ; Fr Patent 2712890, **1995**.
- 145** - Freville, V.; Van Hecke, E.; Ernenwein, C.; Salsac, A.-V.; Pezron, I. *Oil & Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies Nouvelles* **2013**, sous presse.
- 146** - Renault, B. Thèse, *Nouveaux tensioactifs dérivés des polyglycosides d'alkyle. Synthèses et évaluations physico-chimiques*, 2009, Université de Reims Champagne-Ardenne.
- 147** - www.wheatoleo.com
- 148** - Shinoyama, H.; Gama, Y.; Nakahara, H.; Ishigami, Y.; Yasui, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1991**, *64*, 291-292.
- 149** - Bouxin, F. ; Marinkovic, S. ; Le Bras, J. ; Estrine, B. *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 2469-2473.
- 150** - Marinkovic, S.; Estrine, B. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1929-1932.
- 151** - a) Platz, G.; Pölike, J.; Thunig, C.; Hofmann, R.; Nickel, D.; Von Rybinski, W. *Langmuir* **1995**, *11*, 4250-4255.  
b) Ryan, L. D.; Kaler, E. W. *Coll. Surf. A. Phys. Eng. Aspects* **2001**, *176*, 69-83.
- 152** - Bertho, J.-N.; Manthaly, P.; Dubois, V.; De Baynast De Septfontaines, R., US Patent 5,688,930, Agro-Industrie Recherches et Développement (A.R.D.), **1997** ; Eur. Patent EP 699,472, **1998** ; US Patent 6,087,403, **2000**.
- 153** - Ernenwein, C.; Estrine, B., Int. Patent WO 110,588, Agro-Industrie Recherches et Développements, **2005**.
- 154** - Milius, A.; Boiteux, J.-P.; Rolland, H.; Tabacchi, G., US Patent 6,667,396, Société d'Exploitation de Produits Pour les Industries Chimiques, **2003**.
- 155** - Premium Beauty News, *Soliance et CPL Aromas contre les mauvaises odeurs des autobronzants*, **20.07.2011**.
- 156** - Papadopoulou, E.; Hatjiissaak, A.; Estrine, B.; Marinkovic, S. *Eur. J. Wood. Prod.* **2011**, *69*, 579-585.
- 157** - Scheuing, D. R.; Falk, N. A.; Lesatge, D. J.; Szekeres, E.; Kaur, S., US Patent 56,416, The Clorox Company, **2010** ; Scheuing, D. R.; Zhang, R., US Patent 7,939,488, The Clorox Company, **2011**.
- 158** - Hodge, C. A.; Dahlquist, E. J.; Blattner, A. R., US Patent 8,283,302, Ecolab USA Inc., **2012**.
- 159** - Ernenwein, C.; Leporini, S.; Kueneman, P.; Lajoie, C. *New glyphosate formulation with reduced impact for the environment – Uses of APP surfactants as the green adjuvants*, 9<sup>th</sup> International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals, **16 - 20 août 2010**, Munich – Allemagne.

- 160** - Estrine, B.; Marinkovic, S.; Kuenemann, P.; Lajoie, C.; Paris, A.; Ernenwein, C. Eur. Patent EP 2,554,049, ARD et Phyteurop, **2012** ; US Patent 35,234, **2013**.
- 161** - Milius, A.; Brancq, B., Int. Patent WO 02/03802, Société d'Exploitation de Produits Pour les Industries Chimiques, **2002**.
- 162** - Pichot, A.; Alard, V.; Pouget, T.; Scattarelli, D.; Ernenwein, C.; Estrine, B., Int. Patent 57,455, LVMH Recherche, **2013**.
- 163** - Amalric, C.; Roso, A.; Michel, N.; Tabacchi, G.; Milius, A.; Boiteux, J.-P.; Rolland, H., US Patent 7,652,130, Société d'Exploitation de Produits Pour les Industries Chimiques, **2010**.
- 164** - Développement d'une raffinerie des sons et pailles de blé pour la production de tensioactifs et de complexants pour la détergence, BIP-ADEME, **2010-2012**.

# CHAPITRE II

## LES SULFOXYDES ET LES SULFONES : SOLVANTS POUR LA SYNTHÈSE DE POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE SANS CATALYSEUR

---

Introduction	75
<b>I. Travaux préliminaires : glycosidation de Fischer des monosaccharides</b>	<b>75</b>
<b>II. Glycosidation en présence d'un solvant : état de l'art</b>	<b>77</b>
II.1. Effet de solvant	77
II.2. Les liquides ioniques	81
II.3. Les sulfoxydes	82
<b>III. Utilisation du diméthylsulfoxyde comme solvant pour la synthèse de PolyGlycosides d'Alkyle sans catalyseur</b>	<b>86</b>
III.1. Etude de la réaction de glycosidation du D-xylose dans le DMSO	86
III.2. Utilisation du DMSO comme solvant pour la synthèse d'APGs	99
III.3. Conclusion sur la réaction de glycosidation dans le DMSO	109
<b>IV. Recyclage des co-solvants soufrés</b>	<b>109</b>
IV.1. Recyclage du co-solvant par filtration	110
IV.2. Recyclage du co-solvant par séparation liquide-liquide	113
<b>V. Conclusion</b>	<b>119</b>
Partie expérimentale	121
Références bibliographiques	145

---



## INTRODUCTION

L'analyse bibliographique de la réaction de glycosidation permet de distinguer essentiellement trois facteurs responsables des coûts élevés de production des APGs :

- ↪ La faible solubilité des monosaccharides dans la phase lipophile. Elle implique une étape de butanolyse, sous pression réduite.
- ↪ Les sirops de sucres sont moins coûteux que les sucres solides, mais ils impliquent une étape de distillation de l'eau sous pression réduite.
- ↪ Les catalyseurs acides, corrosifs et/ou toxiques. Ils imposent des équipements particuliers, résistants à la corrosion ; ils favorisent les réactions de dégradation des APG et des sucres et impactent le rendement de production.

Le contexte économique et industriel d'ARD, nous a conduits à synthétiser des PolyGlycosides d'Alkyle (APGs), dérivés de pentoses et d'hexoses, en présence d'un co-solvant, afin de développer une stratégie de synthèse sans catalyseur.

Ce chapitre comprendra tout d'abord la description de la synthèse d'APGs selon la glycosidation de Fischer acido-catalysée, puis l'exposé détaillé de notre recherche des meilleures conditions de glycosidation sans catalyseur en présence du co-solvant diméthylsulfoxyde (DMSO). Ces conditions pourront être appliquées à la synthèse d'une large gamme d'APGs, par modification de la nature du sucre et/ou de l'alcool gras. Nous élargirons alors notre étude à la transglycosidation non catalysée d'autres donneurs de glycoside. Nous transposerons ensuite cette méthodologie de synthèse à d'autres co-solvants soufrés, aisément recyclables, afin d'aboutir à un procédé de réactions de glycosidation successives utilisable à l'échelle industrielle. Enfin, nous évaluerons les propriétés physico-chimiques et environnementales des APG ainsi obtenus.

## I. TRAVAUX PRELIMINAIRES : GLYCOSIDATION DE FISCHER DES MONOSACCHARIDES

ARD développe depuis une dizaine d'années des APPs et des mélanges APP-APGlu à partir de la fraction hémicellulosique des co-produits du blé (paille et son). On obtient par fractionnement des hémicelluloses en milieu acide, un sirop de sucres contenant principalement des pentoses, le D-xylose **1a** et le L-arabinose **1b**. Au cours de ce procédé, l'amidon et/ou une partie de la cellulose amorphe peuvent être hydrolysés, d'où la présence possible de D-glucose **1c** dans le sirop (Figure II.1). Ces monosaccharides sont soumis à une réaction de glycosidation directe dans un excès d'alcool gras, qui est ensuite éliminé par distillation.

En suivant le mode opératoire établi par ARD, nous avons préparé des polyxylosides de décyle, des polyarabinosides de décyle et des polyglucosides de décyle (Figure II.2) selon une

approche sans solvant. L'équilibre réactionnel a été déplacé par distillation en continu de l'eau produite.

Afin d'alléger l'écriture, nous avons adopté une nomenclature pour les monoglycosides d'alkyle, de type « une lettre, la lettre C, un nombre i, une abréviation », la première lettre désignant l'unité glycosidique (X, D-xylose ; A, L-arabinose ; G, D-glucose), la lettre C indexée du nombre i correspondant à la longueur de la chaîne alkyle de l'unité aglycone (C10, décanol), et l'abréviation correspondant au co-solvant dans le cas des réactions réalisées dans un co-solvant (DMSO, diméthylsulfoxyde ; DPSO, diphenylsulfoxyde ; DTSO, ditolylsulfoxyde ; DMSO<sub>2</sub>, diméthylsulfone ; S, sulfolane).

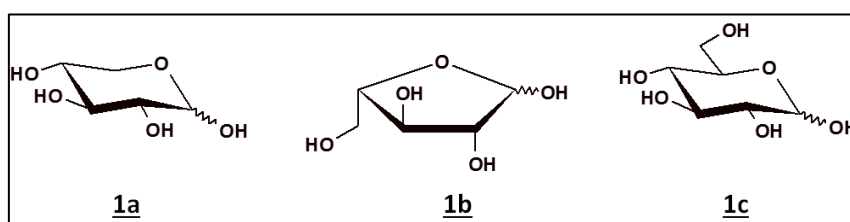


Figure II.1. Représentation du D-xylose, du L-arabinose et du D-glucose

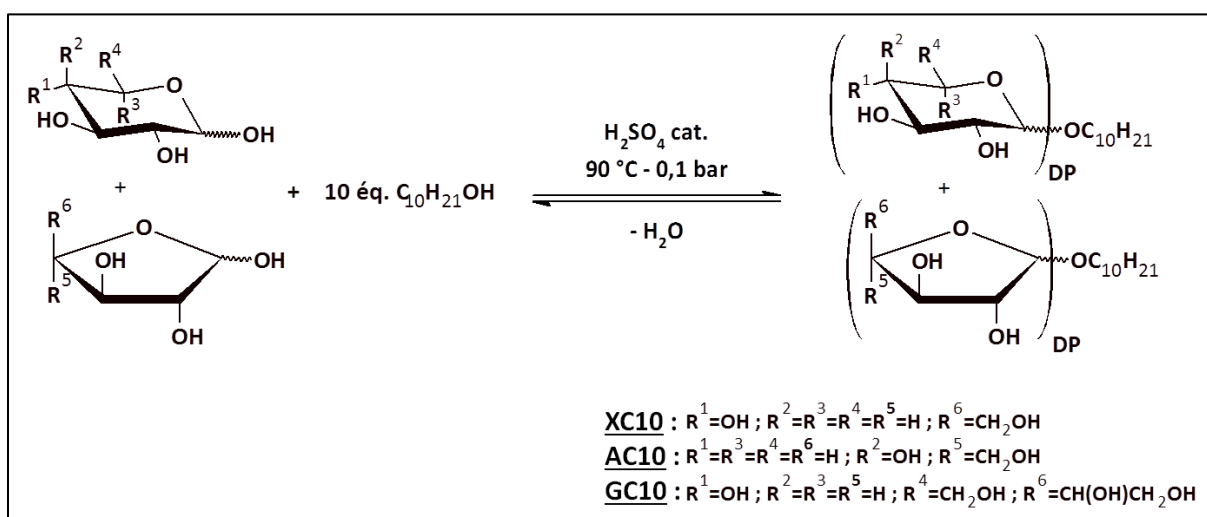


Figure II.2. Réaction de glycosidation de Fischer

Les APGs ainsi préparés se présentent sous la forme d'un mélange complexe d'isomères  $\alpha$ ,  $\beta$ , pyranosides et furanosides, et d'oligomères. Les APGs sont caractérisés par leur degré de polymérisation moyen (DP). Le DP correspond au nombre moyen d'unités sucre par résidu alkyle. Après silylation du milieu réactionnel de glycosidation, la conversion du sucre, le rendement de synthèse, et le rapport entre les proportions d'isomères furanosides et pyranosides d'APG ( $f/p$ ) sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Nous avons utilisé la méthode d'analyse CPG existante chez ARD permettant de quantifier les sucres résiduels, l'alcool gras et les quatre isomères des monoglycosides d'alkyle (DP<sub>1</sub>).

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II.1. Ces données préliminaires nous serviront de références pour notre étude de glycosidation non catalysée en présence d'un

co-solvant. La conversion des sucres est presque complète. Les rendements en xylosides et arabinosides de décyle sont supérieurs à 80 %. A l'inverse, le rendement en glucosides de décyle est inférieur à 55 %. Ceci est dû à la moins bonne réactivité du D-glucose, comparé aux pentoses, dans la réaction de glycosidation<sup>1</sup>.

Monosaccharide	Produit	Conversion (%)	Rendement (%)	Stéréosélectivité <i>f/p</i>
<b><u>1a</u></b>	<b><u>XC10</u></b>	98	88	0,09
<b><u>1b</u></b>	<b><u>AC10</u></b>	98	80	1,01
<b><u>1c</u></b>	<b><u>GC10</u></b>	98	53	0,35

Conditions réactionnelles : sucre (1 éq.), décanol (10 éq.), acide (0,1 éq.), 90 °C, 0,1 bar, 3 h.

Tableau II.1. Synthèse d'APG selon la glycosidation de Fischer

Les APG ainsi préparés ont déjà fait l'objet d'une purification et d'une séparation des DP<sub>1</sub> par chromatographie sur colonne. La structure des DP<sub>1</sub> a été analysée par RMN du proton et du carbone, et leurs propriétés physico-chimiques ont été évaluées.

## II. GLYCOSIDATION EN PRESENCE DE SOLVANT : ETAT DE L'ART

Nous avons évoqué, dans le premier chapitre de ce mémoire, l'utilisation de solvants ou d'émulsifiants<sup>2</sup> dans les procédés industriels de glycosidation directe, dans l'optique d'améliorer la solubilité et la vitesse de dissolution des sucres dans l'alcool gras. Outre cet effet recherché en priorité, le solvant peut aussi influencer la stéréosélectivité et la cinétique de la réaction de glycosidation.

Seuls les solvants organiques très polaires, tels que le formamide, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et la pyridine, sont capables de dissoudre facilement de grandes quantités de sucres.

### II.1. Effet de solvant

#### II.1.1. Effet du solvant sur l'équilibre conformationnel des sucres

Le solvant modifie la composition de l'équilibre conformationnel des sucres<sup>3</sup>, grâce aux liaisons hydrogène qui se forment entre les molécules de solvants protiques et la fonction hydroxyle anomérique<sup>4</sup>. D'après Praly et Lemieux<sup>5</sup>, une liaison hydrogène se forme également entre l'oxygène endocyclique et le solvant protique, mais elle est défavorisée lorsque la fonction hydroxyle anomérique est en position axiale. Plus le solvant protique est polaire, plus la fraction d'anomère axial est appauvrie.

La polarité du solvant impacte également la vitesse des réactions d'isomérisation et d'anomérisation, dont les premières étapes impliquent un transfert de proton entre le sucre et le solvant<sup>6</sup>. Cet effet a été observé par Eby et Schuerch<sup>7</sup>, lors de la transglycosidation du 2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl-1-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-glucopyranose par le méthanol, catalysée par le *p*-toluènesulfonate d'argent (Tableau II.2). Les auteurs ont suggéré que la réaction procède selon un mécanisme de type S<sub>N</sub>1, via un intermédiaire *p*-toluènesulfonate de type ion oxonium (Figure II.3). Les solvants polaires stabiliseraient mieux l'anomère  $\beta$  de cet intermédiaire, ralentissant sa vitesse d'isomérisation et favorisant sa réaction avec le méthanol pour former le 2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl-1-*O*-méthyl- $\alpha$ -D-glucopyranose.

Solvant	Anomère $\alpha$ -pyranoside (%)
Acétonitrile	60
Ethyléther	81
Butyléther	54
1,4-Dioxane	69
Acétone	37

Tableau II.2. Stéréosélectivité de la réaction du 2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl-1-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-glucopyranose avec le méthanol dans différents solvants

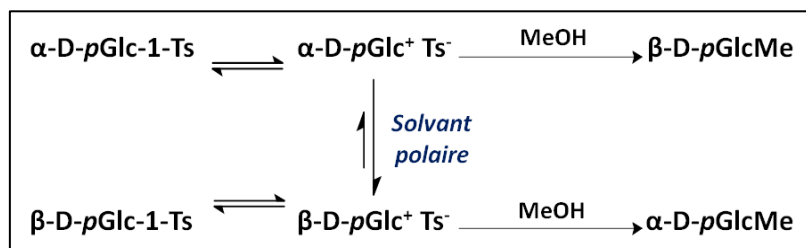
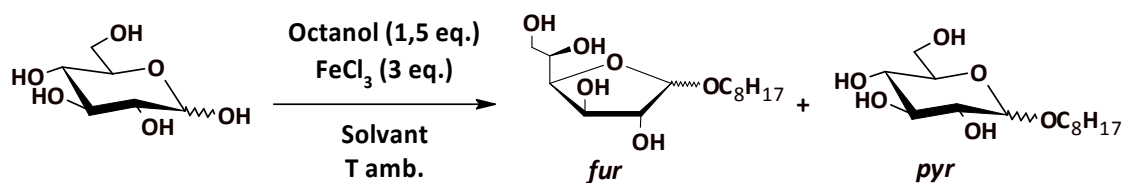


Figure III.3. Mécanisme de transglycosidation du 2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl-1-*O*-tosyl- $\alpha$ -D-glucopyranose avec le méthanol proposé par Eby et Schuerch

Ferrières *et al.*<sup>8</sup> ont développé une stratégie de synthèse stéréosélective de glucofuranosides d'alkyle en présence de chlorure de fer (III) comme promoteur (Tableau II.3). La réaction dans le tétrahydrofurane (THF) et dans l'acétonitrile (MeCN) conduit à un mélange d'isomères furanosides et pyranosides dont les proportions sont de 95 : 5. La réaction dans le 1,4-dioxane et dans le dichlorométhane (DCM) conduit exclusivement aux D-glucofuranosides, avec une stéréosélectivité nettement différente.





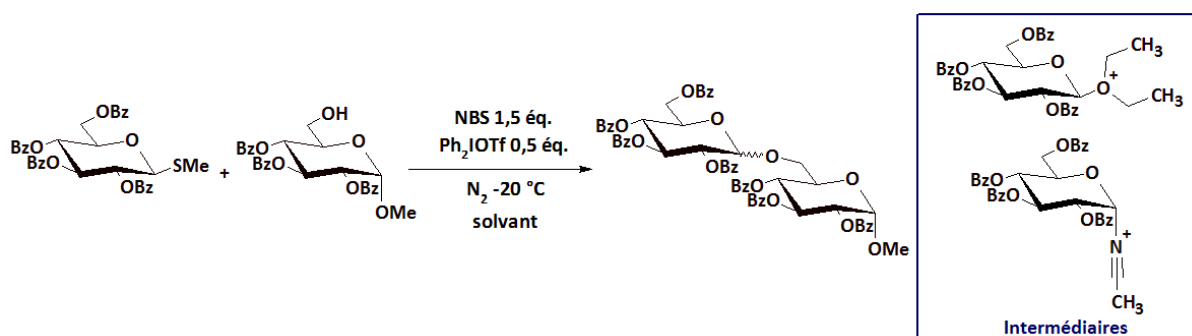
Solvant	Temps (h)	Rendement (%)	fur:pyr	$\alpha$ -fur: $\beta$ -fur
THF	24	73	95:5	
1,4-dioxane	24	72	100:0	1:1,4
DCM	24	15	100:0	>99:1
MeCN	4	70	95:5	

Tableau II.3. Effet du solvant sur la vitesse et la stéréosélectivité de la réaction de glucosidation de l'octanol<sup>8</sup>

### II.1.2. Solvants participants

Certains solvants de glycosidation sont dits « participants », car ils entrent dans la formation d'un intermédiaire de configuration donnée. De cette manière, ils induisent une certaine stéréosélectivité à la réaction de glycosidation<sup>9</sup>.

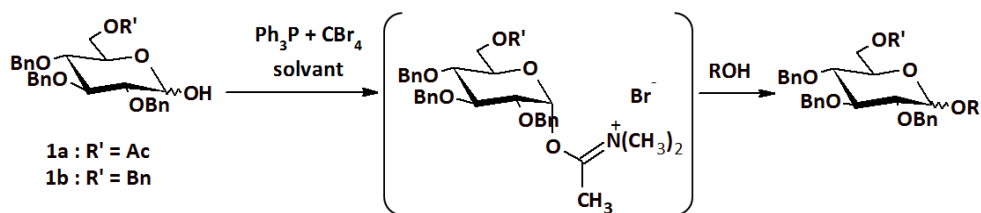
C'est le cas par exemple de l'acétonitrile, qui contribue à la formation in situ d'un intermédiaire cationique nitrilium de configuration axiale exclusivement, favorisant la formation du glucoside d'alkyle équatorial<sup>10</sup> (Tableau II.4). A l'inverse, le diéthyléther, le THF et le dioxane favorisent la formation d'un intermédiaire équatorial, conduisant à la création d'une liaison glycosidique axiale.



Solvant	Temps	Rendement (%)	$\alpha$ -pyr: $\beta$ -pyr
MeCN	< 1 min	90	1:12
DCM	< 1 min	88	1:0,8
Et <sub>2</sub> O	15 h	84	1:0,17

Tableau II.4. Effet du solvant sur la vitesse et la stéréosélectivité de la réaction de glycosidation du 2,3,4,6-tétra-O-benzoyl-1-O-méthylthioglucopyranoside

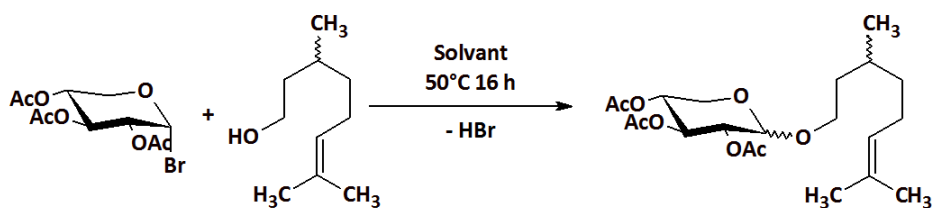
L'utilisation du diméthylformamide (DMF) comme solvant a davantage été étudiée<sup>11</sup>. Nishida *et al.*<sup>12</sup> ont observé l'influence du DMF sur la stéréosélectivité et la vitesse de la glycosylation du cholestérol en présence du réactif d'Appel (tétrabromure de carbone et triphénylphosphine). La réaction a été menée dans le DMF ou dans le DCM en présence de *N,N*-tétraméthylurée (TMU) (Tableau II.5). L'emploi du DMF a permis de réduire considérablement les temps de réaction, grâce à la formation in situ d'un intermédiaire de type Vilsmeier-Haack (bromure de *O*-[6-*O*-acétyl (ou benzyl)-2,3,4-tri-*O*-benzyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl]-méthylène-*N,N*-diméthylammonium).



Donneur	Solvant	Temps (h)	Rendement (%)	$\alpha:\beta$
1a	TMU/DCM	83	90	>99:1
	DMF	24	96	95:5
1b	TMU/DCM	58	95	90:10
	DMF	23	95	85:15

Tableau II.5. Effet du solvant sur la vitesse et la stéréosélectivité de la réaction de glycosidation selon les travaux de Nishida et Kobayashi<sup>12</sup> (ROH = cholestérol)

Satgé *et al.*<sup>13</sup> ont décrit la xylosylation de terpénols par réaction sans catalyseur du bromure de tri-*O*-acétylxylosyl avec le ( $\pm$ )-citronellole grâce à l'emploi du DMF. Ici encore, la formation in situ d'un intermédiaire de type Vilsmeier-Haack a été évoquée pour justifier le rôle du solvant. La réaction non catalysée n'a pas lieu dans des solvants tels que la pyridine, le THF et le DCM (Tableau II.6).



Solvant	Rendement (%)	$\alpha:\beta$
DMF	53	41:59
DCM	Traces	
THF	<5	40:60
Pyridine	Traces	

Tableau II.6. Effet du solvant sur la xylosylation non catalysée du ( $\pm$ )-citronellole<sup>13</sup>

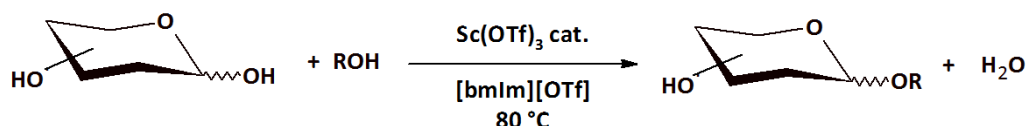
## II.2. Les liquides ioniques

De par leur grande stabilité thermique, leur capacité à solubiliser les composés polaires et apolaires, et leur efficacité à promouvoir une grande diversité de réactions chimiques, les liquides ioniques (ILs) semblent être des solvants appropriés pour la glycochimie<sup>14</sup>. Ils sont capables de dissoudre les sucres libres<sup>15</sup> mais également les polysaccharides tels que la cellulose<sup>16</sup>. La glycosidation de sucres, plus ou moins protégés et activés, en présence d'un IL a fait l'objet de nombreuses études récentes.

Les équipes de Toshima<sup>17</sup>, Rencurosi *et al.*<sup>18</sup>, et Galan *et al.*<sup>19</sup> ont décrit la réaction de glycosidation de donneurs de glycosyle, protégés et activés par un groupe partant en position anomérique, en présence d'un IL de type [C<sub>6</sub>mIm][X], [emIm][X] et [bmIm][X], respectivement. Ils ont montré que la nature du contre-ion X<sup>-</sup> influe sur la stéréosélectivité de la réaction :

- lorsqu'une  $\alpha$ -coordination entre cet anion et l'intermédiaire oxocarbénium est possible (ex. X = OTf), la formation du  $\beta$ -glycoside est favorisée,
- lorsqu'aucune coordination n'a lieu, la stéréosélectivité de la glycosidation est dictée par les effets anomérique et stérique (ex. X=BF<sub>4</sub>).

L'utilisation d'un IL permet de mener la réaction de glycosidation de sucres libres à basse température, tout en évitant les étapes de protection/déprotection et d'activation<sup>20</sup>. Augé *et al.*<sup>21</sup> ont proposé une méthodologie de synthèse de monoglycosides d'octyle  $\alpha$ -stéréosélective, en une seule étape, à partir de monosaccharides libres, et catalysée par un acide de Lewis. L'emploi d'un IL a permis d'améliorer nettement la conversion des hexoses et d'étendre cette méthodologie à la glycosylation de divers alcools (Tableau II.6).



Sucre	Alcool	IL	Temps (h)	Rendement (%)	$\alpha/\beta$
D-xylose	<i>n</i> -octanol	-	3	72	59/41
	<i>n</i> -octanol	[bmIm][OTf]	3	78	66/34
D-Glucose	<i>n</i> -octanol	-	24	44	79/21
	<i>n</i> -octanol	[bmIm][OTf]	24	74	75/25
	<i>n</i> -butanol	-	24	44	67/33
	<i>n</i> -butanol	[bmIm][OTf]	24	76	80/20
	cyclohexanol	-	3	21	55/45
	cyclohexanol	[bmIm][OTf]	3	80	64/36

Tableau II.7. Amélioration du rendement de glycosidation par l'utilisation d'un liquide ionique, selon Augé *et al.*<sup>21a</sup>

Les ILs sont aussi employés comme solvants dans les réactions de fonctionnalisation, de dérivatisation et d'hydrolyse de la cellulose<sup>22</sup>. Inspirés de ces travaux, Villandier et Corma<sup>23</sup> et Ignatyev *et al.*<sup>24</sup> ont synthétisé des glycosides de butyle et d'octyle par conversion directe de la cellulose en présence d'un IL.

### II.3. Les sulfoxydes

Dans la famille des sulfoxydes, le diméthylsulfoxyde est un solvant de choix pour la chimie des sucres et de la biomasse lignocellulosique. Il est fréquemment employé dans les études de structure et d'équilibre conformationnel, dans les réactions des sucres et dans les procédés d'extraction des polysaccharides à partir de biomasse.

#### II.3.1. Solubilisation des sucres

Le DMSO solubilise efficacement les sucres grâce aux fortes liaisons hydrogène formées entre leurs fonctions hydroxyles et les atomes d'oxygène et de soufre du DMSO<sup>25</sup>. Les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, qui structurent habituellement les molécules de sucre entre elles, sont rompues par le DMSO. Dans un sucre, l'effet électroattracteur de l'oxygène endocyclique rend le proton hydroxyle anomérique plus acide que les autres. Ce dernier est par conséquent plus solvaté par le DMSO que les autres protons.

Le DMSO est très utilisé pour étudier les sucres par spectroscopie RMN<sup>25,26</sup>, par résonance de spin électronique<sup>27</sup>, par dynamique moléculaire<sup>28</sup>. Cette capacité à solubiliser les sucres a été mise à profit par Hägglund *et al.* dans un procédé d'extraction des hémicelluloses de la biomasse<sup>29</sup>. Le traitement d'un matériau lignocellulosique par le DMSO conduit à un extrait riche en xylanes, contenant des traces d'arabinanes, de glucanes et de lignine, et à un résidu contenant essentiellement la cellulose, la lignine et les xylanes acétylés<sup>30</sup>. Ce procédé a été utilisé pour étudier la composition, la solubilité, la masse molaire moyenne ou encore le degré d'acétylation de xylanes de différentes origines botaniques<sup>31</sup>.

L'extraction par le DMSO fait aujourd'hui partie intégrante du procédé normé d'extraction et de purification des xylanes développé par le NREL<sup>32</sup> (National Renewable Energy Laboratory) (Figure II.4).

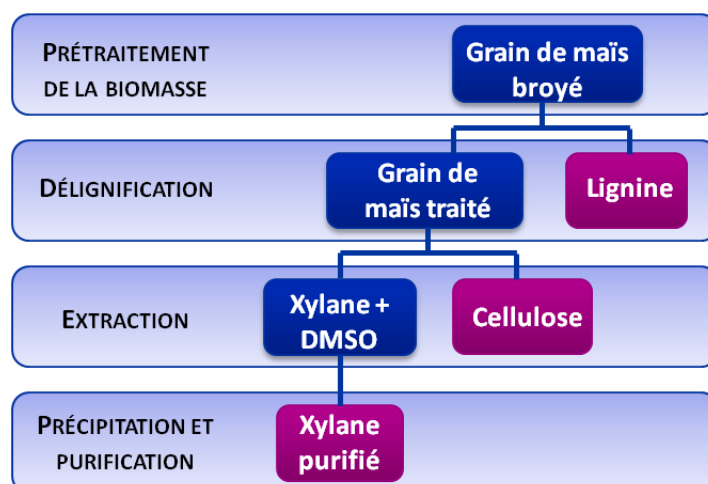


Figure II.4. Méthode d'extraction des xylanes à partir de biomasse lignocellulosique

## II.3.2. Réaction des sucres

### II.3.2.1. Thermolyse du sucrose

Poncini *et al.*<sup>33</sup> ont étudié la production de glucose et de fructose par thermolyse du sucrose en solution dans le DMSO, à différentes concentrations et températures. Les auteurs ont proposé un mécanisme passant par un intermédiaire carbocation fructosyle. Lorsque la thermolyse dans le DMSO est conduite en présence de l'alcool benzylique, des fructofuranosides de benzyle se forment rapidement, tandis que des glucosides de benzyle requièrent un temps de réaction plus long. En transposant les conditions réactionnelles à d'autres alcools<sup>34</sup> tels que le méthanol, l'éthanol et le 2-propanol, Moody *et al.* ont constaté que les alcools les plus encombrés stériquement conduisent à de plus faibles rendements en fructofuranosides d'alkyle. Ceci s'explique par l'encombrement stérique créé lors de l'approche du carbocation fructosyle par l'alcool.

### II.3.2.2. Déshydratation des sucres en HMF et furfural

La déshydratation du fructose<sup>35</sup> en HMF, et du xylose<sup>36</sup> en furfural a été étudiée en présence de catalyseurs et dans le DMSO comme solvant afin d'améliorer la sélectivité. L'utilisation d'un procédé biphasique, tel que décrit par Chedda *et al.*<sup>37</sup>, permet d'augmenter encore la sélectivité. Dans ce procédé, le DMSO solvate l'eau formée lors de la déshydratation, limitant ainsi les réactions parasites de condensation et de réhydratation du HMF, tandis qu'un solvant organique extrait le HMF de la phase aqueuse au fur et à mesure de sa formation, évitant là encore les réactions parasites et facilitant l'isolation et la purification du HMF.

Munavu et Musau<sup>38</sup> ont décrit, pour la première fois, la production non catalysée de HMF par conversion d'une solution de fructose dans le DMSO. Le DMSO joue alors le rôle d'agent déshydratant et de solvant. Le rendement en HMF augmente avec le ratio molaire DMSO / D-fructose, un rendement de 92 % en HMF étant obtenu avec un ratio 8,5:1 (Figure II.5). Au-delà de ce ratio, le rendement en HMF décroît. Ce comportement est dû à la présence d'eau, formée par déshydratation du fructose. En effet, pour chaque molécule de HMF produite, trois molécules d'eau sont libérées. En début de réaction, le DMSO est associé uniquement aux molécules de fructose par liaison hydrogène. L'eau formée par conversion du fructose en HMF s'associe progressivement au DMSO par liaison hydrogène, au détriment des liaisons DMSO - fructose. Lorsque la réaction est conduite dans 8,5 éq. de DMSO, cette quantité représente un excès suffisant pour la solvatisation du fructose et de l'eau formée. Par contre, lorsque la concentration en DMSO est inférieure à 8,5 éq., elle est trop faible pour que le DMSO s'associe à la fois aux molécules d'eau et au fructose qui n'a pas réagi.

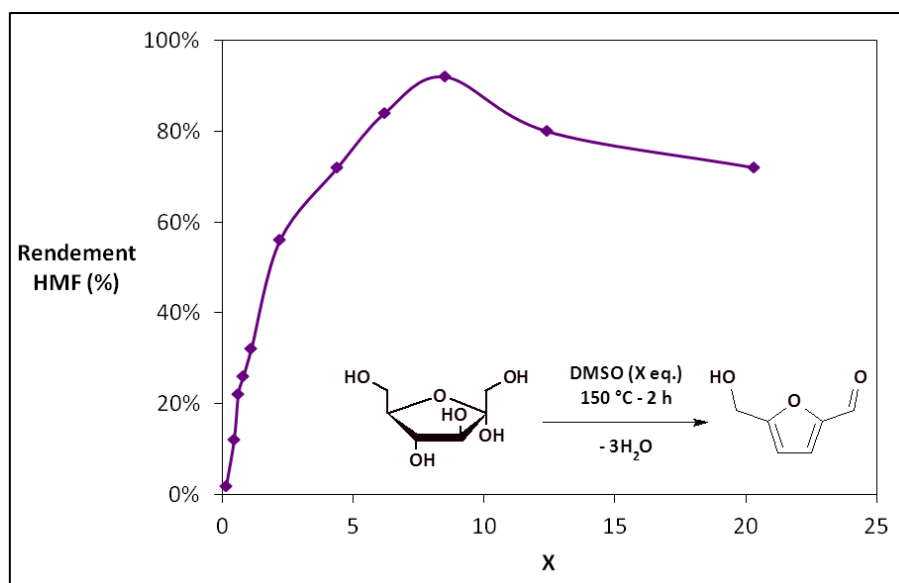


Figure II.5. Evolution du rendement en HMF en fonction du ratio molaire DMSO / D-fructose (X : 1) à 150°C<sup>38</sup>

Suite à l'étude de la déshydratation sans catalyseur ajouté du fructose en HMF par spectroscopie RMN, Amarasekara *et al.*<sup>39</sup> ont proposé un mécanisme impliquant une première étape de déshydratation des fructofuranoses catalysée par le DMSO, conduisant à un intermédiaire énolique, qui se déshydrate à son tour en un intermédiaire 4-hydroxy-5-hydroxyméthyl-4,5-dihydrofuran-2-carbaldéhyde, dont la déshydratation conduit au HMF (Figure II.6). L'intermédiaire énolique n'a pu être observé, probablement à cause de son temps de demi-vie très court.

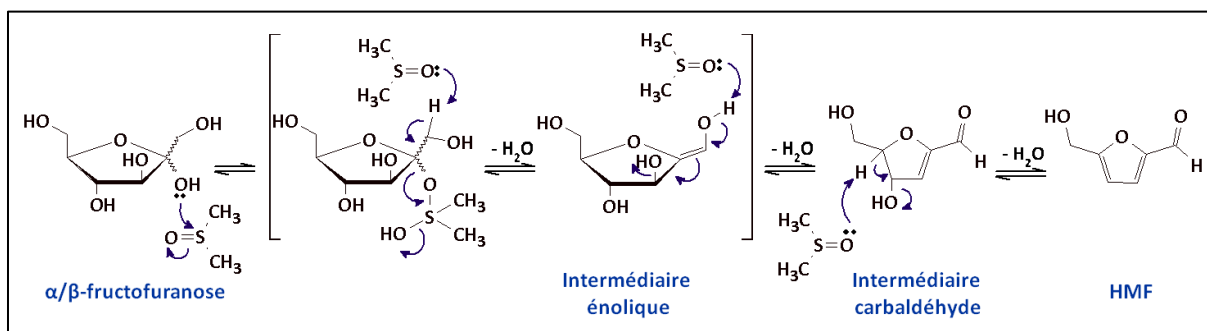


Figure II.6. Mécanisme de déshydratation du fructofuranose en HMF dans le DMSO à 150 °C, proposé par Amarasekara *et al.*<sup>39</sup>

### II.3.2.3. Glycosidation catalysée de monosaccharides activés

Les thioglycosides et les glycosyl sulfoxydes sont très utilisés pour la glycosylation de nucléophiles peu réactifs<sup>40</sup>. Crich *et al.*<sup>41</sup> ont proposé un protocole de synthèse de β-mannosides par activation d'un sulfoxyde de glycosyle par l'anhydride triflique à -78 °C en présence d'une base, suivie de la réaction avec un nucléophile accepteur de glycosyle (Figure II.7, réaction A). Afin d'éviter l'étape de synthèse du donneur sulfoxyde par oxydation d'un

thioglycoside<sup>42</sup>, les auteurs ont adapté leur procédé à la glycosidation directe de thioglycosides<sup>43</sup>, par réaction avec le triflate de benzènesulfenyle (Figure II.7, réaction B). La réaction d'un alcool avec un donneur de glycosyle activé par l'anhydride triflique ou le triflate de benzènesulfenyle, conduit à la formation de sulfénate<sup>44</sup>, sous-produit majoritaire de ce procédé.

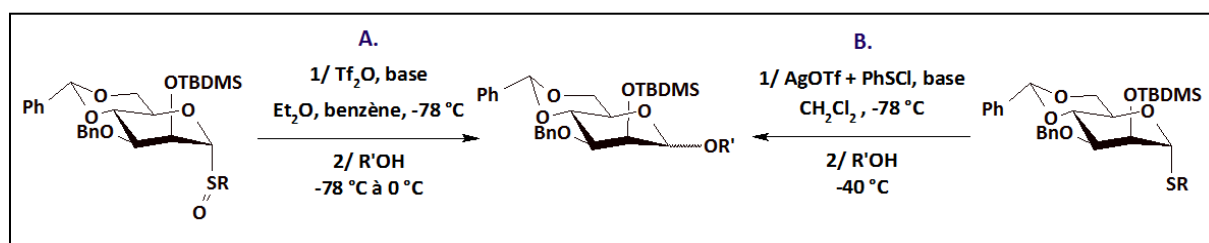


Figure II.7. Synthèse stéréosélective de  $\beta$ -mannosides selon Crich *et al.*<sup>41,43</sup>

Garcia *et al.*<sup>45</sup> ont décrit un procédé similaire pour la glycosidation directe du glucose impliquant le diphénylsulfoxyde (DPSO). La formation d'un intermédiaire diphényl sulfure bis(trifluorométhanesulfonate) **1** par réaction entre le diphénylsulfoxyde et l'anhydride triflique à  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permet d'activer *in situ* la fonction hémiacétalique du glucose (Figure II.8). Par perte d'une molécule de diphénylsulfoxyde, l'intermédiaire oxosulfonium obtenu **2** est transformé en oxocarbénium trifluorométhanesulfonate **3** à  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Il réagit ensuite avec un alcool pour former le glucoside correspondant.

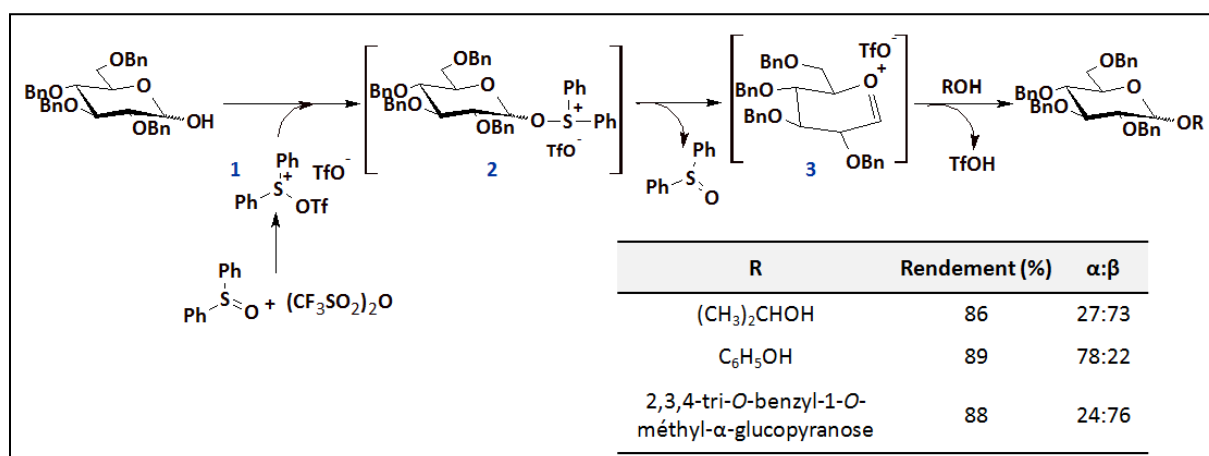


Figure II.8. Procédé de glycosidation développé par Gin *et al.*<sup>46</sup> employant l'anhydride triflique et de le diphénylsulfoxyde

Cette méthodologie de synthèse a été appliquée à de nombreux accepteurs de glycosyle tels que les alcools primaires, secondaires et tertiaires, les phénols, les amines, les amides et les thiols, à divers donneurs de glycosyle<sup>47</sup> et à la synthèse d'oligosaccharides<sup>48</sup>. Elle a également été transposée à d'autres sulfoxydes tels que le DMSO et le dibutylsulfoxyde<sup>49</sup>. La stéréosélectivité de la glycosidation est dictée par la présence ou non d'un groupement participant sur le carbone C(2) du donneur de glycosyle<sup>50</sup>. Si un tel groupement, par exemple une fonction ester, est présent, seul le glucoside de configuration C(1)-C(2)-*trans* sera formé.

En l'absence d'un groupement participant en C(2), la stéréochimie de la liaison glycosidique varie avec la nature de l'accepteur de glycosyle.

### III. UTILISATION DU DIMETHYLSULFOXYDE COMME SOLVANT POUR LA SYNTHÈSE DE POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE SANS CATALYSEUR

#### III.1. Étude de la réaction de glycosidation du D-xylose dans le diméthylsulfoxyde

De manière à appliquer les conditions de synthèse à la transglycosidation de matériaux lignocellulosiques, il était nécessaire de sélectionner un solvant miscible aux alcools gras et capable de solubiliser les sucres libres et les polysaccharides pariétaux contenus dans la biomasse. A la lecture de l'état de l'art sur la réaction de glycosidation dans un solvant, l'utilisation du DMSO comme co-solvant semble adaptée à notre étude.

##### III.1.1. Recherche de conditions réactionnelles

Notre recherche a débuté par la glycosidation du D-xylose **1a**. Ce choix se justifie par la grande proportion de xylose dans les hémicelluloses. Les résultats présentés sont déterminés par analyse du brut réactionnel par CPG.

La glycosidation du D-xylose par le décanol (10 éq.) est conduite à 150 °C selon différentes conditions (Tableau II.8). La réaction sans catalyseur ni co-solvant conduit à seulement 8 % de D-xylosides de décyle (Tableau II.8, entrée 1). En effet, le D-xylose, faiblement dissout dans la phase lipophile, réagit très peu avec le décanol et se dégrade. Lorsque la réaction est conduite dans un excès de DMSO (12 éq.) avec une quantité catalytique d'acide sulfurique (Tableau II.8, entrée 3), la production de D-xylosides de décyle devient significative et un rendement de 74 % est atteint en 15 min. En l'absence de catalyseur, un rendement de 68 % en D-xylosides de décyle est obtenu en 1 heure (Tableau II.8, entrée 2).

Entrée	Co-solvant	Catalyseur	Temps (h)	Rendement (%)	Conversion (%)
1	-	-	1	8	-
2	DMSO (12 éq.)	-	1	68	94
3	DMSO (12 éq.)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 %)	0,25	74	96

Tableau II.8. Glycosidation du D-xylose par le décanol

Une catalyse acide accélère la réaction et améliore le rendement en monoxylosides de décyle. Les résultats montrent également qu'un bon rendement peut être obtenu par la réaction de glycosidation dans le DMSO sans catalyseur. Par la suite, nous avons donc recherché les conditions réactionnelles optimales sans ajouter de catalyseur.



### III.1.2. Effet de la température et de la pression

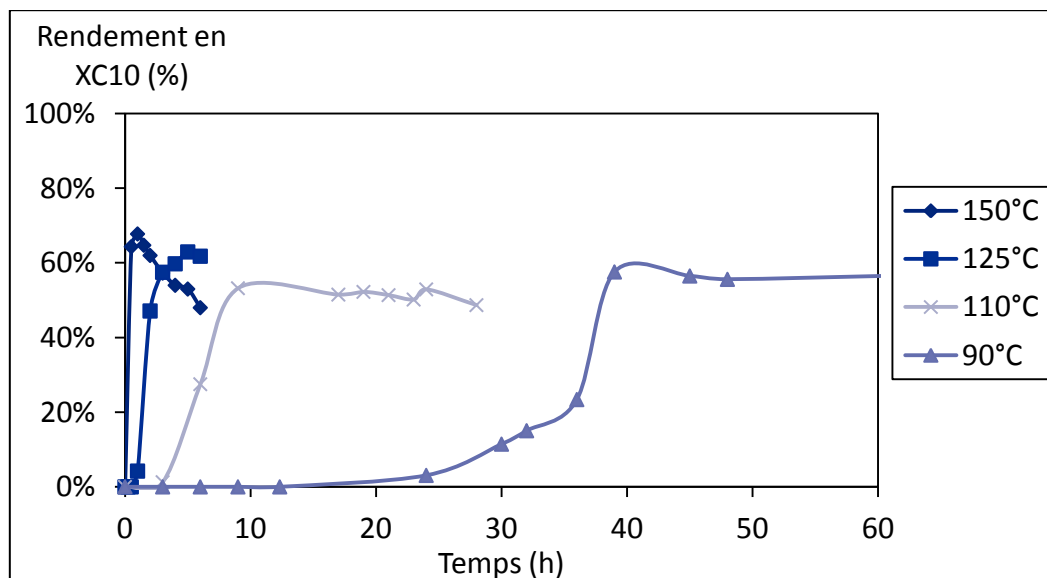
La synthèse de D-xylosides de décyle a été étudiée dans différentes conditions de température (90 à 150 °C) et de pression (0,1 ou 1 bar) (Tableau II.9).

Entrée	Pression (bar)	Température (°C)	Temps (h)	Rendement (%)	Sélectivité fur : pyr
1	1	150	1	68	0,19 : 1
2	1	125	5	63	0,18 : 1
3	1	110	9	54	1,99 : 1
4	1	90	39	60	0,40 : 1
5	0,1	125	14	65	0,96 : 1

Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.), DMSO (12 éq.)

**Tableau II.9.** Influence de la température et de la pression sur la synthèse de monoxylosides de décyle (XC10<sub>DMSO</sub>)

Diminuer la température impacte peu les rendements en monoxylosides de décyle mais accroît significativement les temps de réaction (Tableau II.9, entrées 1 – 4). Le graphique suivant (Figure II.9) retrace l'évolution du rendement en fonction du temps. Une période d'induction est observée, d'autant plus longue que la température de glycosidation est basse, expliquant les différents temps de synthèse. Appliquer une température basse limite les réactions d'oligomérisation et de dégradation du sucre et des produits<sup>51,52</sup>. Ceci explique la meilleure stabilité des xylosides de décyle synthétisés à 90 °C ou à 110 °C.



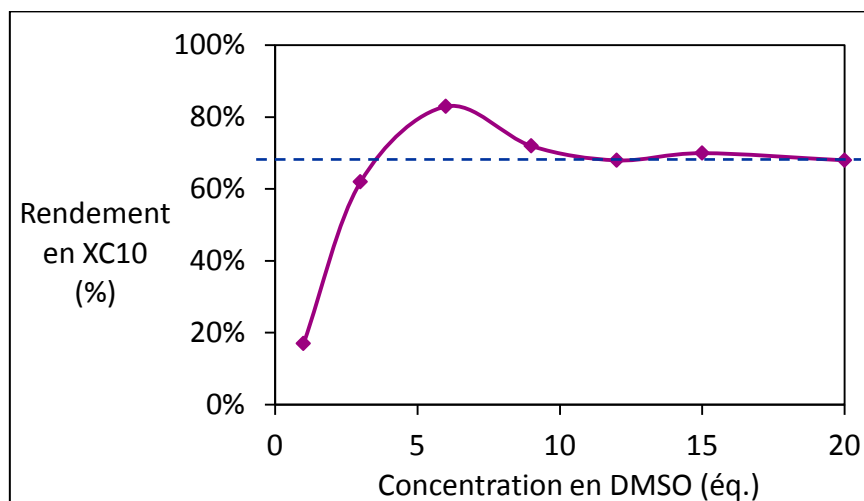
**Figure II.9.** Rendement en monoxylosides de décyle (XC10<sub>DMSO</sub>) en fonction du temps à différentes températures de glycosidation

L'effet de la pression a été étudié à une température de 125 °C plutôt qu'à 150 °C ; à 150 °C, sous une pression réduite de 0,1 bar, l'évaporation progressive du DMSO aurait entraîné une modification de la stœchiométrie des réactifs dans le milieu réactionnel.

Le rendement maximum en D-xylosides de décyle est similaire, que la réaction soit conduite à pression atmosphérique (Tableau II.9, entrée 2) ou sous pression réduite (Tableau II.9, entrée 5). Cependant, le temps de synthèse est multiplié par trois sous pression réduite et la stéréosélectivité est très différente : on obtient un mélange de xylofuranosides et de xylopyranosides de décyle dont les rapports sont respectivement de 0,19 : 1 (mol./mol.) sous une pression de 1 bar (à  $t_{1h}$ ), et de 0,96 : 1 (mol./mol.) sous une pression de 0,1 bar (à  $t_{14h}$ ). La cinétique de la glycosidation dans le DMSO est donc davantage contrôlée sous pression réduite, puisque le rendement en DP<sub>1</sub> est maximum lorsque l'équilibre entre les formes furanosides et pyranosides n'est pas encore atteint. Ce comportement présente un intérêt dans le cas où la synthèse sélective de glycofuranosides d'alkyle est recherchée.

### III.1.3. Effet de la concentration en co-solvant et en alcool gras

D'un point de vue économique, il est important de minimiser le ratio alcool - sucre et le ratio co-solvant - sucre, de manière à réduire les quantités d'alcool et de co-solvant à évaporer en fin de synthèse et d'augmenter la productivité. Dans un premier temps, nous avons cherché à réduire la quantité de co-solvant. Le graphique suivant (Figure II.10) représente les rendements maximums en xylosides de décyle obtenus pour chacune des concentrations testées. L'effet de solvant est optimal avec 6 équivalents de DMSO, conduisant au meilleur rendement (83 %) après 1 heure de réaction. Augmenter la concentration en DMSO n'améliore pas le résultat. Les rendements en DP<sub>1</sub> restent donc constants et supérieurs à 65 %. Une concentration inférieure à 6 éq. de DMSO ne permet pas de solubiliser entièrement le xylose dans le décanol et favorise sa dégradation partielle.



Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.), DMSO (1 à 20 éq.), 150 °C, P atm

Figure II.10. Effet de la concentration en DMSO sur la synthèse de monoxylosides de décyle (XC10<sub>DMSO</sub>)

La glycosidation du D-xylose a ensuite été réalisée avec 6 éq. de DMSO et différentes concentrations de décanol (1 à 10 éq.) (Tableau II.10, Entrées 1 - 4). Le meilleur rendement en monoxylosides de décyle est obtenu en présence de 10 éq. de décanol. Ce résultat est en accord avec la littérature<sup>53</sup> sur l'influence du ratio alcool/sucre sur la distribution entre les oligomères de différents DP dans une réaction de glycosidation de Fischer classique. La même tendance est observée avec des concentrations en DMSO plus grandes (Tableau II.10, Entrées 5 – 12).

Entrée	DMSO (éq.)	Décanol (éq.)	Temps (h)	Rendement (%)
1	6	10	1	83
2		6	0,5	50
3		3	0,5	42
4		1	0,5	19
5	9	10	0,5	72
6		6	0,5	51
7		3	0,5	39
8		1	0,5	20
9	12	10	1	68
10		6	0,5	55
11		3	0,5	36
12		1	1	18

Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (1 à 10 éq.), DMSO (6 à 12 éq.), 150 °C, P atm

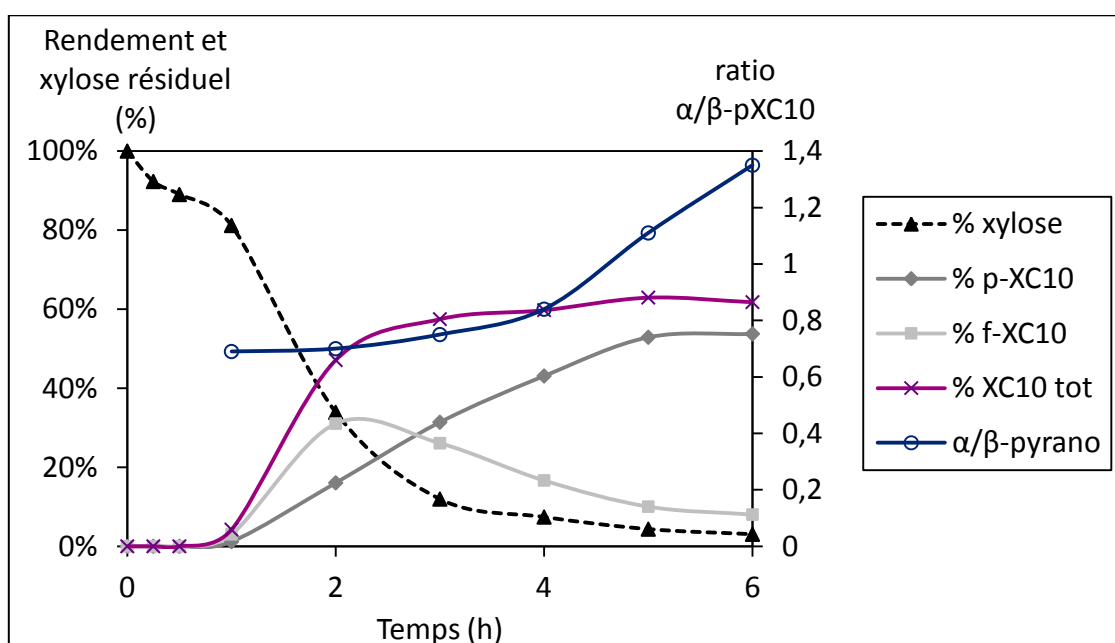
**Tableau II.10.** Rendements en monoxylosides de décyle (XC10<sub>DMSO</sub>) en fonction de la concentration en décanol et en DMSO à 150 °C

Ainsi les conditions réactionnelles optimales pour la synthèse de monoxylosides de décyle consistent à mettre en réaction le D-xylose avec 10 éq. de décanol et 6 éq. de DMSO, à pression atmosphérique et à 150 °C pendant une heure.

### III.1.4. Cinétique et sélectivité de formation des D-xylosides de décyle dans le diméthylsulfoxyde

Le suivi par CPG de l'avancement de la glycosidation non catalysée du D-xylose dans le DMSO à 125 °C (Tableau II.9, Entrée 2) est illustré en Figure II.11. Ce suivi permet de déterminer la vitesse de disparition du D-xylose, l'ordre de formation des différentes formes isomères et l'existence d'éventuels intermédiaires réactionnels. Nous avons choisi la réaction à 125 °C plutôt qu'à 150 °C car la cinétique de formation des xylosides de décyle est plus lente à cette température. La formation des différents isomères sera donc plus facile à observer.

Après une période de latence d'une heure, pendant laquelle une partie du sucre est consommée, la formation des xylosides de décyle débute. La distribution des formes furanosides et pyranosides, et la stéréosélectivité de la formation des pyranosides (ratio  $\alpha/\beta$ ) évoluent ensuite comme dans le cas d'une réaction de glycosidation acido-catalysée conventionnelle<sup>51,54</sup>. Nous avons donc également suivi le pH de la réaction (Tableau II.11). Le pH initial ( $t = 0$ ) du milieu réactionnel à 125 °C est de 7,0. Après une heure de réaction, 20 % du D-xylose ont réagi, le pH a chuté de trois unités et seulement 4 % de D-xylosides de décyle sont formés. La conversion du D-xylose s'accélère ensuite, et le rendement en xylosides atteint 57,5 % après 3 heures. Au-delà, la conversion du D-xylose devient quasi complète et le rendement reste approximativement égal à 60 % de D-xylosides de décyle. La baisse du pH ralentit significativement dès lors que la formation des xylosides débute. Le pH du milieu réactionnel final est de 3,3.



Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.), DMSO (12 éq.), 125 °C, P atm

Figure II.11. Suivi cinétique de la synthèse de monoxylosides de décyle (XC10<sub>DMSO</sub>) dans le DMSO à 125 °C

t (h)	0	0,50	1	2	3	4	5	6
pH	7,0	5,5	4,1	3,8	3,7	3,5	3,4	3,3
Conversion (%)	0	11,0	18,8	66,1	88,0	92,6	95,7	97,0
Rendement en XC10 (%)	0	0,0	4,2	47,1	57,5	59,8	62,9	61,8

Tableau II.11. Suivi pH de la synthèse de D-xylosides de décyle (XC10<sub>DMSO</sub>) dans le DMSO à 125 °C

Ces résultats montrent clairement que l'acidification du milieu s'opère durant la période d'induction pendant laquelle une partie du D-xylose est converti sans qu'aucun xyloside ne se forme. Ces observations nous ont amenés à rechercher l'origine d'espèces acides dans le brut réactionnel et à discuter la relation entre la température de glycosidation, l'existence d'une période d'induction et la chute de pH.

### III.1.5. Activation de la réaction de glycosidation par les acides issus de la caramélisation

#### III.1.5.1. Origine des espèces acides

Pour déterminer l'origine des espèces acides, la glycosidation du D-xylose à 125 °C a été étudiée dans différentes conditions. Nous avons choisi la réaction à 125 °C plutôt que celle à 150 °C, car la période d'induction précédant la formation des D-xylosides de décyle et l'acidification du milieu sont plus facilement observables à 125 °C.

Nous avons déjà présenté le résultat d'une réaction à 125 °C et à P atm. (Tableau II.9, Entrée 2), qui conduit à un rendement de 63 % en 5 h. Le pH du brut réactionnel est de 3,3. Cette réaction a été menée sous pression réduite (0,1 bar). Après 6 h, 24 % du D-xylose sont consommés et seulement 6 % de xylosides de décyle sont formés (Tableau II.12, Entrée 1). Le pH du milieu est alors de 6,1. En 14 h (Tableau II.9, Entrée 5), la conversion du D-xylose est complète et un rendement de 65 % est obtenu. Le pH du milieu a alors chuté à 4,2.

Réaliser la synthèse sous pression réduite augmente donc considérablement la période d'induction et ralentit l'acidification du milieu réactionnel.

La décomposition thermique du DMSO en composés acides et en formaldéhyde a été décrite<sup>55</sup> (Figure II.12). MacCarty et Head ont démontré que la décomposition du DMSO est totale après 68 h à 180 °C en présence d'oxygène, tandis qu'aucune dégradation n'est observée sous vide.

Même si les conditions de température de notre méthodologie sont, d'après la littérature, trop douces pour dégrader le DMSO, nous avons préféré ne pas négliger cette possibilité. Le DMSO a été préalablement maintenu à 150 °C pendant 6 h puis ramené à température ambiante. Son pH est de 4,0, ce qui indique la présence d'espèces acides.

La réaction de glycosidation précédente est reproduite en employant le DMSO dégradé (Tableau II.12, Entrée 2). Le rendement en D-xylosides de décyle atteint 6 % en 6 h, pour une conversion du D-xylose de 24 %. Les essais des entrées 1 et 2 du Tableau II.12 conduisent à des résultats parfaitement identiques. La décomposition thermique du DMSO n'est donc pas à l'origine d'espèces acides capables de diminuer la période d'induction avant la formation des xylosides.

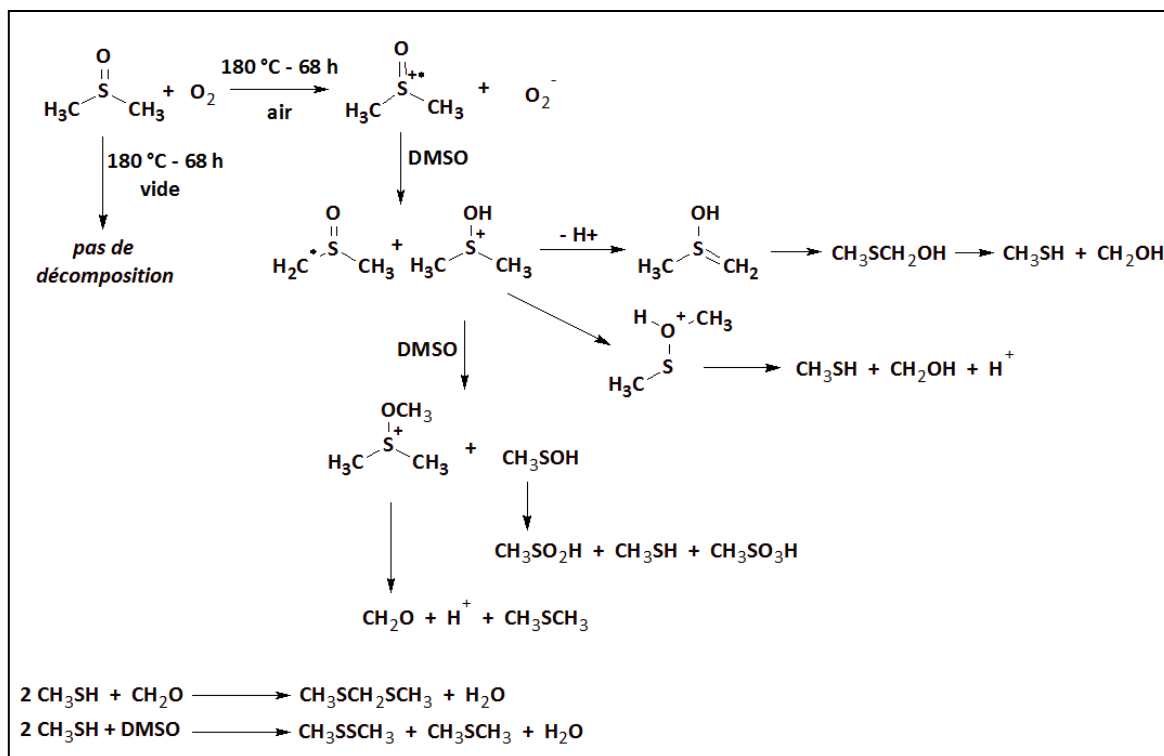


Figure II.12. Mécanisme de décomposition thermique du DMSO

Entrée	Temps (h)	Conversion (%)	Rendement (%)	pH
1	6	24	6	6,1
2 <sup>a</sup>	6	24	6	5,2
3 <sup>b</sup>	2	93	67	4,6

Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.), DMSO (12 éq.). La pression est réduite à 0,1 bar à Tamb, puis le milieu est porté à 125 °C. La réaction se fait à 125 °C sous pression réduite.

- a. DMSO préalablement chauffé à 150 °C, P atm, pendant 6 heures, puis ramené à température ambiante.  
 b. Le décanol est ajouté à la suspension de D-xylose dans le DMSO préalablement portée à 125 °C, puis un vide de 0,1 bar est appliqué.

 Tableau II.12. Synthèse de D-xylosides de décyle (XC10<sub>DMSO</sub>) à 125 °C sous pression réduite

Lorsque le décanol est ajouté à la solution de D-xylose dans le DMSO à 125 °C et que la pression est immédiatement réduite à 0,1 bar, un rendement de 67 % de D-xylosides de décyle est obtenu en 2 h (Tableau II.12, Entrée 3) et le pH est de 4,6. Ce rendement est similaire à celui d'une réaction à P atm. (Tableau II.9, Entrée 2). Par comparaison des entrées 1 et 3 du Tableau II.12, l'hypothèse d'une décomposition partielle du D-xylose en composés acides capables d'activer la réaction de glycosidation peut être formulée.

Nous avons donc suivi le pH d'une solution de D-xylose dans le DMSO (12 éq.) chauffée de température ambiante à 125 °C, à pression atmosphérique (Tableau II.13). Cette expérience

simule l'étape de montée en température du milieu réactionnel de l'entrée 3 du Tableau II.12, avant le  $t_0$ . Cette étude montre que 33 % du D-xylose est dégradé pendant la montée en température. Le pH de la solution ne s'acidifie qu'à partir de 110 °C, diminuant de 1,7 unités entre 110 °C et 125 °C. L'observation de ce temps de latence entre la disparition du sucre et l'acidification du milieu, suggère que la dégradation du sucre conduit à un ou plusieurs composés qui se dégradent eux-mêmes en acides organiques. D'après les résultats des réactions de glycosidation sous vide (Tableau II.9, Entrée 5 et Tableau II.12, Entrée 1), cette décomposition du sucre en composés acides est fortement ralentie à pression réduite.

t (min)	0	4	7	12	14	20	23,5	27 ↔ $t_0$
T (°C)	24	46	72	103	110	119	122	125
D-xylose (%)	92,0	83,0	84,9	80,8	78,4	79,3	74,1	66,6
pH	7,0	7,0	7,0	7,0	6,9	6,7	6,1	5,3

Tableau II.13. Suivi du pH d'une solution de xylose dans le DMSO en fonction de la température

### III.1.5.2. Nature des espèces acides

Le temps de latence entre la disparition du D-xylose et la chute de pH à partir d'une température de 110 °C fait penser au phénomène de caramélisation des sucres. Afin de mieux appréhender la nature des espèces acides formées, nous allons présenter brièvement le phénomène de caramélisation des sucres et les études en faveur d'un comportement auto-catalytique.

#### × III.1.5.2.a. Processus chimique de caramélisation des sucres

Des réactions de dégradation des sucres ont lieu en milieu acide ou alcalin<sup>56</sup> à haute température.

La décomposition thermique des sucres, appelée caramélisation<sup>57</sup>, est une série de réactions consécutives<sup>58,59</sup> qui se produisent généralement à une température supérieure à 120 °C, en présence d'une faible quantité d'eau. La réaction de Maillard<sup>60</sup> est la réaction du groupement carbonyle d'un sucre avec la fonction amine d'un acide aminé ou d'une protéine. Ces deux réactions de brunissement non enzymatique surviennent simultanément dans les aliments à haute teneur en protéines et en sucres et ayant un taux d'humidité moyen, tels que le lait ou les céréales. Même si les processus chimiques impliqués diffèrent, ces deux réactions ont de nombreux produits en commun. C'est la raison pour laquelle elles sont souvent étudiées en même temps<sup>58b,61</sup>. La décomposition thermique du sucrose et la composition chimique du caramel ont fait l'objet de nombreuses études par spectrométrie de masse<sup>59c-e,62,63</sup>, modélisation mathématique<sup>64,65</sup> ou spectroscopie UV<sup>58b,66</sup>.

La Figure II.13 regroupe, de manière non exhaustive, les réactions et les produits de caramélisation du saccharose. Cette séquence de réactions s'applique également au

traitement thermique d'autres hexoses tels que le galactose<sup>67</sup>. De manière simplifiée, la caramélisation des hexoses se décompose en deux étapes :

- une première étape de réaction de dégradation (énolisation, déshydratation, clivage  $\alpha$ -dicarbonyle), entraîne la formation de 5-hydroxyméthylfurfural (HMF)<sup>58a,68,69</sup>, de furfural<sup>64,69,70</sup>, de 5-méthylfurfural<sup>64,71</sup>, de maltol et d'isomaltol<sup>72</sup>... et d'acides organiques tels que les acides formique<sup>58b,68b</sup>, lévulinique<sup>68b,73</sup>, acétique<sup>58b,74</sup> et glycolique. La réaction de rétro-aldolisation du glucose et du fructose conduit respectivement au glyoxal et aux trioses (1,3-dihydroxyacétone (DHA) et glycéraldéhyde), précurseurs du méthylglyoxal (pyruvaldéhyde) et des acides lactique et acétique<sup>75</sup>.

- une deuxième étape de condensation et de polymérisation, aboutissant à la formation d'oligosaccharides à haut poids moléculaire, tels que les humines<sup>68c</sup>.

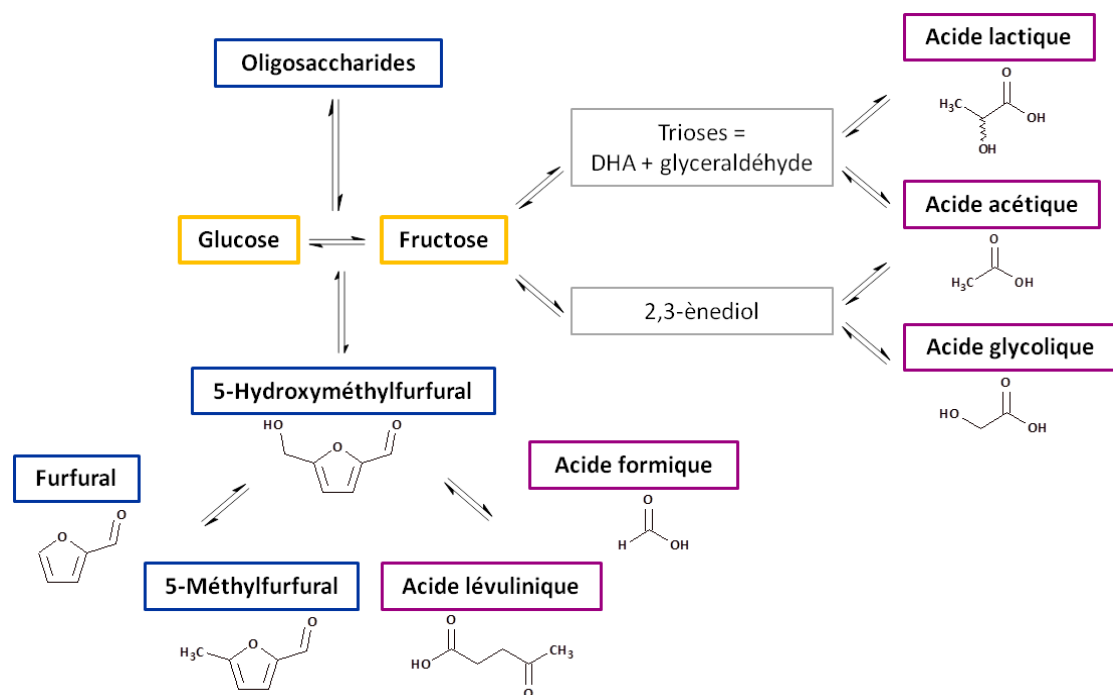


Figure II.13. Principaux produits de la caramélisation du saccharose

La température<sup>64,65a,66,74</sup>, le pH<sup>76</sup>, la présence d'eau<sup>64,65a,68a</sup>, et l'atmosphère de conditionnement<sup>77</sup> impactent la vitesse de dégradation thermique des sucres et la nature des produits de dégradation.

× **III.1.5.2.b. Mise en évidence du comportement auto-catalytique de la caramélisation**

Plusieurs études soutiennent l'hypothèse d'un procédé de caramélisation auto-catalytique<sup>78,79</sup>, basée sur l'observation d'une période d'induction en début de caramélisation, suivie par une acidification et une accélération de la dégradation du sucre. Ce comportement auto-catalytique s'explique par deux facteurs :



1. Formation d'acides carboxyliques, durant la première étape de la caramélisation, qui diminuent le pH de la solution de sucre et accélèrent la réaction. En effet, ces acides faibles, produits secondaires, sont formés lentement au début de la caramélisation. Lorsque leur concentration devient suffisante, une chute de pH est observée et l'hydrolyse du sucre est accélérée grâce à la protonation de l'atome d'oxygène glycosidique par les acides carboxyliques.

2. Augmentation de la mobilité moléculaire, par formation de produits de dégradation de poids moléculaires inférieurs, pour la plupart, à celui du sucre de départ.

En étudiant la cinétique de la dégradation du sucrose, Quintas *et al.*<sup>65a</sup> ont déterminé le temps d'induction  $\lambda$  (Figure II.14), correspondant à une consommation de 26,9 % de la quantité initiale de sucrose. Le temps d'induction et la constante de vitesse de réaction  $k_{max}$ , dépendent de la température et de la quantité d'eau présente dans la solution : plus la température est basse et plus la solution est concentrée en sucre, plus le temps d'induction est long et la vitesse de dégradation est faible. Après le temps d'induction  $\lambda$ , la vitesse de décomposition du sucrose en hexoses augmente, la formation de HMF et de furfural débute et le pH de la solution décroît significativement<sup>64</sup>. Le pH se stabilise une fois la concentration maximale en hexoses atteinte. D'après les auteurs, les acides faibles issus de la dégradation du sucrose seraient capables de catalyser cette dégradation. La période d'induction correspondrait au temps nécessaire pour atteindre une concentration permettant d'observer ce phénomène.

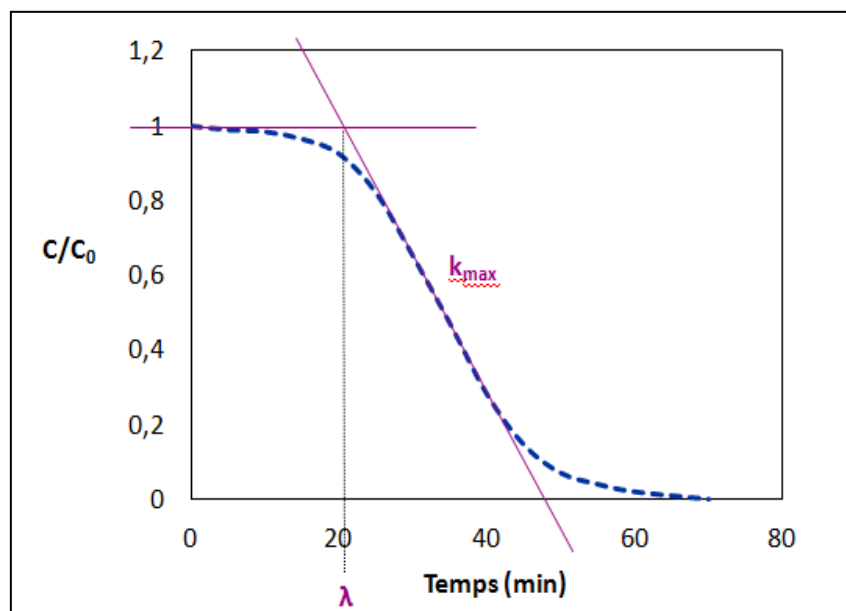


Figure II.14. Cinétique de dégradation d'une solution de sucrose contenant 25,30 % en masse d'eau à 140 °C selon le modèle logistique de Quintas *et al.*<sup>65a</sup> ( $C_0$ , la concentration initiale en sucrose ; C, la concentration en sucrose durant la dégradation)

De manière comparable, Ranoux *et al.*<sup>80</sup> ont mis en évidence le comportement auto-catalytique de la déshydratation du fructose en HMF, grâce à la formation des acides formique et lévulinique.

#### \* III.1.5.2.c. Dégradation thermique des pentoses

La décomposition thermique du D-xylose conduit à la formation de furfural (produit majoritaire) et d'acides organiques tels que les acides formique, glycolique, pyruvique, lactique et acétique, formés en quantités inférieures.

La Figure II.15 regroupe, de manière non exhaustive, les réactions et les produits de dégradation du D-xylose. Cette séquence de réactions s'applique également au traitement thermique d'autres pentoses tel que le L-arabinose. De manière comparable à la caramélisation du sucrose, les réactions de dégradation du xylose (énolisation, déshydratation) conduisent au furfural<sup>81,82,83</sup>, qui peut s'hydrolyser en acide formique<sup>84,85</sup> et en résines<sup>85,86</sup>. La rétro-aldolisation du xylulose conduit au glycolaldéhyde et aux trioses, précurseurs des acides lactique<sup>75,87</sup>, formique, acétique et glycolique<sup>88</sup>.

La dégradation thermique des pentoses en milieu aqueux peut s'auto-catalyser<sup>89</sup> de la même façon que la caramélisation des hexoses : l'acide formique, produit par hydrolyse du furfural, peut accélérer la déshydratation du xylose et la formation du furfural dans certaines conditions de température et de concentration.

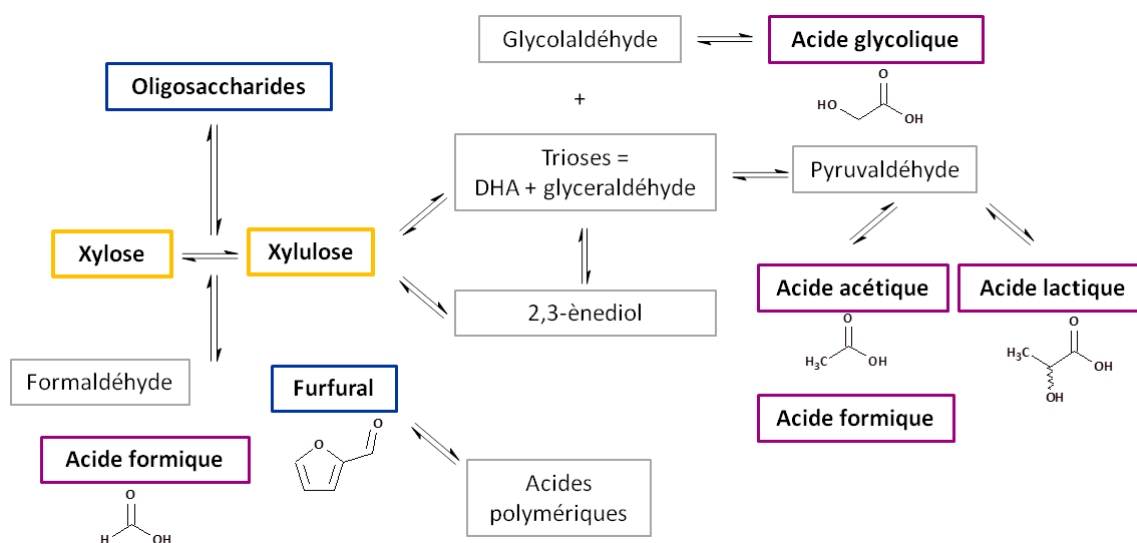


Figure II.15. Principaux produits de la dégradation thermique du D-xylose

#### \* III.1.5.2.d. Mise en évidence de la formation d'acides organiques pendant la réaction de glycosidation

Le phénomène de caramélisation fait donc intervenir de nombreuses réactions de décomposition thermique des sucres, dont plusieurs des produits terminaux sont des acides organiques. Nous avons aussi évoqué des travaux en faveur d'un procédé auto-catalytique impliquant les acides organiques, et en particulier l'acide formique. Etant données ces

possibilités et les valeurs de pH comprises entre 3,3 et 4,6 que nous avons obtenues, nous avons orienté notre recherche d'identification des espèces acides vers les acides organiques issus de la caramélisation des sucres.

Nous avons d'abord utilisé une technique de dosage des acides organiques déjà existante chez ARD : le dosage par chromatographie liquide ionique à haute performance (HPLIC).

L'analyse du brut réactionnel de glycosidation du D-xylose (Tableau II.9, Entrée 1) par HPLIC a mis en évidence la présence des acides formique, acétique ou lévulinique (co-élution), lactique et tartrique (Figure II.16). La quantité détectée d'acides organiques est de l'ordre de  $1,3 \cdot 10^{-2}$  mole par mole de xylose engagée dans la réaction. Ces acides sont connus pour être des produits de la caramélisation des sucres. D'autres pics non identifiés figurent sur le chromatogramme ; ils peuvent provenir d'acides issus de la dégradation thermique du DMSO.

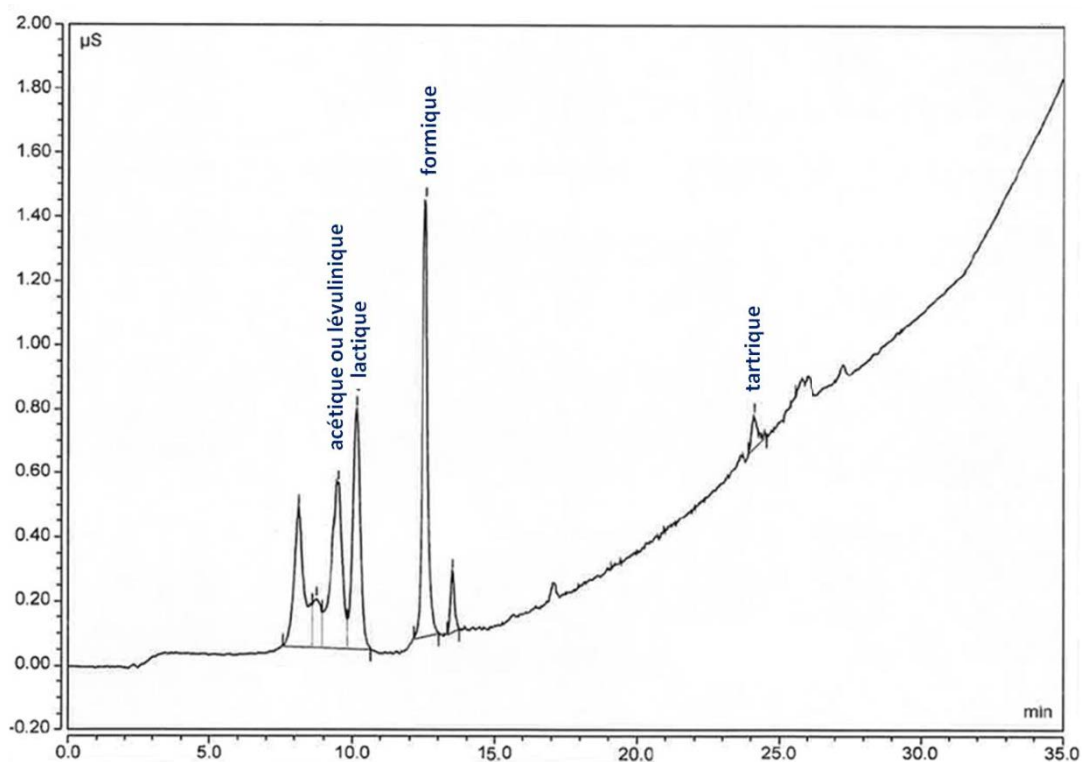


Figure II.16. Chromatogramme HPLIC du milieu réactionnel de glycosidation du D-xylose

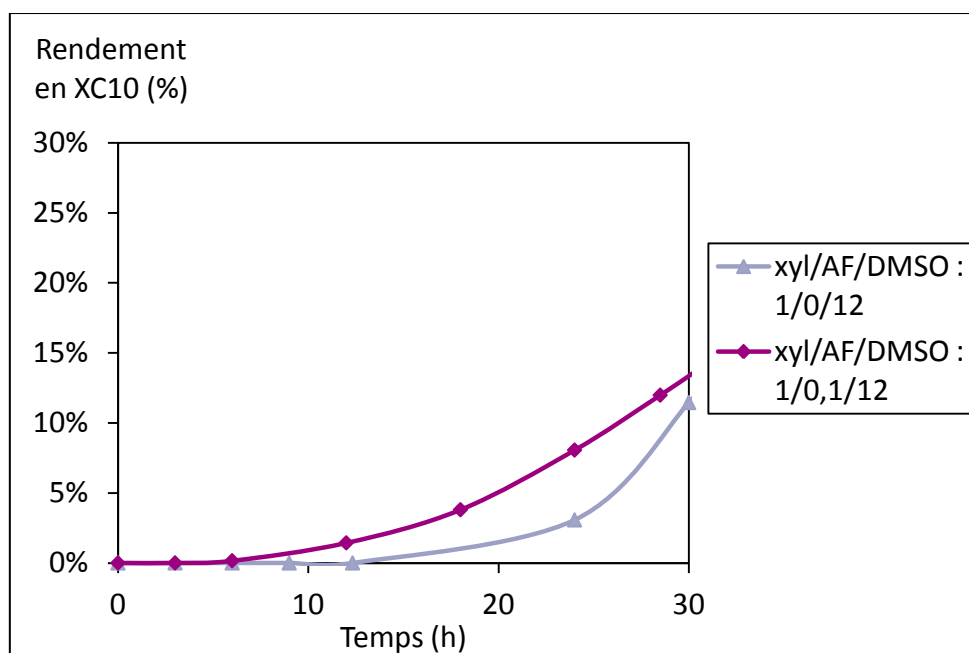
De manière à surmonter le problème de co-élution entre l'acide acétique et l'acide lévulinique que nous avons rencontrés en HPLIC, nous avons développé une méthode de dosage des acides organiques par chromatographie en phase gazeuse (CPG). L'analyse du milieu réactionnel de l'expérience décrite dans le Tableau II.9, entrée 1, confirme la présence de l'acide acétique et exclut l'acide lévulinique.

### III.1.5.3. Activation de la réaction de glycosidation par les acides issus de la caramélisation

Pour valider notre hypothèse d'une glycosidation activée par les acides faibles produits par caramélisation partielle du sucre, nous avons réalisé la réaction de glycosidation du D-xylose catalysée par l'acide formique (AF) à 90 °C (Figure II.17). Nous nous attendons à observer une nette diminution de la période d'induction. Nous avons choisi l'acide formique plutôt qu'un autre, pour 3 raisons :

- sa présence, dans le milieu réactionnel, a été mise en évidence par les deux techniques de dosage employées (HPLIC et CPG),
- d'après les résultats d'HPLIC, la quantité d'acide formique formée pendant la réaction de glycosidation est supérieure à celle des autres acides,
- parmi les acides observés, l'acide formique possède l'un des pKa les plus bas (3,74), il devrait donc montrer les effets les plus significatifs.

En présence d'acide formique, la consommation du xylose est accélérée, la période d'induction précédant la formation des xylosides de décyle est réduite à moins de 6 heures. Bien que n'appartenant pas aux acides usuellement employés dans la réaction de Fischer acido-catalysée<sup>51,90-92</sup> l'acide formique catalyse la réaction de glycosidation dans le DMSO.



Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.), DMSO (12 éq.), acide formique (0 ou 0,1 éq.), 90 °C, P atm  
Rapport molaire D-xylose/acide formique/DMSO 1:0:12 (▲) ; 1:0,1:12 (◆)

**Figure II.17.** Influence de l'acide formique sur la cinétique de formation des mono-D-xylosides de décyle (XC10<sub>DMSO</sub>) dans le DMSO

## III.2. Utilisation du diméthylsulfoxyde comme solvant pour la synthèse de PolyGlycosides d'Alkyle

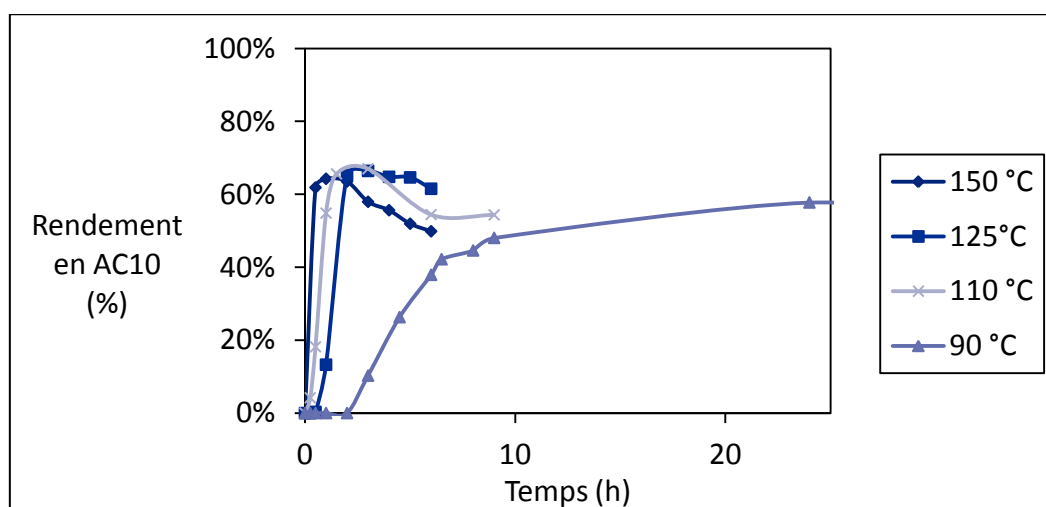
La transposition de la méthodologie développée pour la production de XC10 à la glycosidation d'autres donneurs et accepteurs de glycosyle n'a pas posé de difficulté.

### III.2.1. Transposition des conditions réactionnelles à d'autres donneurs de glycosyle

#### III.2.1.a. Glycosidation du L-arabinose dans le diméthylsulfoxyde

La recherche des conditions optimales de glycosidation du L-arabinose **1b** a été menée de manière similaire à celle décrite pour la glycosidation du D-xylose. Le suivi de l'avancement des réactions a été effectué par analyse du brut réactionnel par CPG.

L'effet de la température sur la glycosidation du L-arabinose (Figure II.18) et du D-xylose (Figure II.9) est comparable. A une température de 90 °C, une période d'induction de trois heures est observée avant la formation des monoarabinosides de décyle. Le rendement maximum à cette température (58 %) est atteint en 24 h. Le L-arabinose est donc plus réactif que le D-xylose, car les périodes d'induction, et donc les temps de synthèse, sont plus courts. Dans la réaction de glycosidation de Fischer classique acido-catalysée, cette différence de réactivité est également observée, et se justifie par une « plus grande solubilité » du L-arabinose dans l'alcool gras<sup>1</sup>. Plusieurs études ont montré que la caramélisation du fructofuranose est plus rapide<sup>80</sup> et conduit à une quantité plus importante d'acides organiques<sup>58b,74</sup> que la caramélisation du glucopyranose. Nous pourrions supposer que la plus grande réactivité de l'arabinose, existant majoritairement sous sa forme furanose, est liée à une plus grande vitesse de caramélisation que le D-xylose, qui existe majoritairement sous sa forme pyranose.

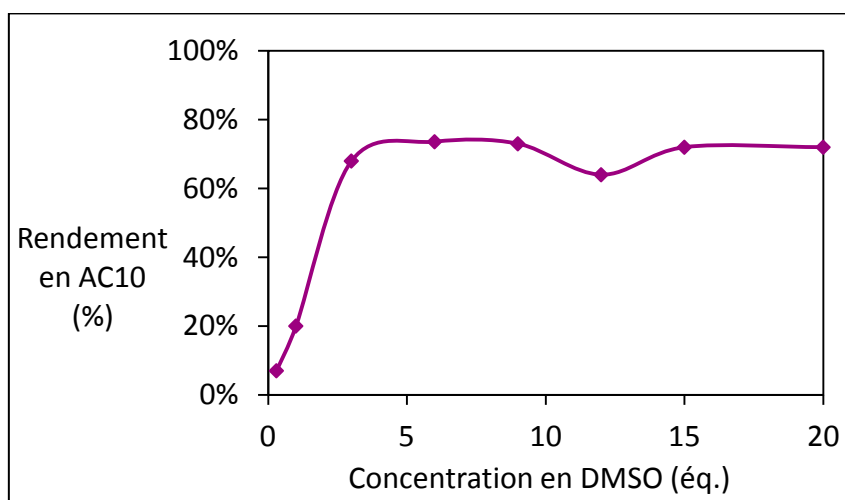


Conditions réactionnelles : L-arabinose, décanol (10 éq.), DMSO (12 éq.), 90 - 150 °C, P atm

Figure II.18. Rendement en monoarabinosides de décyle (AC10<sub>DMSO</sub>) en fonction du temps à différentes températures de glycosidation

Les effets de la concentration en DMSO sur la glycosidation du L-arabinose (Figure II.19) et du D-xylose (Figure II.10) sont similaires. A partir d'une concentration de 6 équ. de DMSO, le rendement en L-arabinosides de décyle atteint un palier autour d'une valeur de 73 %. Avec 3 équ. de DMSO, un rendement de 68 % est obtenu en 5 h. Ici également, la plus grande solubilité du L-arabinose dans le DMSO pourrait justifier que 3 équ. de DMSO suffisent à promouvoir efficacement la réaction, alors qu'avec le D-xylose, une telle quantité ne permettait pas d'obtenir un bon rendement.

L'effet de la concentration en décanol est détaillé dans le Tableau II.14. Comme nous l'avons décrit pour la synthèse des D-xylosides de décyle, plus la concentration en décanol est grande, plus la proportion d'isomères monoglycosides est importante.



Conditions réactionnelles : L-arabinose, décanol (10 équ.), DMSO (3 – 20équ.), 150 °C, P atm

Figure II.19. Effet de la concentration en DMSO sur la synthèse de monoarabinosides de décyle (AC10<sub>DMSO</sub>)

Entrée	DMSO (équ.)	Décanol (équ.)	Temps (h)	Rendement (%)
1	6	10	0,17	74
2		6	0,25	61
3		3	0,5	45
4	9	10	0,17	73
5		6	0,17	64
6		3	0,25	42
7	12	10	1	64
8		6	0,25	58
9		3	0,25	42

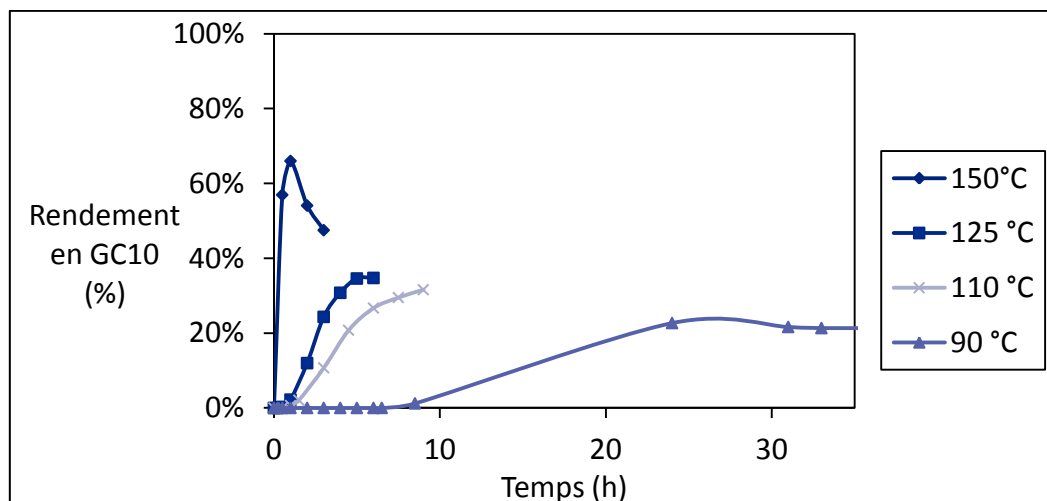
Tableau II.12. Rendements en monoarabinosides de décyle (AC10<sub>DMSO</sub>) en fonction de la concentration en décanol et en DMSO à 150 °C

Ainsi les conditions réactionnelles optimales pour la synthèse de L-arabinosides de décyle consistent à mettre en réaction le L-arabinose avec 10 éq. de décanol et 6 éq. de DMSO, à pression atmosphérique à 150 °C pendant 10 minutes.

### III.2.1.b. Glycosidation du D-glucose dans le diméthylsulfoxyde

La recherche des conditions réactionnelles optimales pour la synthèse de D-glucosides de décyle a été menée de manière similaire à celle décrite pour les pentoses. L'avancement des réactions a été suivi par analyse du brut réactionnel par CPG.

La température a un effet critique sur la glycosidation du D-glucose (Figure II.20). Un rendement de 66 % de D-glucosides de décyle est obtenu en 1 h à 150 °C. Diminuer la température ralentit fortement la formation des D-glucosides et diminue également le rendement. A 90 °C, le sucre n'est pas entièrement solubilisé dans le mélange décanol – DMSO. Le milieu réactionnel devient homogène lorsque les glucosides de décyle commencent à se former, ces derniers, grâce à leur propriété solubilisante, favorisant la dissolution du glucose.



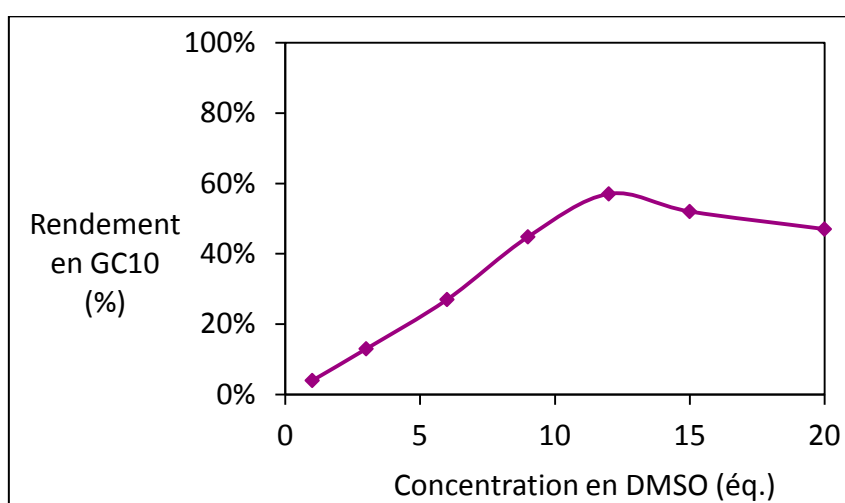
Conditions réactionnelles : D-glucose, décanol (10 éq.), DMSO (12 éq.), 90 – 150 °C, P atm

Figure II.20. Rendement en monoglucosides de décyle (GC10<sub>DMSO</sub>) en fonction du temps à différentes températures de glycosidation

Le graphique illustré en Figure II.21 montre l'évolution du rendement en D-glucosides de décyle en fonction de la concentration en DMSO. La tendance est comparable à celle observée pour les graphiques illustrés en Figure II.10, pour le D-xylose, et Figure II.19, pour le L-arabinose. Néanmoins, la conversion du D-glucose en D-glucosides de décyle requiert une concentration de 12 éq. de DMSO, soit le double de la concentration requise pour une glycosidation optimale du D-xylose et du L-arabinose. Cela s'explique par la différence de solubilité entre les pentoses et le D-glucose. Le D-glucose possède un groupement hydroxyle supplémentaire, qui le rend plus hydrophile, donc moins soluble dans l'alcool gras. La quantité de DMSO nécessaire pour solubiliser le D-glucose dans le décanol est donc plus élevée.

Lorsque la glycosidation du D-glucose est réalisée avec 1 ou 3 éq. de DMSO, le D-glucose n'est que partiellement solvato par le DMSO, d'où une faible solubilisation dans le décanol. Le milieu réactionnel contient alors deux phases : une phase supérieure alkyle, et une phase inférieure, visqueuse, contenant le sucre qui se dégrade sous l'effet de la température. Cette dégradation justifie les faibles rendements en D-glucosides de décyle.

L'effet de la concentration de décanol sur le rendement en monoglucosides de décyle est présenté dans le Tableau II.15. Les rendements en glucosides de décyle suivent la même tendance que les rendements en monoarabinosides (Tableau II.14, Entrées 7 – 9) et en monoxylosides de décyle (Tableau II.10, Entrées 9 - 11). Ces résultats sont en accord avec la littérature sur la relation entre le taux de DP<sub>1</sub> et le ratio alcool/glucose dans une glycosidation de Fischer classique<sup>92</sup>.



Conditions réactionnelles : D-glucose, décanol (10 éq.), DMSO (3 - 20 éq.), 150 °C, P atm

**Figure II.21.** Effet de la concentration en DMSO sur la synthèse de monoglucosides de décyle (GC10<sub>DMSO</sub>)

Entrée	Décanol (éq.)	Temps (h)	Rendement (%)
1	10	1	66
2	6	0,5	38
3	3	0,5	26

Conditions réactionnelles : D-glucose, décanol (3 - 10 éq.), DMSO (12 éq.), 150 °C, P atm

**Tableau II.15.** Rendements en monoglucosides de décyle (GC10<sub>DMSO</sub>) en fonction de la concentration en décanol et en DMSO à 150 °C

Ainsi les conditions réactionnelles optimales pour la synthèse de D-glucosides de décyle consistent à mettre en réaction le D-glucose avec 10 éq. de décanol et 12 éq. de DMSO, à pression atmosphérique à 150 °C pendant 1 h.



### III.2.1.c. Transglycosidation des glycosides de méthyle dans le diméthylsulfoxyde

Nous avons synthétisé des D-xylosides de décyle, des L-arabinosides de décyle et des D-glucosides de décyle, par transglycosidation du  $\beta$ -D-xylopyranoside de méthyle **1d**, du  $\beta$ -L-arabinopyranoside de méthyle **1e** et du  $\alpha$ -D-glucopyranoside de méthyle **1f**, respectivement (Figure II.22). Les réactions ont été menées dans 12 éq. de DMSO car, dans ces conditions, de très bons rendements en glycosides de décyle ont été rapidement obtenus par conversion à la fois des pentoses et du D-glucose. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II.16.

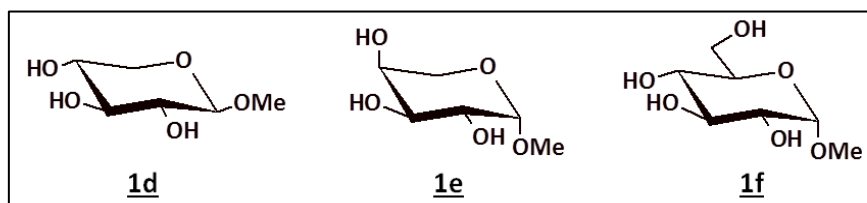


Figure II.22. Représentation du  $\beta$ -D-xylopyranoside de méthyle, du  $\beta$ -L-arabinopyranoside de méthyle et du  $\alpha$ -D-glucopyranoside de méthyle

Entrée	Donneur de glycosyle	Produit	Temps (h)	Conversion (%)	Rendement (%)
1	<b>1d</b>	<b>XC10<sub>1d</sub></b>	0,5	100	58
2	<b>1e</b>	<b>AC10<sub>1e</sub></b>	1	100	56
3	<b>1f</b>	<b>GC10<sub>1f</sub></b>	1	97	47

Conditions réactionnelles : glycoside de méthyle, décanol (10 éq.), DMSO (12 éq.), 150 °C, P atm

Tableau II.16. Transglycosidation des glycosides de méthyle par le décanol

La conversion des glycosides de méthyle est totale. Les glycosides de décyle obtenus se présentent sous la forme d'un mélange d'isomères  $\alpha,\beta$ -pyranosides et  $\alpha,\beta$ -furanosides. Corma *et al.*<sup>93</sup> ont étudié la réaction de glucosides de butyle avec un excès d'octanol (12 éq.), catalysée par une zéolithe acide, à 120 °C. Indépendamment de la composition en isomères furanosides et pyranosides du mélange initial de glucosides de butyle, un mélange anomérique des deux isomères de glucoside d'octyle a été obtenu. Le mécanisme de transglycosidation décrit par Corma *et al.* est schématisé sur la Figure II.23. La transacétalisation et l'isomérisation des glucofuranosides de butyle conduisent respectivement aux glucofuranosides d'octyle (Figure II.24, étape A) et aux glucopyranosides de butyle (Figure II.23, étape B). Les glucopyranosides d'octyle sont produits par isomérisation des glucofuranosides d'octyle (Figure II.23, étape C), par transacétalisation des glucopyranosides de butyle (Figure II.23, étape D) et également par isomérisation des glucofuranosides de butyle suivie par la transacétalisation de l'intermédiaire formé par ouverture du cycle (Figure II.23, étape E). La composition des mélanges de glycosides de décyle est en accord avec ce mécanisme.

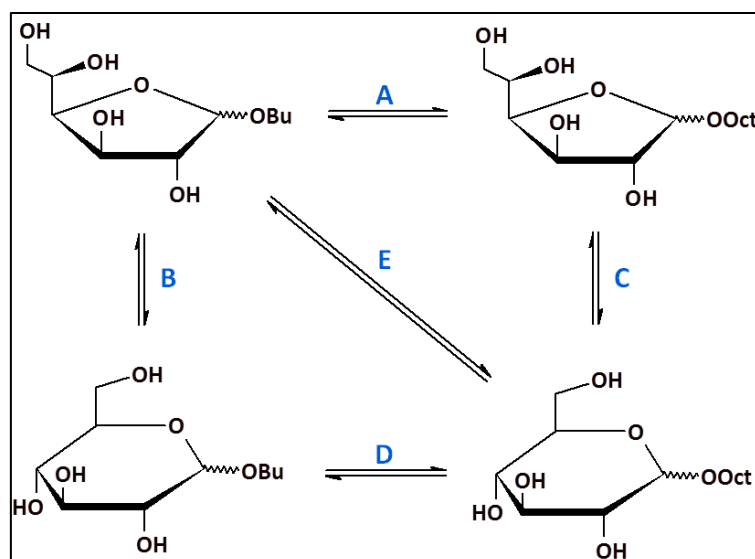
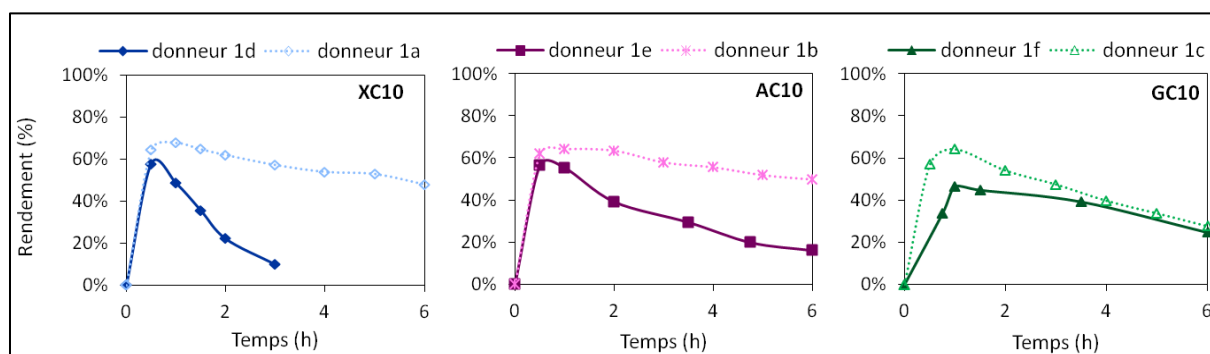


Figure II.23. Mécanisme de transglycosidation décrit par Corma *et al.*<sup>93</sup>

Les temps de réaction pour la synthèse des glycosides de décyle sont identiques, que la réaction de glycosidation soit réalisée à partir des monosaccharides purs (D-xylose **1a**, du L-arabinose **1b** et du D-glucose **1c**) ou des monoglycosides de méthyle (Figure II.24). Cependant, les rendements en monoglycosides de décyle obtenus à partir de monoglycosides de méthyle sont un peu inférieurs à ceux obtenus par glycosidation des monosaccharides, ce qui s'explique par la présence dans le milieu réactionnel d'une petite quantité de monosaccharides libres, issus de l'hydrolyse des glycosides de méthyle. De plus, les rendements chutent très rapidement. Ceci est probablement dû à la co-existence des monoglycosides de méthyle et de décyle. La fonction O-méthyle en C(1) est un bon groupe partant<sup>94</sup>, ce qui favorise l'oligomérisation des monoglycosides de décyle par réaction avec une molécule de glycoside de méthyle et élimination d'une molécule de méthanol.



Conditions réactionnelles : sucre **1a-c** ou glycoside de méthyle **1d-f**, décanol (10 éq.), DMSO (12 éq.), 150 °C, P atm

Figure II.24. Evolution des rendements en glycosides de décyle en fonction du temps

### III.2.1.d. Transglycosidation des di- et polysaccharides dans le diméthylsulfoxyde

Nous venons de montrer que la méthode de synthèse d'APGs dans le DMSO sans catalyseur peut être appliquée à des sucres libres et à des glycosides de méthyle.

Nous avons également synthétisé des D-glucosides de décyle, par transglycosidation de la cellobiose **1g** ( $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopyranose) et du maltose monohydrate **1h** ( $\alpha$ -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-glucopyranose) (Figure II.25). Les résultats sont regroupés dans le Tableau II.17. La conversion des disaccharides est totale. L'analyse par CPG a révélé la présence, dans le milieu réactionnel, d'une faible quantité de D-glucose produit par hydrolyse des disaccharides.

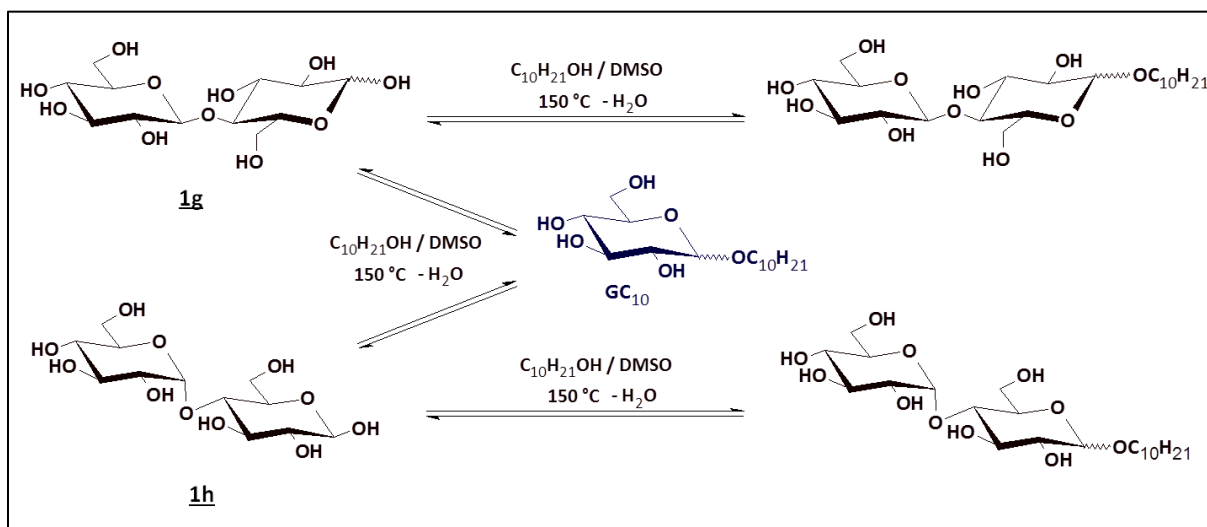


Figure II.25. Mécanisme de transglycosidation de la cellobiose et du maltose dans le DMSO

Entrée	Donneur de glycosyle	Produit	Temps (h)	Conversion (%)	Rendement (%)
1	<b>1g</b>	<b>GC10<sub>1g</sub></b>	1,5	97	39
2	<b>1h</b>	<b>GC10<sub>1h</sub></b>	3	99	34

Conditions réactionnelles : disaccharide, décanol (10 éq.), DMSO (12 éq.), 150 °C, P atm

Tableau II.17. Transglycosidation des disaccharides par le décanol dans le DMSO

Les rendements en monoglucosides de décyle sont inférieurs à ceux obtenus, dans les mêmes conditions, par glycosidation du D-glucose (Tableau II.15, Entrée 1) ou par transglycosidation du  $\alpha$ -D-glucopyranoside de méthyle (Tableau II.16, Entrée 3). Cela vient de la présence d'une fonction hydroxyle réductrice, en position anomérique des bioses, susceptible de réagir avec le décanol. Ainsi la réaction de décanolyse de la liaison interglycosidique (hydrolyse des disaccharides puis réaction avec le décanol) et la conversion directe des disaccharides en cellobiosides et maltosides de décyle<sup>95</sup> sont des réactions concurrentes, ce qui limite la formation du D-glucose et donc des monoglucosides de décyle. Cheetham et Sirimane<sup>96</sup> ont montré que la réaction du maltose dans une solution méthanolique d'acide chlorhydrique à 20-25 °C pendant quatre jours, conduit à un mélange de 35 % de maltosides de méthyle et 40 % de glucosides de méthyle.

La méthode d'ARD pour le dosage des DP1 par CPG ne permet pas de doser les cellobiosides et les maltosides de décyle. L'analyse par spectroscopies RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  des milieux de synthèse dans le méthanol- $\text{d}_4$  ne permet pas non plus d'observer les pics caractéristiques des diglucosides, sans doute trop dilués par l'excès de décanol et de DMSO pour être détectés.

Les rendements en D-glucosides de décyle GC10<sub>1g</sub> et GC10<sub>1h</sub> sont du même ordre de grandeur, mais la transglycosidation de la cellobiose est deux fois plus rapide que celle du maltose. Nous pensons que cette différence vient de la présence d'eau dans le maltose monohydraté **1h**. L'eau est le sous-produit de la réaction de glycosidation, et sa distillation en continu permet de déplacer l'équilibre vers la formation des glycosides d'alkyle. Aussi, la glycosidation du maltose monohydrate accuse un retard par rapport à la glycosidation de la cellobiose, dû à l'évaporation de l'eau contenue dans le milieu réactionnel à  $t_0$ . De plus, la réactivité plus grande de la cellobiose pourrait s'expliquer par une solubilité dans l'eau six fois moins grande que celle du maltose, donc peut-être une plus grande solubilité dans l'alcool gras<sup>97</sup>.

Nous venons de démontrer que la méthodologie de synthèse développée pour la glycosidation du D-xylose peut être efficacement appliquée à la glycosidation et la transglycosidation de donneurs de glycoside de nature différente. Afin de mieux appréhender la synthèse d'APGs à partir de la biomasse lignocellulosique, nous avons étudié la transglycosidation de la cellulose, dans 10 éq. de décanol et 12 éq. de DMSO à 150 °C sous une pression de 1 bar. En 6 h se forment 19 % de D-glucose, 3 % de monoglucosides de décyle et des traces de HMF. Ce résultat semble indiquer que les acides organiques produits par caramélisation ne sont pas capables de catalyser l'hydrolyse de polysaccharides, et que l'ajout d'un catalyseur devrait être envisagé pour convertir la biomasse en APGs.

Nous allons maintenant appliquer la méthodologie de synthèse d'APGs dans le DMSO à d'autres accepteurs de glycoside.

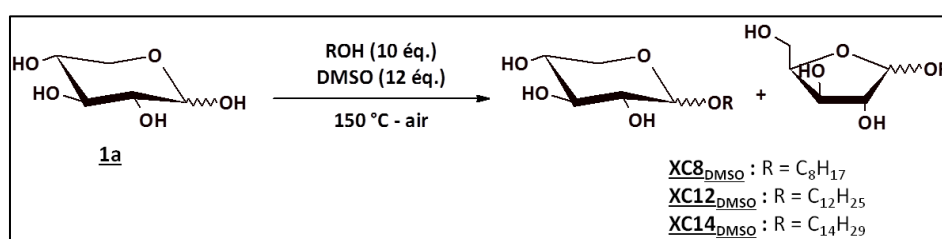
### III.2.2. Transposition des conditions réactionnelles à d'autres accepteurs de glycosyle

#### III.2.2.a. Glycosylation des alcools gras dans le diméthylsulfoxyde

Le premier chapitre de ce mémoire a révélé l'intérêt croissant des industriels pour les polyxylosides d'alkyle à chaîne grasse (de 8 à 18 atomes de carbone). La chaîne alkyle est responsable de la compatibilité des APGs avec les environnements non polaires, tandis que les groupements hydroxyles confèrent aux APGs une bonne solubilité dans l'eau. Modifier la longueur de la chaîne grasse permet de moduler les propriétés tensioactives des APXs. Cependant, plus le nombre d'atomes de carbone de l'alcool est grand, moins le sucre est soluble dans cet alcool et plus la réaction de glycosidation est difficile à mettre en œuvre. Nous avons donc tout intérêt à ce que le procédé décrit pour la production de

polyglycosides de décyle soit suffisamment flexible pour la production d'APGs de différentes longueurs de chaîne.

Des xylosides d'octyle, de dodécyle et de tétradécyle ont été produits par glycosidation, sans catalyseur, du D-xylose dans le DMSO (Tableau II.18). ARD développe actuellement des mélanges de xylosides et de glucosides d'alkyle à partir de D-xylose et de D-glucose et à partir de sirops de sucres issus du fractionnement du blé. Nous avons donc choisi de travailler avec 12 éq. plutôt qu'avec 6 éq. de DMSO, de manière à pouvoir transposer les conditions réactionnelles à la synthèse de polyglucosides d'alkyle ou de mélanges de polyglucosides et de polyxylosides d'alkyle. Le résultat de la glycosidation du D-xylose par le décanol dans ces conditions réactionnelles (Tableau II.9, Entrée 1) est rappelé à titre de comparaison dans l'entrée 2 du Tableau II.18.



Entr\u00e9e	Alcool	Produit	Temps (h)	Conversion (%)	Rendement (%)
1	octanol	$\text{XC8}_{\text{DMSO}}$	0,75	98	75
2	d\u00e9canol	$\text{XC10}_{\text{DMSO}}$	1	94	68
3	dod\u00e9canol	$\text{XC12}_{\text{DMSO}}$	0,5	96	73
4	t\u00e9trad\u00e9canol	$\text{XC14}_{\text{DMSO}}$	0,5	96	84

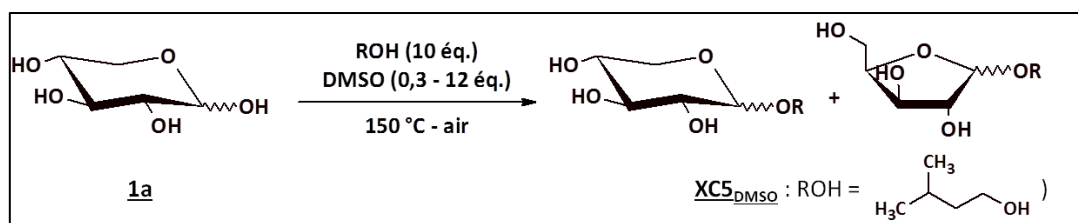
Conditions réactionnelles : D-xylose, alcool gras (10 \u00e9q.), DMSO (12 \u00e9q.), 150 \u00b0C, P atm

**Tableau II.18.** Synth\u00e8se de polyxylosides d'octyle ( $\text{XC8}_{\text{DMSO}}$ ), de d\u00e9cyle ( $\text{XC10}_{\text{DMSO}}$ ), de dod\u00e9cyle ( $\text{XC12}_{\text{DMSO}}$ ) et de t\u00e9trad\u00e9cyle ( $\text{XC14}_{\text{DMSO}}$ ) dans le DMSO

Ces conditions conduisent \u00e0 la formation des xylofuranosides et des xylopyranosides d'alkyle. Les taux de conversion et les rendements ne d\u00e9pendent pas du nombre d'atomes de carbone de la cha\u00eene alkyle (de 8 \u00e0 14). La m\u00e9thodologie peut donc \u00eatre g\u00e9n\u00e9ralisable \u00e0 une large gamme d'alcools gras.

### III.2.2.b. Glycosylation de l'alcool amylique dans le dim\u00e9thylsulfoxyde

Les amyl xylosides, d\u00e9velopp\u00e9s par ARD sous le nom d'Appyclean 6505, sont des agents hydrotropes. L'alcool isoamylique (3-methyl-butan-1-ol) est plus hydrophile que les alcools gras employ\u00e9s jusqu'\u00e0 pr\u00e9sent. Cette hydrophilie subodore une dissolution plus facile du D-xylose dans la phase alkyle, ce qui nous a encourag\u00e9 \u00e0 r\u00e9duire la quantit\u00e9 de DMSO utilis\u00e9e. Les rendements en D-xylosides d'isoamyle  $\text{XC5}_{\text{DMSO}}$  en fonction de la concentration en DMSO sont pr\u00e9sent\u00e9s dans le Tableau II.19.



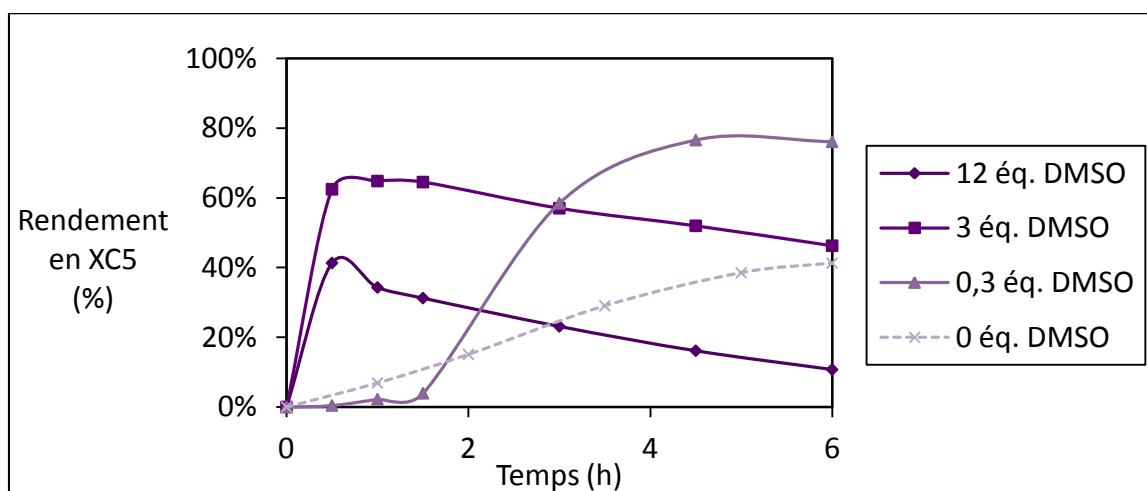
Entr\u00e9e	Concentration en DMSO (\u00e9q.)	Temps (h)	Conversion (%)	Rendement (%)
1	0	6	72	41
2	0,3	4,5	97	76
3	3	1	97	65
4	12	0,5	98	41

Conditions r\u00e9actionnelles : D-xylose, alcool amylique (10 \u00e9q.), DMSO (0,3 - 12 \u00e9q.), 150 \u00b0C, P atm

**Tableau II.19.** Synth\u00e8se de D-xylosides d'isoamyle dans le DMSO

La r\u00e9action sans DMSO ni catalyseur conduit \u00e0 une conversion incompl\u00e8te du sucre et \u00e0 un rendement de 41 % de xylosides d'isoamyle en 6 h (Tableau II.19, Entr\u00e9e 1), car une fraction du D-xylose n'est pas dissoute dans l'alcool isoamylique. Une tr\u00e8s faible quantit\u00e9 de DMSO (0,3 \u00e9q.) est suffisante pour une solubilisation compl\u00e8te et obtenir un rendement sup\u00e9rieur \u00e0 75 % en 4,5 h (Tableau II.19, Entr\u00e9e 2). Une p\u00e9riode d'induction d'1,5 h est observ\u00e9e, pendant laquelle 22 % du D-xylose sont convertis mais aucun XC5 n'est form\u00e9 (Figure II.26). Augmenter la concentration en DMSO permet d'\u00e9viter cette p\u00e9riode d'induction. Les temps de synth\u00e8se sont plus courts, mais les rendements sont plus faibles et les xylosides d'isoamyle se d\u00e9gradent rapidement (Tableau II.19, Entr\u00e9es 3 - 4).

Ces r\u00e9sultats montrent que la quantit\u00e9 de DMSO n\u00e9cessaire \u00e0 l'obtention d'un bon rendement peut \u00eatre significativement r\u00e9duite en fonction du caract\u00e8re lipophile de l'alcool.



Conditions r\u00e9actionnelles : D-xylose, alcool amylique (10 \u00e9q.), DMSO (0,3 - 12 \u00e9q.), 150 \u00b0C, P atm

**Figure II.26.** Cin\u00e9tique de formation des D-xylosides d'isoamyle ( $\text{XC5}_{\text{DMSO}}$ ) \u00e0 diff\u00e9rentes concentrations en DMSO

### III.3. Conclusion sur la réaction de glycosidation dans le diméthylsulfoxyde

Cette première étude a démontré que l'utilisation du DMSO comme co-solvant permet de réaliser la réaction de glycosidation à pression atmosphérique sans catalyseur ajouté. La méthodologie de synthèse développée présente l'avantage d'être applicable à la glycosidation de pentoses et d'hexoses, non protégés, par des alcools gras. Elle est également adaptée à la transglycosidation de nombreux donneurs de glycosyle et à la glycosylation d'alcools à chaîne carbonée saturée linéaire ou ramifiée. Cette méthodologie permet d'éviter la manutention d'un catalyseur acide corrosif et/ou toxique, limitant de cette manière les réactions secondaires de dégradation des APGs en milieu acide fort, et ne nécessite pas un équipement adapté aux réactions sous pression réduite. Le point faible de cette méthode réside dans l'utilisation d'excès d'alcool et de co-solvant.

Nous avons tenté d'isoler les mélanges de polyglycosides de décyle, après neutralisation de la solution alcoolique par ajout de soude, par distillation du DMSO et du décanol. Bien que la température d'ébullition du DMSO (190 °C sous 760 mm Hg) soit inférieure à celle du décanol (230 °C sous 760 mm Hg), la distillation du DMSO est fastidieuse et nécessite de chauffer la solution d'APGs au-delà de 150 °C sous pression réduite. Une partie des APG se dégrade alors sous l'effet de la température et nous ne parvenons pas à éliminer la totalité du DMSO et de l'alcool gras contenus dans le mélange d'APGs. Les rendements et les propriétés tensioactives en sont donc impactés.

Afin de mieux respecter les principes de la chimie verte et d'éviter la dégradation des APGs, nous avons cherché à optimiser notre procédé en utilisant des solvants pouvant être recyclés autrement que par distillation.

## IV. RECYCLAGE DES CO-SOLVANTS SOUFRES

Nous avons évalué la capacité d'autres co-solvants soufrés à promouvoir la réaction de glycosidation du D-xylose sans ajout de catalyseur (Tableau II.20).

Entrée	Co-solvant	Temps (h)	Rendement (%)	Produit
1	Diphénylsulfoxyde (DPSO)	0,5	69	<b>XC10<sub>DPSO</sub></b>
2	Ditolylsulfoxyde (DTSO)	0,5	66	<b>XC10<sub>DTSO</sub></b>
3	Diméthylsulfone (DMSO <sub>2</sub> )	9	47	<b>XC10<sub>DMSO<sub>2</sub></sub></b>
4	Tétraméthylène sulfone (Sulfolane)	0,25	83	<b>XC10<sub>S</sub></b>

Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.), co-solvant (12 éq.), 150 °C, P atm

Tableau II.20. Glycosidation non catalysée du D-xylose par le décanol avec divers co-solvants

La conversion du D-xylose est complète quel que soit le co-solvant employé. Lorsque la réaction est menée avec le diphénylsulfoxyde (DPSO) et le ditolylsulfoxyde (DTSO), la formation des D-xylosides de décyle est très rapide (Tableau II.20, Entrées 1 et 2) et les rendements sont similaires à celui obtenu, dans les mêmes conditions, avec le DMSO (Tableau II.9, Entrée 1). La stéréosélectivité de la réaction est cependant différente : les réactions dans le DMSO et dans le DPSO conduisent à un mélange riche en isomères pyranosides (81,7 % et 84,0 %, respectivement), tandis que la réaction dans le DTSO conduit à un mélange d'APX riche en isomères furanosides (65,0 %). Les xylopyranosides ne deviennent majoritaires qu'à partir d'une heure de réaction dans le DTSO (Figure II.27).

La réaction est nettement plus lente dans la diméthylsulfone (DMSO<sub>2</sub>) et le rendement maximum en D-xylosides de décyle est seulement de 47 % (Tableau II.20, Entrée 3).

Le sulfolane est le co-solvant qui permet d'obtenir le meilleur rendement en D-xylosides de décyle en un minimum de temps (Tableau II.20, Entrée 4).

Le DPSO, le DTSO et la DMSO<sub>2</sub> sont des composés solides et quasiment insolubles dans le décanol à température ambiante. Le sulfolane est un composé liquide très peu miscible avec le décanol à température ambiante. Pourtant, ils forment avec le décanol et le D-xylose un milieu homogène à la température utilisée. Nous avons mis à profit cette propriété afin de séparer le co-solvant de la solution alcoolique et des APGs en fin de réaction.

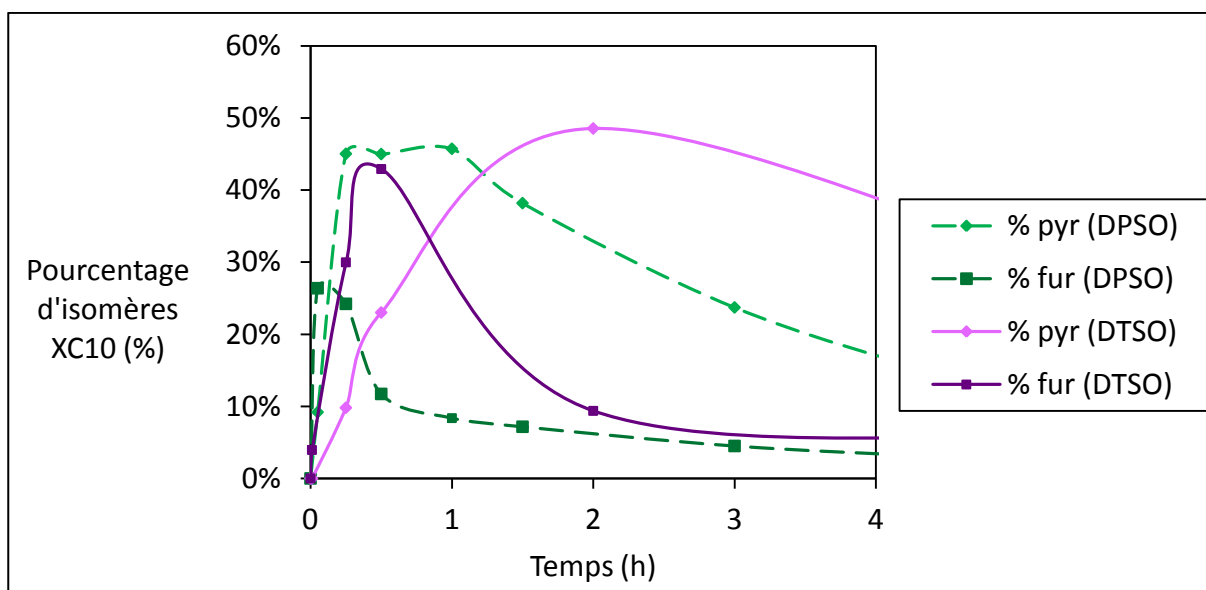


Figure II.27. Evolution du pourcentage d'isomères furanosides et pyranosides pendant la synthèse de xylosides de décyle dans le DPSO et le DTSO

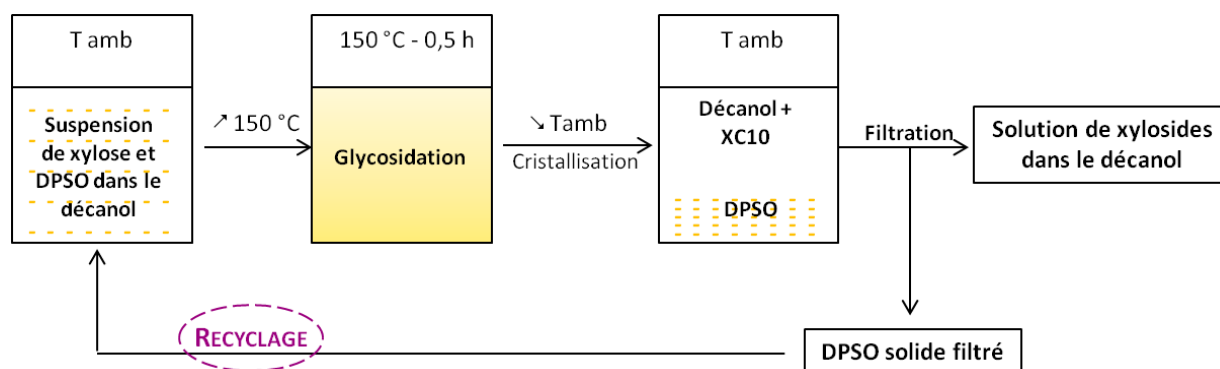
#### IV.1. Recyclage du co-solvant par filtration

Le procédé a été développé avec le diphénylsulfoxyde et la diméthylsulfone.



### IV.1.1. Recyclage du diphénylsulfoxyde dans des réactions de glycosidation du D-xylose successives

L'étude a consisté à faire réagir le D-xylose avec le décanol et le DPSO à 150 °C pendant 30 minutes. Le DPSO précipite ensuite dans le milieu réactionnel à température ambiante puis est séparé du mélange décanol-xylosides de décyle par filtration sous pression réduite. Le DPSO est recyclé sans étape de purification préalable (Figure II.28). Quatre réactions de glycosidation successives ont ainsi été réalisées. La quantité de xylosides de décyle contenue dans le co-solvant après filtration a été évaluée par CPG. L'avancement des réactions a été suivi en dosant par CPG les D-xylosides de décyle contenus dans le filtrat après récupération du co-solvant.

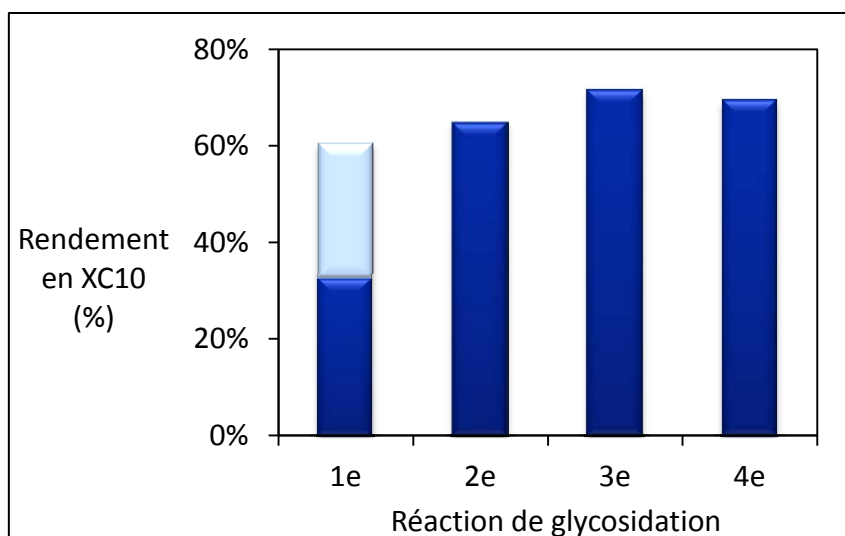


Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.), DPSO (12 éq.), 150 °C, P atm, 30 min

Figure II.28. Procédé de recyclage du diphénylsulfoxyde

L'histogramme représenté en Figure II.29 montre un rendement de seulement 33 % pour la première réaction de glycosidation, alors que les trois réactions suivantes conduisent à un rendement supérieur (69 % ± 3 %). Nous expliquons cette évolution par une saturation du DPSO recristallisé. Dans la première réaction, le DPSO est pur. En précipitant dans le milieu réactionnel, il se sature en décanol et en xylosides de décyle. Il forme alors un solide cristallin compact dont il est difficile d'extraire la solution décanolique de xylosides de décyle. Malgré un temps de décantation / filtration assez long, le solide reste saturé en décanol (12,3 %) et en xylosides de décyle (2,6 %), d'où un rendement apparent faible. Pour les trois réactions de glycosidation suivantes, le DPSO recyclé est déjà saturé, ce qui explique que les rendements se maintiennent autour de 69 %. Une partie du DPSO reste également solubilisée dans le décanol. En moyenne, le filtrat contient 7,0 % ± 0,3 % de DPSO.

Le DPSO peut donc être séparé du milieu de glycosidation par filtration et recyclé en maintenant des rendements en D-xylosides de décyle supérieurs à 65 %. Bien que les temps de synthèse soient très courts (30 min), les étapes de cristallisation et de filtration du co-solvant sont longues et des xylosides de décyle restent piégés dans le co-solvant. Nous nous sommes alors intéressés à un procédé similaire utilisant la diméthylsulfone.



Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.), DPSO (12 éq.), 150 °C, P atm, 30 min

**Figure II.29.** Rendement en D-xylosides de décyle ( $XC10_{DPSO}$ ) dans le solide (■) et dans les filtrats (■)

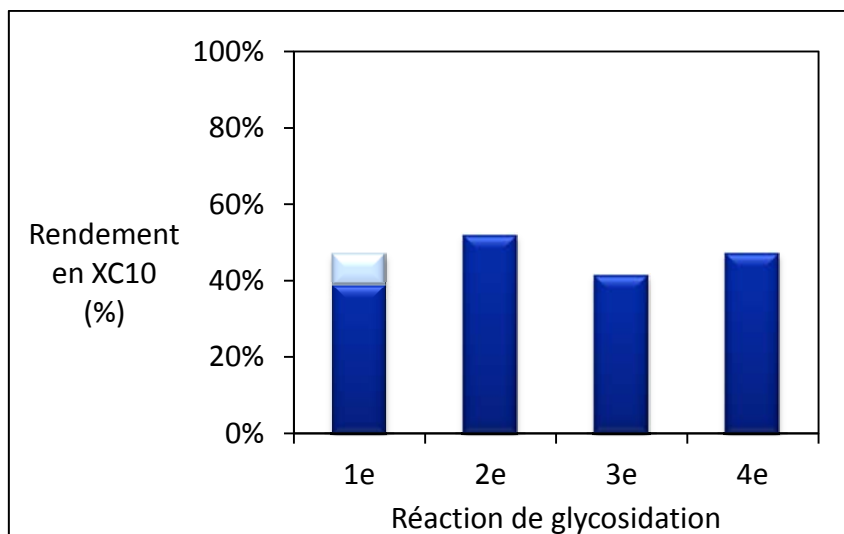
#### IV.1.2. Recyclage de la diméthylsulfone dans des réactions de glycosidation du D-xylose successives

L'étude a consisté à faire réagir le D-xylose avec le décanol et le  $DMSO_2$  à 150 °C pendant 6 heures. La  $DMSO_2$  précipite ensuite dans le milieu réactionnel à température ambiante puis est séparée du mélange décanol-xylosides de décyle par filtration sous pression réduite. La  $DMSO_2$  est recyclée sans étape de purification préalable. Quatre réactions de glycosidation successives ont ainsi été réalisées. La quantité de xylosides de décyle contenue dans le co-solvant après filtration a été évaluée par CPG. L'avancement des réactions a été suivi en dosant par CPG les D-xylosides de décyle contenus dans le filtrat après récupération du co-solvant.

L'histogramme représenté en Figure II.30 montre les rendements en D-xylosides de décyle pour les quatre réactions de glycosidation consécutives. Contrairement au DPSO, la  $DMSO_2$  précipite sous forme d'un solide poudreux. Après filtration, elle est saturée en décanol (11,1 %) et en xylosides de décyle (1,7 %), d'où un rendement apparent de 39 %. Le recyclage de la  $DMSO_2$  saturée explique que les rendements se maintiennent autour de 45 %.

Le filtrat, après séparation du co-solvant, ne contient que  $0,15 \% \pm 0,02 \%$  de  $DMSO_2$  solubilisée. Ce résultat montre clairement que la  $DMSO_2$  est moins soluble dans le décanol que le DPSO, ce qui peut expliquer la cinétique plus lente. De plus, le chromatogramme du 4<sup>e</sup> filtrat révèle la présence de nombreux pics dans la zone d'élution des disaccharides et diglycosides. La  $DMSO_2$  solvate probablement très bien les molécules de D-xylose et de D-xylosides de décyle, et plus difficilement les molécules de décanol, créant ainsi un milieu favorable à l'oligomérisation entre les monosaccharides et les xylosides de décyle. La

formation de dixylosides de décyle est donc favorisée lorsque la réaction est réalisée dans la  $\text{DMSO}_2$ , justifiant des rendements en monoxylosides de décyle inférieurs à 60 %.



Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.),  $\text{DMSO}_2$  (12 éq.), 150 °C, P atm, 6h

**Figure II.30.** Rendement en D-xylosides de décyle ( $\text{XC10}_{\text{DMSO}_2}$ ) dans le solide (■) et dans les filtrats (■)

Bien que l'étape de filtration du co-solvant soit plus facile et que la proportion de xylosides de décyle piégés soit nettement plus faible, le temps de cristallisation est inchangé, les temps de synthèse sont nettement plus longs (6 h) et les rendements en monoxylosides de décyle sont inférieurs.

Il semble difficile de trouver un compromis entre une synthèse de monoxylosides de décyle rapide et sélective, et un recyclage par filtration du co-solvant cristallisé sans perte de produits. Nous nous sommes donc orientés vers l'utilisation d'un co-solvant impliquant une autre technique de séparation.

## IV.2. Recyclage du co-solvant par séparation liquide-liquide

### IV.2.1. Rappels bibliographiques : propriétés et utilisation du sulfolane en glycochimie

Le sulfolane est stable à des températures supérieures à 200 °C et en présence d'acides forts. Il est totalement miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques polaires ou aromatiques. Son point de fusion, de 28,4 °C à pression atmosphérique, est abaissé par ajout de petites quantités d'eau. A titre d'exemple, le sulfolane contenant 3 % d'eau (v/v) possède un point de fusion de 10 °C<sup>98</sup>.

Le sulfolane présente une toxicité orale plus élevée que le DMSO, ou que d'autres solvants communément rencontrés en chimie organique (diméthylacétamide, diméthylformamide ...). Par contre, son taux de pénétration dans la peau est nettement inférieur, ce qui le rend

très attractif en vue de développer un protocole de synthèse plus sécuritaire pour l'expérimentateur<sup>98</sup>.

Pour la conversion du fructose en HMF dans un solvant, catalysée par l'acide bromhydrique, Caes et Raines<sup>99</sup> ont préféré le sulfolane au DMSO, à cause de l'instabilité de ce dernier à une température supérieure à 150 °C et en milieu acide<sup>100</sup>. Des rendements en HMF supérieurs à 90 % en seulement 1 à 2 h ont été ainsi obtenus. La société Du Pont de Nemours<sup>101</sup> a fait breveter, en 2013, la production de furfural par hydrolyse acide des hémicelluloses puis déshydratation des sucres en présence d'un solvant organique miscible à l'eau, tel que le sulfolane, le polyéthylène glycol, le glycérol ; avec le sulfolane, le rendement est supérieur à 70 %.

To Hoai *et al.*<sup>102</sup> ont décrit, dans le sulfolane sous irradiation micro-ondes, la transformation non catalysée de l' $\alpha$ -D-mannopyranoside de méthyle **1** en isomères furanose et pyranose **3** et **4** du D-mannose et du 1,6-anhydro- $\beta$ -D-mannose **5** et **6** (Figure II.31).

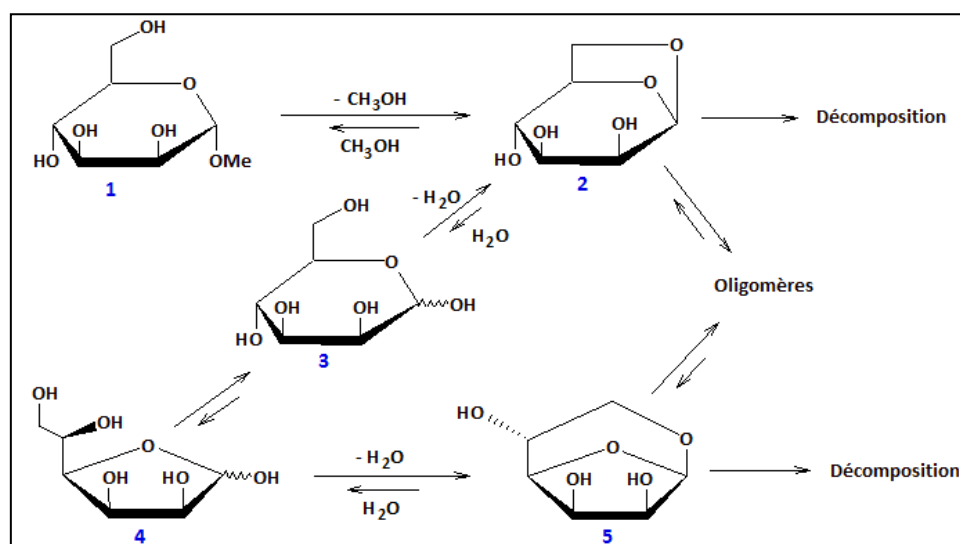


Figure II.31. Mécanisme possible de conversion du  $\alpha$ -D-mannopyranoside de méthyle dans le sulfolane<sup>102</sup>

Le sulfolane est également un bon solvant pour la décomposition thermique de la cellulose en produits de faible poids moléculaire<sup>103</sup>, tels que le levoglucosane, le HMF et le furfural.

Le sulfolane est donc un bon solvant pour les monosaccharides et les polysaccharides et peut être utilisé comme solvant de remplacement dans les réactions employant le DMSO. Il est donc adapté à notre étude.

#### IV.2.2. Recyclage du sulfolane dans des réactions de glycosidation du D-xylose consécutives

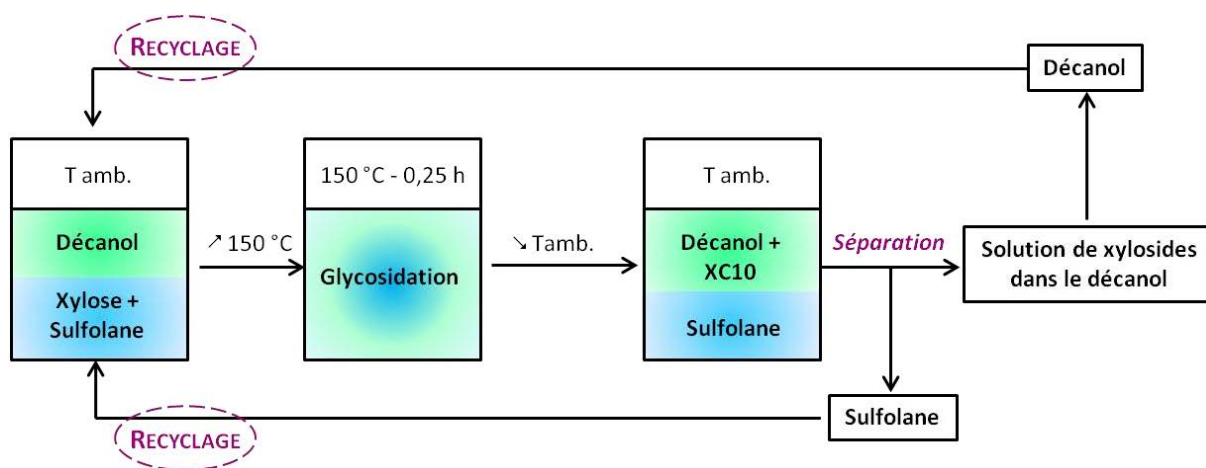
Nous avons mis à profit les propriétés du sulfolane en développant un procédé de synthèse d'APXs en deux étapes :

- ↪ 1<sup>e</sup> étape : réaction de glycosidation en milieu homogène à 150 °C
- ↪ 2<sup>e</sup> étape : séparation du sulfolane et de la solution alcoolique d'APXs par séparation liquide-liquide à température ambiante

Au niveau de la deuxième étape, la récupération du sulfolane par séparation liquide-liquide a pu être réalisée sans cristallisation du co-solvant, car celui-ci contient l'eau produite par la réaction de glycosidation (MS = 98,7 %).

La réaction a consisté à faire réagir le D-xylose avec le décanol et le sulfolane à 150 °C pendant 15 min. La miscibilité du sulfolane et du décanol décroît au fur et à mesure que le milieu réactionnel revient à température ambiante, d'où la formation de deux phases. La phase inférieure est composée majoritairement de sulfolane (88 %). L'alcool gras (73 %) et les xylosides de décyle (10 %) constituent majoritairement la phase supérieure.

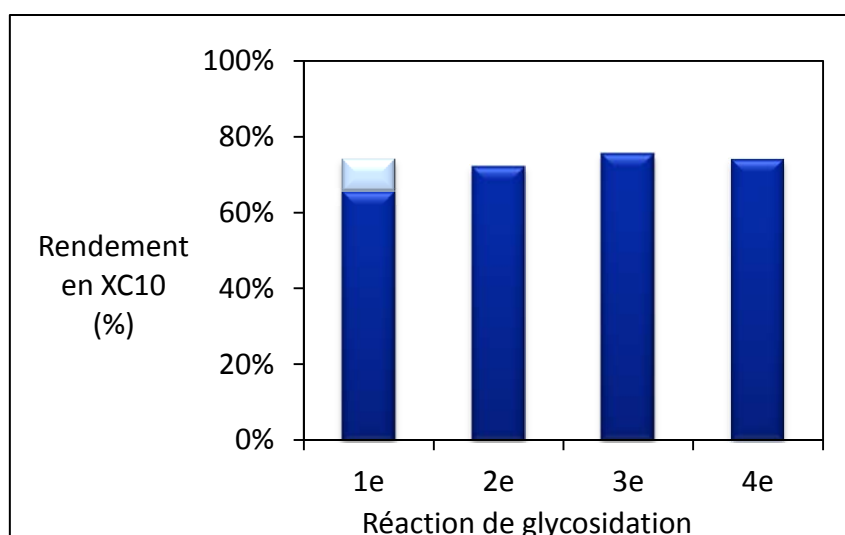
Le sulfolane est recyclé sans étape de purification préalable selon le procédé décrit en Figure II.32. Quatre réactions de glycosidation consécutives ont ainsi été réalisées. La pureté du co-solvant après séparation liquide-liquide a été évaluée par CPG. L'avancement des réactions a été suivi en dosant par CPG les D-xylosides de décyle contenus dans l'alcool gras après élimination du co-solvant.



Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.), sulfolane (12 éq.), 150 °C, P atm, 15 min

Figure II.32. Procédé de recyclage du sulfolane

L'histogramme représenté en Figure II.33 montre un rendement en D-xylosides de décyle de 65,4 % pour la première réaction de glycosidation, alors que les trois réactions suivantes conduisent à un rendement supérieur à 70 %. Nous expliquons cette évolution par les xylosides de décyle solubilisés dans le sulfolane lors de la séparation liquide-liquide. En effet, la phase inférieure contient en moyenne 91,2 % de sulfolane, 6,3 % de décanol et 2,5 % de D-xylosides de décyle, d'où un rendement apparent inférieur à 70 %. Dans les trois réactions suivantes, le sulfolane recyclé est saturé en décanol et en xylosides de décyle, c'est pourquoi les rendements se maintiennent autour de 73 %.



Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.), sulfolane (12 éq.), 150 °C, P atm, 15 min

**Figure II.33.** Rendement en monoxylosides de décyle (XC10<sub>s</sub>) dans la phase inférieure (■) et dans les phases supérieures (■)

## IV.2.3. Influence des paramètres réactionnels

### IV.2.3.a. Influence de la concentration en décanol et en sulfolane

L'efficacité et la simplicité du procédé de recyclage du sulfolane décrit ci-dessus nous a incité à optimiser les conditions réactionnelles (Tableau II.21). Diminuer la concentration en sulfolane de 12 à 3 éq. impacte peu le rendement en monoxylosides de décyle et le temps de réaction car le D-xylose est facilement soluble dans ce co-solvant. Diminuer le rapport molaire décanol/xylose favorise la formation de produits de DP supérieur à 1<sup>53</sup>, entraînant une diminution du rendement en monoxylosides de décyle. Les conditions réactionnelles optimales pour la formation de monoxylosides de décyle sont donc une réaction du D-xylose avec 10 éq. de décanol et 6 éq. de sulfolane à 150 °C pendant 30 minutes.

		Rendement en xylosides de décyle (%)			
		[temps (min)]			
Sulfolane (éq.)		12	9	6	3
Décanol	10	83 % [15]	82 % [15]	89 % [30]	78 % [30]
(éq.)	6	75 % [15]	74 % [15]	74 % [10]	69 % [30]

Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (6 ou 10 éq.), sulfolane (3 - 12 éq.), 150 °C, P atm

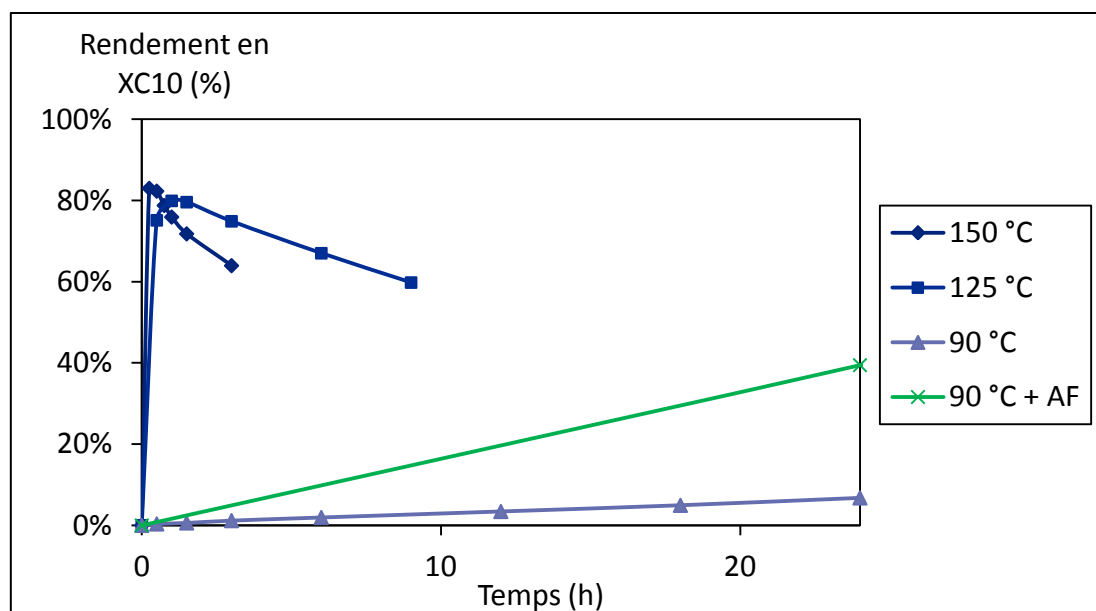
**Tableau II.21.** Influence de la concentration en sulfolane et en décanol sur la formation des monoxylosides de décyle (XC10<sub>s</sub>)

### IV.2.3.b. Influence de la température

L'impact de la température sur la synthèse de monoxylosides de décyle a été évalué dans les conditions optimales décrites ci-dessus (Figure II.34). Un rendement supérieur à 80 % de monoxylosides de décyle est obtenu en 15 min à 150 °C ou 1 h à 125 °C. Si la réaction est prolongée, le rendement chute rapidement à cause de la dégradation thermique et de l'oligomérisation des DP<sub>1</sub>. Les effets d'une diminution de température sur la cinétique de glycosidation dans le sulfolane et dans le DMSO (Figure II.9) sont similaires. A 90 °C, aucune période d'induction n'est observée mais la formation des xylosides de décyle est extrêmement lente, un rendement de seulement 7 % étant atteint en 24 h.

### IV.2.3.c. Influence d'un catalyseur

Le rôle catalytique de l'acide formique sur la réaction de glycosidation du D-xylose dans le sulfolane a été confirmé : en sa présence, le rendement en 24 h a été multiplié par 6.



Conditions réactionnelles : D-xylose, décanol (10 éq.), sulfolane (6 éq.), acide formique (0 ou 0,1 éq.), 150 °C, P atm

Figure II.34. Effet de la température et de la présence d'acide formique sur la réaction de glycosidation du D-xylose dans le sulfolane

### IV.2.3.d. Influence de la nature du donneur de glycoside

#### \* Glycosidation du L-arabinose dans le sulfolane

La glycosidation du L-arabinose **1b** par 10 éq. de décanol, à 150 °C, en présence de 12 éq. de sulfolane, conduit à un rendement en arabinosides de décyle de 78 % en 15 min. L'analyse par CPG des deux phases obtenues après décantation du milieu réactionnel, révèle une composition en décanol, sulfolane, pentose et monoglycosides de décyle comparable à celle décrite pour la glycosidation du D-xylose (Tableau II.23). En transposant les conditions

réactionnelles optimales de glycosidation du D-xylose au L-arabinose (décanol, 10 éq. ; sulfolane, 6 éq.), un rendement de 77 % est obtenu en 10 min.

#### \* Glycosidation du D-glucose dans le sulfolane

La glycosidation du D-glucose **1c** par 10 éq. de décanol, à 150 °C, en présence de 12 éq. de sulfolane, conduit à un rendement en glucosides de décyle de 62 % en 15 min (Tableau II.22, entrée 1). La composition des phases supérieure et inférieure des réactions de glycosidation des D-glucose, D-xylose et L-arabinose sont similaires (Tableau II.23). En transposant les conditions réactionnelles optimales de glycosidation du D-xylose au D-glucose, un rendement de 30 % est obtenu en 15 min.

Entrée	Sucre	Temps (min)	Rendement (%)
1	Glucose anhydre	15	62
2	Glucose monohydrate	30	38
3	“Sirop de glucose”	30	33

Conditions réactionnelles : sucre, décanol (10 éq.), sulfolane (12 éq.), eau (0 ou 0,428 éq.), 150 °C, P atm

**Tableau II.22.** Synthèse de monoglucosides de décyle (GC10<sub>s</sub>) dans le sulfolane

	XC10 <sub>s</sub>		AC10 <sub>s</sub>		GC10 <sub>s</sub>	
	PS	PI	PS	PI	PS	PI
% décanol	73,1	4,8	74,8	7,3	77,2	3,3
% sulfolane	6,4	56,9	6,8	55,8	4,3	57,5
% DP <sub>1</sub>	11,0	1,6	11,3	2,7	8,5	1,0

Conditions réactionnelles : sucre, décanol (10 éq.), sulfolane (12 éq.), 150 °C, P atm, 15 min

**Tableau II.23.** Compositions des phases supérieures (PS) et inférieures (PI) en pourcentage massique déterminés par CPG

#### IV.2.3.e. Influence du taux d'humidité

La faisabilité de la réaction de glycosidation dans le sulfolane a été prouvée sur les sucres anhydres. A l'échelle industrielle, les APGlu sont fréquemment synthétisés à partir de sirops de glucose produits par fractionnement du végétal. L'équilibre de la réaction de glycosidation étant déplacé par élimination de l'eau produite, une pré-distillation de l'eau contenue dans le sirop est souvent requise. Les travaux de McCurry *et al.*<sup>104</sup> sur la glycosidation du glucose monohydrate, évoqués dans le premier chapitre de ce mémoire (II.2.2), ont montré qu'une distillation contrôlée de l'eau améliore la conversion du sucre en glucoside d'alkyle. Nous allons maintenant déterminer s'il est possible de conduire la réaction sur un sucre hydraté. Pour cela, les synthèses ont été réalisées sur le glucose monohydrate d'une part, et le glucose **1c** contenant 0,3 éq. massiques d'eau d'autre part, de



manière à modéliser un sirop de glucose à 70 % de matière sèche (Tableau II.22, Entrées 2 et 3). La synthèse n'a pas été aussi facile à mettre en œuvre car ces substrats s'agglomèrent au lieu de se solubiliser dans le milieu, formant un caramel insoluble dans le sulfolane, favorisant l'oligomérisation du glucose et limitant la formation des glucosides de décyle. Nous pensons que, pour travailler sur des sirops de sucre, il faudrait intégrer dans notre procédé une première étape de distillation de l'eau contenue dans un mélange sirop de sucre - sulfolane, sous pression réduite et à température modérée (90 °C) de manière à limiter la dégradation thermique du sucre. L'alcool gras serait ensuite introduit à 90 °C et à pression atmosphérique, éventuellement dilué avec du sulfolane, et la réaction de glycosidation serait menée à 150 °C pendant 15 minutes.

#### IV.2.3.f. Influence de la longueur de chaîne alkyle

Comme nous l'avons décrit dans le premier chapitre (II.4), les polyglucosides en C<sub>12/14</sub>, appréciés pour leur capacité moussante et leur CMC basse, ont de nombreuses applications dans les domaines de la cosmétique et de la détergence. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier la réaction du glucose avec 3 éq. d'un mélange industriel de décanol/dodécanol/tétradécanol/hexadécanol (coupe « coco », proportions massiques : 0,9/68,6/23,4/6,0) en présence de sulfolane. L'avancement de la réaction est évalué en suivant la disparition du glucose par CPG. Après 15 min à 150 °C, 98 % du glucose ont été consommés. La formation de deux phases, à température ambiante, prouve qu'augmenter la longueur de la chaîne alkyle n'est pas un problème dans notre procédé. Le rendement en glucosides de décyle/dodécyle/tétradécyle (GC12/14<sub>s</sub>), calculé d'après une estimation de la masse molaire moyenne de la coupe d'alcool gras égale à 200,2 g.mol<sup>-1</sup>, est de 31,5 %, ce qui est nettement inférieur au rendement de synthèse de glucosides de décyle. Cette différence s'explique probablement par l'oligomérisation de la tête sucre, qui s'opère plus facilement lorsque le rapport alcool/sucre est faible<sup>53</sup>, comme c'est le cas ici.

#### IV.2.4. Conclusion sur l'utilisation du sulfolane comme co-solvant pour la synthèse de polyglycosides d'alkyle

Le remplacement du DMSO par le sulfolane dans la méthodologie de synthèse d'APGs sans catalyseur n'a pas posé de difficulté. L'utilisation du sulfolane permet, d'une part, d'obtenir de bons rendements en DP<sub>1</sub> en un temps de réaction remarquablement court, et à partir de nombreux accepteurs ou donneurs de glycosyle. D'autre part, le recyclage du sulfolane est simple et rapide, et n'induit ni une perte de rendement, ni une dégradation des APGs.

## V. CONCLUSION

Ce travail est une étude originale sur la glycosidation de Fischer non catalysée. La flexibilité de la méthode de synthèse sans catalyseur, basée sur l'utilisation d'un co-solvant

soufré recyclable avec une activation par formation *in situ* d'acides organiques, a été démontrée. Une large gamme d'APGs a pu être préparée en faisant varier la nature du sucre et la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'alcool. Les similitudes entre la cinétique et la stéréosélectivité de la réaction de glycosidation dans les solvants soufrés et celles d'une glycosidation acido-catalysée classique, ont été mises en évidence.

Une stratégie de synthèse d'APGs, transposable à l'échelle industrielle, a été mise en place dans le respect des règles de la chimie verte, par optimisation des temps de synthèse, de la nature du solvant et des rapports molaires sucre/alcool gras et sucre/co-solvant. Le caractère innovant et "vert" de ce procédé réside dans l'utilisation du sulfolane, solvant aisément recyclable, capable de promouvoir la formation de monoglycosides d'alkyle en des temps de synthèse particulièrement remarquables. L'inutilité d'ajouter un catalyseur acide limite la dégradation des APGs en sous-produits indésirables, réduit les risques encourus par l'expérimentateur lors de la manutention d'un composé toxique et/ou corrosif et réduit le coût du procédé lié à l'investissement dans un équipement résistant à la corrosion.

La transformation des agro-ressources en molécules plateformes requiert souvent une étape préalable de fractionnement du végétal en sirops de sucres, qui doivent être purifiés et concentrés par distillation de l'eau sous pression réduite. Les différences de composition des matières premières en constituants pariétaux restreignent généralement l'application des procédés à un type de substrat. Ainsi, définir un procédé de conversion directe de la biomasse lignocellulosique, sans étape de fractionnement ou de prétraitement chimique, et applicable à tout type de substrat végétal, constitue une démarche originale et intéressante. Cette démarche et les résultats auxquels elle nous a conduits seront exposés dans le troisième chapitre de ce mémoire.

## PARTIE EXPERIMENTALE

**I. PRODUITS ET REACTIFS COMMERCIAUX**

Tous les réactifs sont des produits commerciaux utilisés comme reçus. La pyridine est distillée sur hydrure de calcium.

Nom	Pureté	Fournisseur
D-xylose	99+ %	Danisco
L-arabinose	99+ %	Acros
D-glucose	99+ %	Sigma
$\beta$ -D-xylopyranoside de méthyle	99 %	Sigma Aldrich
$\beta$ -L-arabinopyranoside de méthyle	98+ %	Alfa Aesar
$\alpha$ -D-glucopyranoside de méthyle	98+ %	Alfa Aesar
Cellobiose	98 %	Acros
Maltose monohydrate	98 %	Sigma Aldrich
Cellulose	99+ %	Sigma Aldrich
Octanol	98 %	Fisher
Décanol	99 %	Fisher
Dodécanol	99 %	Sasol
Tétradécanol	95 %	Ecogreen
Alcool isoamylique*	98 %	Acros
Radianol 1726**	99 %	Oléon
Diphénylsulfoxyde (DPSO)	97+ %	Acros
Diméthylsulfone (DMSO <sub>2</sub> )	98 %	Sigma Aldrich
Tétraméthylène sulfone (Sulfolane)	99+ %	Sigma Aldrich
Ditolylsulfoxyde (DTSO)	97 %	Sigma Aldrich
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	99+ %	VWR
Furfural	99 %	Acros
5-Hydroxyméthylfurfural (HMF)	98 + %	Alfa Aesar

\* Alcool 3-méthyl-1-butanol

\*\* Coupe industrielle d'alcools gras décanol / dodécanol / tétradécanol / hexadécanol dont les proportions massiques sont 0,9/68,6/23,4/6,0.

Tableau II.28. Réactifs et produits utilisés au cours de l'étude

## II. MATERIEL INSTRUMENTAL ET METHODES D'ANALYSE

### II.1. Techniques de caractérisation

#### II.1.1. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC 250 ( $^1\text{H}$  250 MHz,  $^{13}\text{C}$  62,9 MHz). Les solvants utilisés sont le chloroforme- $\text{d}_1$ , le méthanol- $\text{d}_4$ , la pyridine- $\text{d}_5$  et le diméthylsulfoxyde- $\text{d}_6$ . Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en partie par million (ppm). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (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.

#### II.1.2. Dosage de la teneur en eau

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

#### II.1.3. Détermination du pH

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 en fonction de 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).

### II.2. Méthodes chromatographiques

#### II.2.1. Chromatographie en Phase Gazeuse

##### \* *Appareillage*

Au sein du laboratoire d'ARD, l'analyse chromatographique en phase gazeuse des produits et des milieux réactionnels est réalisée sur un chromatographe Varian Bruker 450, muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

- Colonne capillaire CP-sil 13 CB (L = 25 m,  $\varnothing$  = 0,32 mm, e = 1,2  $\mu\text{m}$ ) ;  
nature de la phase : faiblement polaire
- Gaz vecteur : hélium ; débit : 1,7 mL/min
- Température injecteur : 300 °C
- Température détecteur : 300 °C

Les deux études (glycosidation acido-catalysée de Fischer et glycosidation non catalysée en présence de co-solvant), ont été réalisées en suivant la disparition des sucres et l'apparition des APG en fonction du temps. Un échantillon du brut réactionnel est prélevé à des temps différents d'avancement de la synthèse, est silylé puis est analysé par CPG.

#### × **Dérivatisation des échantillons : la silylation**

L'injection des produits en CPG nécessite une étape préalable de persilylation, afin de rendre les produits plus volatiles. En effet, les sucres cristallisés sont extrêmement stabilisés dans les phases solides et liquides par un réseau de liaisons hydrogène, puisque chaque hydroxyle peut être éventuellement donneur ou accepteur. La destruction totale du réseau n'est pas possible à des températures inférieures à celle où s'amorce la décomposition de la molécule. Les sucres sont indistillables. La substitution de tous les hydrogènes acides par le groupement  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  supprime toute possibilité de liaison hydrogène. L'accumulation de groupements méthyles à la périphérie donne à la molécule la forme approximative d'une boule limitée par 45 atomes d'hydrogène neutres (dans le cas du glucose), de cohésion minimale. Bien que considérablement alourdie, la molécule devient volatile. On peut ainsi séparer rapidement les dérivés persilylés par chromatographie gazeuse.

La réaction impliquée est la suivante :



Cette réaction est complète après 5 minutes à température ambiante.

#### × **Réactifs**

- Pyridine anhydre (99 %, Acros)
- HMDS : 1,1,1,3,3,3-Hexaméthylidisilazane (98 %, Acros)
- TMSCl : Chlorotétraméthylsilane (98 %, Aldrich)
- Laurate de méthyle : Ester méthylique d'acide laurique (96 %, Acros)
- D-mannitol (pureté analytique, Acros)
- 1-Docosanol (98 %, Aldrich)

#### × **Préparation des échantillons**

L'échantillon (précisément entre 0,5 et 1,0 g) et les étalons internes sont introduits dans un flacon de 30 mL. 7 mL de pyridine anhydre sont additionnés. Après solubilisation, 4 mL de HMDS puis 3 mL de TMSCl sont additionnés. La réaction de silylation est laissée sous agitation pendant 10 minutes environ. Le mélange est injecté tel quel, éventuellement après une étape de filtration des sels de pyridinium sur un filtre en nylon (0,2  $\mu\text{m}$ ).

### II.2.1.a. Suivi de l'avancement de la réaction de glycosidation

Les dosages sont réalisés selon une procédure interne d'ARD, et nous avons seulement adapté les proportions massiques du produit et des étalons.

#### Dosage des alcools gras et des sulfones :

*étalon interne* : Ester méthylique de l'acide laurique

#### Dosage des sucres résiduels, des monoglycosides de méthyle et d'isoamyle :

*étalon interne* : D-mannitol

#### Dosage des monoglycosides d'alkyle de C8 à C14, des disaccharides et des sulfoxydes :

*étalon interne* : Docosanol

#### Programme de température :

150 °C – 270 °C : 2 °C/min

270 °C – 300 °C : 25 °C/min

300 °C : 10 min

Les temps de rétention  $t_R$  des composés silylés sont rassemblés dans le tableau suivant, les composés sont classés par étalon interne :

	Composé	$t_R$ (min)
<b>Alcools gras</b>	ROH C8	3,75
	ROH C10	6,89
	ROH C12	12,46
	ROH C14	19,96
<b>Sulfones</b>	Diméthylsulflone	2,48
	Sulfolane	6,61
<b>Furanes</b>	HMF	6,58
	Furfural	17,44
<b>EI</b>	<i>Laurate de méthyle</i>	12,06
<b>Sucres</b>	L-Arabinose	14,22-16,87
	D-Xylose	18,36-20,52
	D-Glucose	26,09-29,86
<b>DP1</b>	$\beta$ -pyrano-L-AC1	12,05
	$\beta$ -pyrano -D-XC1	16,89
	$\alpha$ -pyrano -D-GC1	26,32

	Composé	t <sub>R</sub> (min)
<b>DP1</b>	α-furano-D-X5	21,95
	β-furano-D-X5	22,19
	α-pyrano-D-X5	25,14
	β-pyrano-D-X5	28,38
<b>EI</b>	<i>D-Mannitol</i>	26,66
<b>DP1</b>	α-furano-D-X8	34,63
	β-furano-D-X8	35,00
	α-pyrano-D-X8	38,06
	β-pyrano-D-X8	41,40
	α-furano-L-A10	41,85
	β-pyrano-L-A10	42,44
	α-pyrano-L-A10	43,35
	β-furano-L-A10	43,68
	α-furano-D-X10	42,45
	β-furano-D-X10	42,85
	α-pyrano-D-X10	45,97
	β-pyrano-D-X10	49,06
	α-furano-D-X12	49,32
	β-furano-D-X12	49,76
	α-pyrano-D-X12	52,89
	β-pyrano-D-X12	55,70
	furano-D-G10	49,65
	α-pyrano-D-G10	51,61
	β-pyrano-D-G10	54,23
	α-furano-D-X14	56,16
β-furano-D-X14	56,59	
α-pyrano-D-X14	59,74	
β-pyrano-D-X14	62,23	
<b>Sulfoxydes</b>	Diphénylsulfoxyde	31,83
	Ditolylsulfoxyde	42,03
<b>Disaccharides</b>	Cellobiose	57,95 et 61,06
	Maltose	59,11
<b>EI</b>	<i>Docosanol</i>	52,41

Tableau II.29. Temps de rétention des composés silylés analysés par CPG

Les monoglycosides de méthyle, les monoxylosides d'isoamyle, les disaccharides, les sulfones et les sulfoxydes ne sont pas étalonnés dans la procédure d'ARD décrite ci-dessus. Les quantités de ces composés contenues dans l'échantillon à analyser, ont été déterminées selon les équations suivantes :

Composé	Équation
Sulfones	$m_{\text{Sulfone}} = \frac{m_{\text{Laurate de méthyle}} \times \text{Aire}_{\text{Sulfone}}}{\text{Aire}_{\text{Laurate de méthyle}}}$
Monoglycosides de méthyle et d'isoamyle	$m_{\text{Glycoside}} = \frac{m_{\text{Mannitol}} \times \text{Aire}_{\text{Glycoside}}}{\text{Aire}_{\text{Mannitol}}}$
Disaccharides	$m_{\text{Disaccharide}} = \frac{m_{\text{Docosanol}} \times \text{Aire}_{\text{Disaccharide}}}{\text{Aire}_{\text{Docosanol}}}$
Sulfoxydes	$m_{\text{Sulfoxyde}} = \frac{m_{\text{Docosanol}} \times \text{Aire}_{\text{Sulfoxyde}}}{\text{Aire}_{\text{Docosanol}}}$

**Tableau II.30.** Équations pour la quantification des composés non étalonnés dans la procédure CPG

### II.2.1.b. Dosage des acides organiques par CPG

Le dosage des acides organiques par CPG a fait l'objet d'un développement de procédure sur le chromatographe Agilent 7890 A, muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Les caractéristiques du chromatographe sont les mêmes que celles décrites précédemment pour le chromatographe Varian Bruker GC450. L'injection des produits nécessite également l'étape préalable de silylation.

Le choix de l'étalon interne a été difficile car un étalon interne doit avoir un temps de rétention proche de celui des composés à doser et être de la même famille, c'est-à-dire un acide organique. Mais la plupart des acides organiques de faible poids moléculaire sont susceptibles d'être des produits de la caramélisation des sucres. Nous avons donc choisi un étalon interne parmi la famille des alcools. Nous en avons testé trois : le butanol, l'hexanol et le 2-méthylbutan-1-ol. Le butanol co-élue avec la pyridine, notre solvant pour la silylation, et le 2-méthylbutan-1-ol co-élue avec le furfural. Nous avons donc choisi l'hexanol.

#### **Dosage des acides organiques :**

*étalon interne* : Hexanol

#### **Programme de température (Agilent 7890 A) :**

50 °C - 5 min

50 °C – 100 °C : 5 °C/min

100 °C – 205 °C : 10 °C/min

205 °C – 230 °C : 5 °C/min

230 °C – 300 °C : 25 °C/min



Les réactifs utilisés sont les suivants :

- Acide formique (98-100 %, Merck)
- Acide lévulinique (98+ %, Acros)
- Acide acétique (100 %, Fisher)
- Acide lactique (98 %, Sigma-Aldrich)
- Acide succinique (99,5 %, Sigma-Aldrich)
- Acide tartrique (99 %, Sigma-Aldrich)
- Acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA) (98 %, Alfa Aesar)
- 1-Hexanol (98 %, Sigma-Aldrich)

× **Droites d'étalonnage**

Le tableau suivant regroupe les coefficients A et B des droites d'étalonnage des acides formique, acétique, lactique, lévulinique, succinique, tartrique et furandicarboxylique, par rapport à l'étalon hexanol, selon l'équation :

$$\frac{\text{Aire composé}}{\text{Aire Hexanol}} = A \times \frac{\text{Masse composé}}{\text{Masse Hexanol}} + B$$

Composé	Coefficient A	Coefficient B	R <sup>2</sup>
Ac. formique	0,70796	- 0,01624	0,9972
Ac. acétique	0,84114	- 0,00322	0,9997
Ac. lactique	0,99830	0,00086	0,9999
Ac. lévulinique	0,56135	- 0,00069	0,9961
Ac. succinique	0,83832	- 0,00211	0,9998
Ac. tartrique	1,07539	- 0,00451	0,9998
FDCA	0,67593	- 0,00171	0,9991

Tableau II.31. Coefficient des droites d'étalonnage des acides organiques par CPG

### × Temps de rétention

Les temps de rétention  $t_R$  des composés silylés sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Composé	$t_R$ (min)
<b>Acides organiques</b>	Ac. formique	2,77
	Ac. acétique	4,59
	Ac. lactique	16,87
	Ac. lévulinique	18,96
	Ac. succinique	21,64
	Ac. tartrique	25,75
	FDCA	26,09
<b>EI</b>	<i>Hexanol</i>	14,18

Tableau II.32. Temps de rétention des acides organiques silylés analysés par CPG

### × Chromatogramme

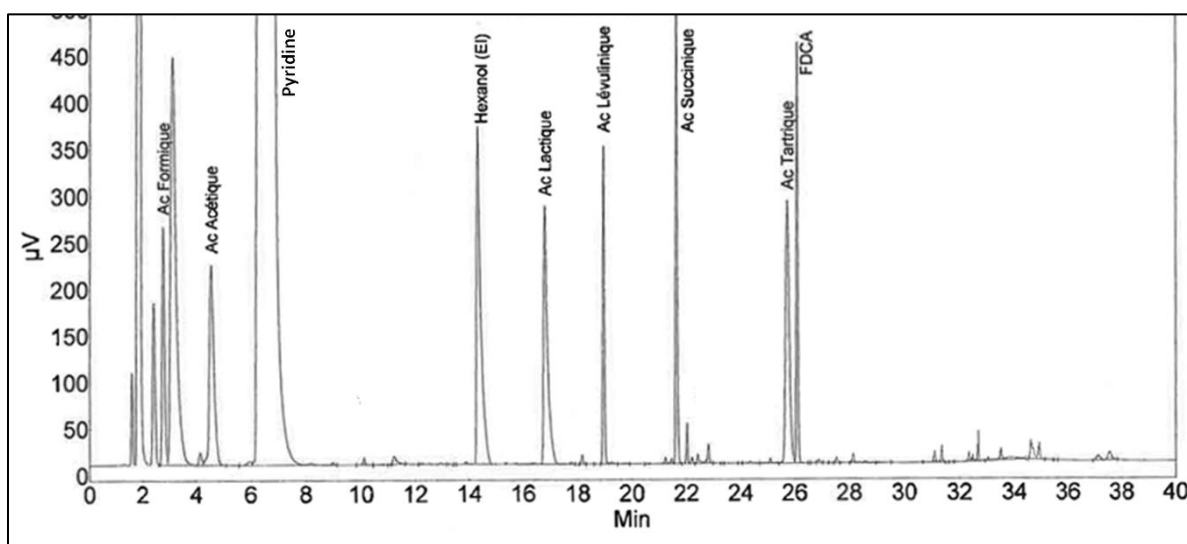


Figure II.38. Chromatogramme du dosage des acides organiques par CPG

## II.2.2. Chromatographie Liquide Ionique Haute Performance

Au sein du laboratoire d'ARD, le dosage des acides organiques par chromatographie liquide ionique à haute performance des produits et milieux réactionnels s'effectue sur un appareil Dionex ICS 5000, muni d'un détecteur conductimètre, d'une pompe isocratique, d'un injecteur AS automatique thermostaté à 5,0 °C, et d'un générateur d'éluant EG40. Le chromatographe a les caractéristiques suivantes :

- Colonne Dionex IonPac™ AS11-HC (250x4 mm)
- Pré-colonne AG11-HC (50x4 mm)

- Eluant : gradient de potasse de 1 mM à 60 mM
- Température de four : 30 °C
- Volume d'injection : 25 µL

✱ **Protocole de préparation des échantillons**

Pendant la réaction, un échantillon est prélevé dans le brut réactionnel et dilué au dixième dans l'eau ultrapure. La solution obtenue est filtrée sur membrane de nylon et sur filtre de carbone activé puis analysée. Les acides organiques présents sont quantifiés à l'aide de courbes d'étalonnage réalisées à partir des acides organiques commerciaux.

Les réactifs utilisés sont les suivants (les acides formique, lévulinique, acétique, lactique et tartrique ont été précédemment décrits pour le dosage par CPG) :

- Acide gluconique (sous forme lactone, 99-100 %, Sigma Aldrich)

Le tableau suivant regroupe les temps de rétention et les coefficients des droites d'étalonnage des acides acétique, formique, lactique, lévulinique, gluconique et tartrique, selon l'équation :

$$\text{Aire } (\mu\text{S. min}) = A' \times \text{Concentration (ppm)} + B'$$

Composé	t <sub>R</sub> (min)	Coefficient A'	Coefficient B'	R <sup>2</sup>
Ac. formique	11,15	0,118	0,014	0,9999
Ac. lévulinique/acétique	7,92	0,043	0,019	0,9996
Ac. acétique seul	7,96	0,084	- 0,002	0,9999
Ac. lactique	8,48	0,029	- 0,017	0,9995
Ac. gluconique	7,41	0,022	- 0,008	0,9987
Ac. tartrique	22,93	0,018	0,093	0,9926

**Tableau II.32.** Coefficients des droites d'étalonnage et temps de rétention des acides organiques analysés par HPLIC

### III. SYNTHÈSE ET ANALYSE DES APG

#### III.1. Glycosidation de Fischer des monosaccharides

##### III.1.1. Synthèse des APG

A une suspension de sucre dans le décanol, portée à 90°C, on ajoute 1 % en masse, par rapport au sucre, d'acide sulfurique à 96 %. Le milieu est porté sous pression réduite (0,1 bar) pendant 3 h. L'eau formée pendant la réaction est distillée à l'aide d'un montage de type Dean Stark. Le catalyseur acide est ensuite neutralisé par ajout d'une solution aqueuse de soude à 30 %. L'avancement de la réaction est suivi par CPG.

##### III.1.2. Résultats analytiques

	XC10	AC10	GC10
Temps (h)	3	3	3
Sucre (1 éq.)	D-xylose <b>1a</b> (5 g, 0,033 mol)	L-arabinose <b>1b</b> (5 g, 0,033 mol)	D-glucose <b>1c</b> (5 g, 0,028 mol)
Décanol (10 éq.)	52,7 g (0,33 mol)	52,7 g (0,33 mol)	43,9 g (0,28 mol)
Acide sulfurique (1 %)	0,5 g (0,005 mol)	0,5 g (0,005 mol)	0,5 g (0,005 mol)
Rendement massique	52 g 88 %	52,6 g 80 %	50,6 g 50 %

Tableau II.34. Glycosidation de Fischer des monosaccharides

La composition des mélanges en pourcentage massique de décanol, de sucre résiduel et de monoglycosides de décyle, et la composition des monoglycosides de décyle en pourcentage massique de chacun des isomères, ont été déterminées par CPG (Tableau II.35).

		XC10	AC10	GC10
<b>Composition du milieu</b>	Décanol	82,0 %	81,2 %	91,6 %
	Sucre	0,2 %	0,2 %	0,2 %
	DP1	16,5 %	14,7 %	8,8 %
<b>Distribution anomérique</b>	$\alpha$ -furanoside	2,7 %	28,1 %	12,1 %
	$\beta$ -furanoside	3,2 %	9,0 %	
	$\alpha$ -pyranoside	48,1 %	13,7 %	24,5 %
	$\beta$ -pyranoside	32,6 %	28,6 %	16,1 %

Tableau II.35. Analyse par CPG des polyglycosides de décyle synthétisés par la réaction de glycosidation de Fischer acido-catalysée

## III.2. Utilisation du diméthylsulfoxyde comme solvant pour la synthèse de PolyGlycosides d'Alkyle sans catalyseur

### III.2.1. Synthèse des APG

Une suspension de sucre dans l'alcool (10 éq.) et le DMSO (0,3 – 12 éq.) est portée à 150°C à pression atmosphérique. L'eau formée pendant la réaction est distillée à l'aide d'un montage de type Dean Stark. L'avancement de la réaction est suivi par CPG.

### III.2.2. Résultats analytiques

#### III.2.2.a. Glycosidation du D-xylose dans le DMSO

Produit	XC8 <sub>DMSO</sub>	XC10 <sub>DMSO</sub>	XC12 <sub>DMSO</sub>	XC14 <sub>DMSO</sub>	XC5 <sub>DMSO</sub>
Temps (min.)	45	30	30	30	270
Xylose (1 éq.)	5 g	5 g	5 g	5 g	5 g
Alcool (10 éq.)	Octanol 43,0 g	Décanol 52,7 g	Dodécanol 61,5 g	Tétradécanol 70,7 g	Alc. amylique 29,1 g
DMSO	30,9 g (12 éq.)	15,5 g (6 éq.)	30,9 g (12 éq.)	30,9 g (12 éq.)	0,77 g (0,03 éq.)
Rendement massique	78,0 g 75 %	68,2 g 86 %	96,2 g 73 %	102,1 g 84 %	29,2 g 77 %

Tableau II.36. Synthèse de polyxylosides d'alkyle dans le DMSO

La composition des mélanges en pourcentage massique de DP1 et d'alcool, et la composition des monoxylosides d'alkyle en pourcentage massique de chacun des isomères, déterminés par CPG, sont rassemblés dans le tableau suivant :

		XC8 <sub>DMSO</sub>	XC10 <sub>DMSO</sub>	XC12 <sub>DMSO</sub>	XC14 <sub>DMSO</sub>	XC5 <sub>DMSO</sub>
<b>Composition du milieu</b>	% alcool	47,1 %	66,9 %	56,5 %	62,1 %	nd
	% DP1	7,0 %	11,1 %	6,0 %	7,5 %	7,8 %
<b>Distribution anomérique</b>	α-furanoside	7,7 %	7,9 %	11,9 %	9,0 %	29,7 %
	β-furanoside	10,3 %	9,4 %	16,2 %	11,6 %	29,9 %
	α-pyranoside	46,3 %	47,9 %	35,9 %	41,8 %	18,8 %
	β-pyranoside	35,7 %	34,8 %	36,0 %	37,6 %	21,6 %

Tableau II.37. Analyse par CPG des polyxylosides d'alkyle synthétisés en présence de DMSO

## III.2.2.b. Glycosidation du L-arabinose et du D-glucose dans le DMSO

Produit	AC10 <sub>DMSO</sub>	GC10 <sub>DMSO</sub>
Temps (min.)	10	60
Sucre (1 éq.)	L-arabinose <b>1b</b> 5 g	D-glucose <b>1c</b> 5 g
Décanol (10 éq.)	52,7 g	51,6 g
DMSO	15,5 g (6 éq.)	26,0 g (12 éq.)
Rendement massique	66,1 g 74 %	75,8 g 66 %

Tableau II.38. Synthèse de polyarabinosides et polyglucosides de décyle dans le DMSO

La composition des mélanges en pourcentage massique de DP1 et de décanol, et la composition des monoglycosides de décyle en pourcentage massique de chacun des isomères, déterminés par CPG, sont rassemblés dans le tableau suivant :

		AC10 <sub>DMSO</sub>	GC10 <sub>DMSO</sub>
<b>Composition du milieu</b>	% décanol	86,4 %	60,6 %
	% DP1	10,8 %	7,5 %
<b>Distribution anomérique</b>	α-furanoside	46,1 %	14,0 %
	β-furanoside	18,1 %	
	α-pyranoside	13,7 %	54,4 %
	β-pyranoside	22,1 %	31,6 %

Tableau II.39. Analyse par CPG des polyglycosides de décyle synthétisés en présence de DMSO

### III.2.2.c. Transglycosidation des monoglycosides de méthyle et des disaccharides dans le DMSO

Produit	XC10 <sub>1d</sub>	AC10 <sub>1e</sub>	GC10 <sub>1f</sub>	GC10 <sub>1g</sub>	GC10 <sub>1h</sub>
Temps (min.)	30	30	60	90	180
Sucre (1 éq.)	$\beta$ -D-pyrano- XC1 <b>1d</b> 1,1 g	$\beta$ -L-pyrano-AC1 <b>1e</b> 0,4 g	$\alpha$ -D-pyrano-GC1 <b>1f</b> 0,9 g	Cellobiose <b>1g</b> 1,8 g	Maltose monohydr. <b>1h</b> 2,2 g
Décanol (10 éq.)	9,9 g	3,9 g	7,6 g	8,1 g	9,5 g
DMSO (12 éq.)	6,5 g	2,6 g	4,8 g	5,3 g	6,1 g
Rendement massique	15,9 g 58 %	5,5 g 56 %	11,5 g 46 %	13,2 g 39 %	15,7 g 34 %

**Tableau II.40.** Synthèse de polyglycosides de décyle par transglycosidation des glycosides de méthyle et des disaccharides dans le DMSO

La composition des mélanges en pourcentage massique de DP1 et de décanol, et la composition des monoglycosides de décyle en pourcentage massique de chacun des isomères, déterminés par CPG, sont rassemblés dans le tableau suivant :

		XC10 <sub>1d</sub>	AC10 <sub>1e</sub>	GC10 <sub>1f</sub>	GC10 <sub>1g</sub>	GC10 <sub>1h</sub>
<b>Composition du milieu</b>	% décanol	50,8 %	53,7 %	51,2 %	46,2 %	48,5 %
	% DP1	8,6 %	7,7 %	5,8 %	10,0 %	8,8 %
<b>Distribution anomérique</b>	$\alpha$ -furanoside	6,0 %	25,9 %	7,4 %	8,6 %	8,6 %
	$\beta$ -furanoside	7,8 %	9,2 %			
	$\alpha$ -pyranoside	49,7 %	27,4 %	58,9 %	58,3 %	56,9 %
	$\beta$ -pyranoside	36,5 %	37,5 %	33,7 %	33,1 %	33,3 %

**Tableau II.41.** Analyse par CPG des polyglycosides de décyle synthétisés par transglycosidation des glycosides de méthyle et des disaccharides en présence de DMSO

### III.3. Utilisation des co-solvants soufrés dans des réactions de glycosidation non catalysées

#### III.3.1. Synthèse des APG

##### III.3.1.a. Synthèse des APG dans le diphenylsulfoxyde, la diméthylsulfone et le ditolylsulfoxyde

La réaction du sucre avec le co-solvant dans l'alcool gras est réalisée à 150°C à pression atmosphérique. L'avancement de la réaction est suivi par CPG. Une fois la réaction terminée, le co-solvant cristallise progressivement dans le milieu réactionnel à température ambiante pendant 16 heures. Il est ensuite séparé de la solution de glycosides d'alkyle par filtration sur verre fritté de porosité 4, sous pression réduite, pendant 45 minutes.

##### III.3.1.b. Synthèse des APG dans le sulfolane

La réaction du sucre avec l'alcool gras et le co-solvant est réalisée à 150°C à l'air. L'avancement de la réaction est suivi par CPG. Une fois la réaction terminée, le co-solvant et l'alcool gras se séparent pendant 2 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est transvasé dans une ampoule à décanter, la phase inférieure (PI), majoritairement constituée de co-solvant, et la phase supérieure (PS), majoritairement constituée d'alcool gras et de glycosides d'alkyle, sont séparées. Le pourcentage de co-solvant solubilisé dans la phase supérieure est évalué par CPG.

	XC10 <sub>DPSO</sub>	XC10 <sub>DTSO</sub>	XC10 <sub>DMSO<sub>2</sub></sub>	XC10 <sub>S</sub>	AC10 <sub>S</sub>	GC10 <sub>S</sub>	GC12/14 <sub>S</sub>
Temps (min.)	30	30	540	15	15	15	15
Sucre (1 éq.)	xylose 0,6 g	xylose 0,4 g	xylose 2,4 g	xylose 2,0 g	arabinose 2,5 g	glucose 2,1 g	glucose 6,0 g
Alcool	5,7 g (10 éq.)	4,4 g (10 éq.)	24,2 g (10 éq.)	20,0 g (10 éq.)	25,5 g (10 éq.)	17,9 g (10 éq.)	20,0 g (3 éq.)
Co-solvant (12 éq.)	DPSO 9,6 g	DTSO 5,4 g	DMSO <sub>2</sub> 19,0 g	Sulfolane 20,0 g	Sulfolane 25,6 g	Sulfolane 18,0 g	Sulfolane 50,8 g
Rendement massique	14,4 g 67 %	9,1 g 66 %	19,2 g <sup>a</sup> 47 %	38,7 g 82 %	50,3 g 78 %	34,2 g 62 %	23,4 g <sup>b</sup> 24 %

a. filtrat

b. phase supérieure

Tableau II.42. Utilisation des co-solvants soufrés pour la synthèse d'APGs



### III.3.2. Résultats analytiques

La composition des mélanges en pourcentage massique de DP<sub>1</sub> et de décanol, et la composition des monoglycosides de décyle en pourcentage massique de chacun des isomères, déterminés par CPG, sont rassemblés dans le tableau suivant :

		XC10 <sub>DPSO</sub>	XC10 <sub>DTSO</sub>	XC10 <sub>DMSO<sub>2</sub></sub>	XC10 <sub>S</sub>	AC10 <sub>S</sub>	GC10 <sub>S</sub>	GC12/14 <sub>S</sub>
<b>Composition du milieu</b>	% alcool	30,0 %	37,9 %	73,9 %	40,7 %	42,6 %	43,9 %	20,7 %
	% co-solvant	28,9 %	23,9 %	0,1 %	25,6 %	30,3 %	30,5 %	42,4 %
	% DP1	4,9 %	6,1 %	11,3 %	7,8 %	7,5 %	6,5 %	5,1 %
<b>Distribution anomérique</b>	α-furanoside	7,6 %	31,7 %	5,7 %	7,1 %	33,8 %	29,1 %	-
	β-furanoside	8,4 %	33,3 %	5,8 %	7,4 %	14,4 %		-
	α-pyranoside	51,1 %	14,9 %	54,7 %	51,7 %	19,2 %	41,0 %	-
	β-pyranoside	32,9 %	20,1 %	33,8 %	33,8 %	32,6 %	29,9 %	-

a. filtrat

**Tableau II.43.** Analyse par CPG des polyglycosides de décyle synthétisés en présence des co-solvants soufrés

## III.4. Recyclage des co-solvants soufrés

### III.4.1. Recyclage du diphenylsulfoxyde et de la diméthylsulfone

#### III.4.1.a. Synthèse des APG

La conversion du D-xylose en xylosides de décyle est menée selon le protocole III.3.1.a dans les conditions réactionnelles définie dans le Tableau II.42. Après filtration du milieu réactionnel à température ambiante, le solide obtenu est engagé dans une deuxième réaction de glycosidation du D-xylose sans étape de purification. Une troisième et une quatrième réaction de glycosidation sont réalisées selon cette méthode.

Pour alléger l'écriture, nous avons mis en place une nomenclature d'abréviation. Ainsi, chaque phase est nommée de la forme : une lettre, un chiffre, un co-solvant. La lettre correspond à la nature de la phase : S pour solide, F pour filtrat. Le chiffre correspond à la n-ième réaction de glycosidation. Nous noterons donc S<sub>ni</sub> et F<sub>ni</sub>, respectivement, le solide et le filtrat issus de la n-ième glycosidation du xylose dans le co-solvant i.

Recyclage du diphenylsulfoxyde				
n	1	2	3	4
Xylose (1 éq.)	0,56 g	0,69 g	0,54 g	0,36 g
Décanol (9 éq.)	5,76 g	6,99 g	5,47 g	3,63 g
Co-solvant (12 éq.)	DPSO 9,75 g	R <sub>1</sub> DPSO 11,67 g	R <sub>2</sub> DPSO 7,55 g	R <sub>3</sub> DPSO 6,09 g
Rendement massique en XC10	F <sub>1</sub> DPSO = 3,3 g 34,7 %	F <sub>2</sub> DPSO = 8,8 g 64,9 %	F <sub>3</sub> DPSO = 6,6 g 71,6 %	F <sub>4</sub> DPSO = 4,7 g 69,4 %
	S <sub>1</sub> DPSO = 11,7 g 27,9 %	S <sub>2</sub> DPSO = 8,0 g 14,4 %	S <sub>3</sub> DPSO = 6,3 g 23,4 %	S <sub>4</sub> DPSO = 4,4 g 11,4 %
<i>Rendement total</i>	<b>63 %</b>	<b>79 %</b>	<b>95 %</b>	<b>81 %</b>

Tableau II.44. Recyclage du diphenylsulfoxyde dans les réactions de glycosidation du D-xylose successives

Recyclage de la diméthylsulfone				
n	1	2	3	4
Xylose (1 éq.)	2,17 g	2,35 g	2,06 g	1,94 g
Décanol (9 éq.)	22,00 g	23,74 g	20,98 g	19,63 g
Co-solvant (12 éq.)	DMSO <sub>2</sub> 17,29 g	R <sub>1</sub> DMSO <sub>2</sub> 18,65 g	R <sub>2</sub> DMSO <sub>2</sub> 16,42 g	R <sub>3</sub> DMSO <sub>2</sub> 15,24 g
Rendement massique en XC10	F <sub>1</sub> DMSO <sub>2</sub> = 15,9 g 38,8 %	F <sub>2</sub> DMSO <sub>2</sub> = 22,8 g 51,9 %	F <sub>3</sub> DMSO <sub>2</sub> = 18,4 g 41,3 %	F <sub>4</sub> DMSO <sub>2</sub> = 16,9 g 47,2 %
	S <sub>1</sub> DMSO <sub>2</sub> = 20,6 g 6,4 %	S <sub>2</sub> DMSO <sub>2</sub> = 17,9 g 7,8 %	S <sub>3</sub> DMSO <sub>2</sub> = 17,7 g 4,43 %	S <sub>4</sub> DMSO <sub>2</sub> = 13,3 g 9,7 %
<i>Rendement total</i>	<b>45 %</b>	<b>60 %</b>	<b>46 %</b>	<b>57 %</b>

Tableau II.45. Recyclage de la diméthylsulfone dans les réactions de glycosidation du D-xylose successives

### III.4.1.b. Résultats analytiques

#### × Composition des filtrats et des solides

Le pourcentage massique de co-solvant, de décanol, de sucre résiduel et de DP<sub>1</sub> dans les filtrats F<sub>nDPSO</sub> et les solides S<sub>nDPSO</sub> est déterminé par CPG.

Phase	1 <sup>e</sup> glycosidation		2 <sup>e</sup> glycosidation		3 <sup>e</sup> glycosidation		4 <sup>e</sup> glycosidation	
	F <sub>1DPSO</sub>	S <sub>1DPSO</sub>	F <sub>2DPSO</sub>	S <sub>2DPSO</sub>	F <sub>3DPSO</sub>	S <sub>3DPSO</sub>	F <sub>4DPSO</sub>	S <sub>4DPSO</sub>
Décanol	67,1 %	12,3 %	68,8 %	14,5 %	68,4 %	18,3 %	68,2 %	11,0 %
D-xylose	0,1 %	nd	0,4 %	nd	0,1 %	nd	0,1 %	nd
DP1	10,9 %	2,6 %	9,8 %	2,4 %	11,3 %	3,9 %	10,2 %	1,8 %
DPSO	6,8 %	85,1 %	7,2 %	83,1 %	6,7 %	77,8 %	7,2 %	87,2 %

Tableau II.46. Analyse par CPG de la composition des filtrats et des solides de chaque réaction de glycosidation du D-xylose dans le DPSO

Le pourcentage massique de co-solvant, de décanol, de sucre résiduel et de DP1 dans les filtrats F<sub>nDMSO<sub>2</sub></sub> et les solides S<sub>nDMSO<sub>2</sub></sub> est déterminé par CPG.

Phase	1 <sup>e</sup> glycosidation		2 <sup>e</sup> glycosidation		3 <sup>e</sup> glycosidation		4 <sup>e</sup> glycosidation	
	F <sub>1DMSO<sub>2</sub></sub>	S <sub>1DMSO<sub>2</sub></sub>	F <sub>2DMSO<sub>2</sub></sub>	S <sub>2DMSO<sub>2</sub></sub>	F <sub>3DMSO<sub>2</sub></sub>	S <sub>3DMSO<sub>2</sub></sub>	F <sub>4DMSO<sub>2</sub></sub>	S <sub>4DMSO<sub>2</sub></sub>
Décanol	80,4 %	11,1 %	77,7 %	12,8 %	79,0 %	11,7 %	72,1 %	13,9 %
D-xylose	0,5 %	0,0 %	0,4 %	nd	0,7 %	nd	0,1 %	nd
DP1	10,2 %	1,7 %	10,4 %	2,0 %	9,0 %	1,0 %	10,5 %	2,7 %
DMSO <sub>2</sub>	0,1 %	86,9 %	0,2 %	85,0 %	0,1 %	83,0 %	0,2 %	83,2 %

Tableau II.47. Analyse par CPG de la composition des filtrats et des solides de chaque réaction de glycosidation du D-xylose dans la DMSO<sub>2</sub>

#### × Distribution des anomères

La composition des monoxylosides de décyle contenus dans les filtrats, en pourcentage massique de chacun des isomères, est déterminée par CPG.

	F <sub>1DPSO</sub>	F <sub>2DPSO</sub>	F <sub>3DPSO</sub>	F <sub>4DPSO</sub>	F <sub>1DMSO<sub>2</sub></sub>	F <sub>2DMSO<sub>2</sub></sub>	F <sub>3DMSO<sub>2</sub></sub>	F <sub>4DMSO<sub>2</sub></sub>
α-D-xylofuranoside	8,4 %	4,0 %	5,8 %	6,1 %	28,0 %	28,6 %	31,5 %	22,7 %
β-D-xylofuranoside	10,6%	5,8 %	7,6 %	7,9 %	27,1 %	27,4 %	28,9 %	22,9 %
α-D-xylopyranoside	44,5 %	54,2 %	52,5 %	51,3 %	20,4 %	20,1 %	17,7 %	26,0 %
β-D-xylopyranoside	36,6 %	36,0 %	34,1 %	34,7 %	24,5 %	23,9 %	21,9 %	28,4 %

Tableau II.48. Composition des mélanges de xylosides de décyle en pourcentage massique de chaque isomère, contenus dans les filtrats lors du recyclage du DPSO et de la DMSO<sub>2</sub>

x Chromatogrammes des filtrats et des solides

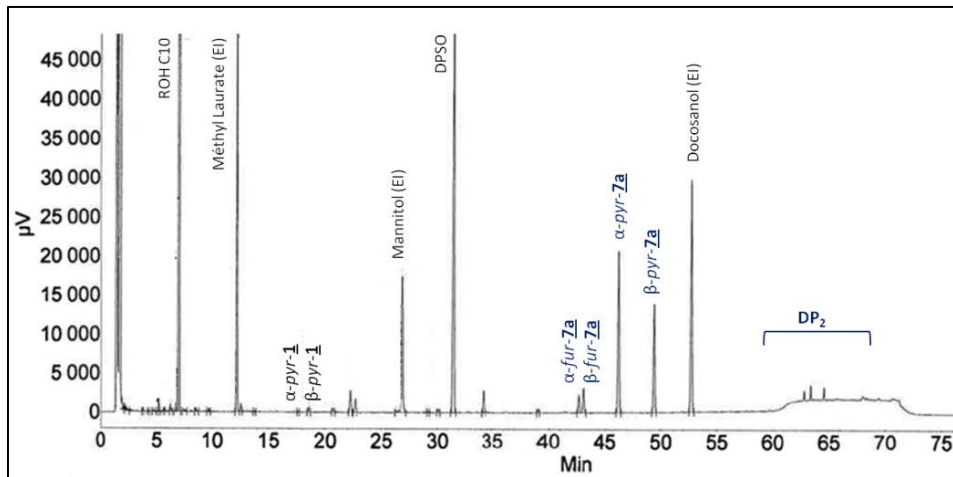


Figure II.39. Chromatogramme CPG du filtrat F<sub>4DPSO</sub>

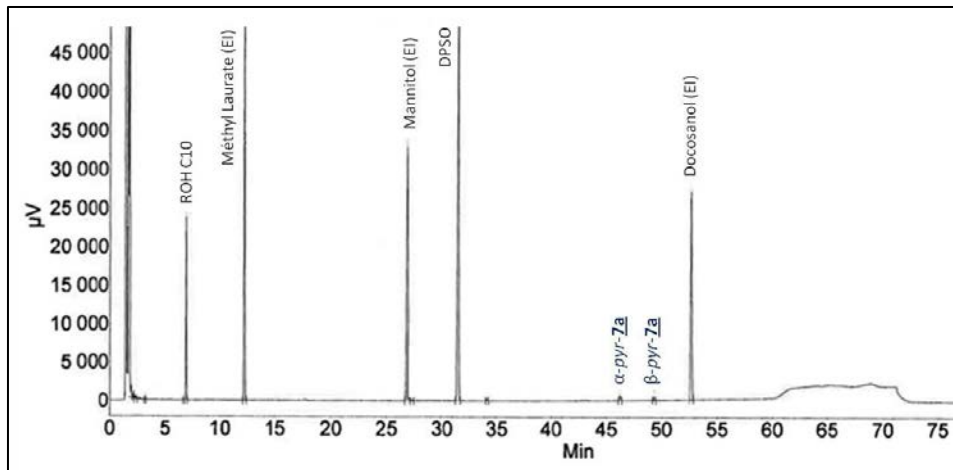


Figure II.40. Chromatogramme CPG du solide S<sub>4DPSO</sub>

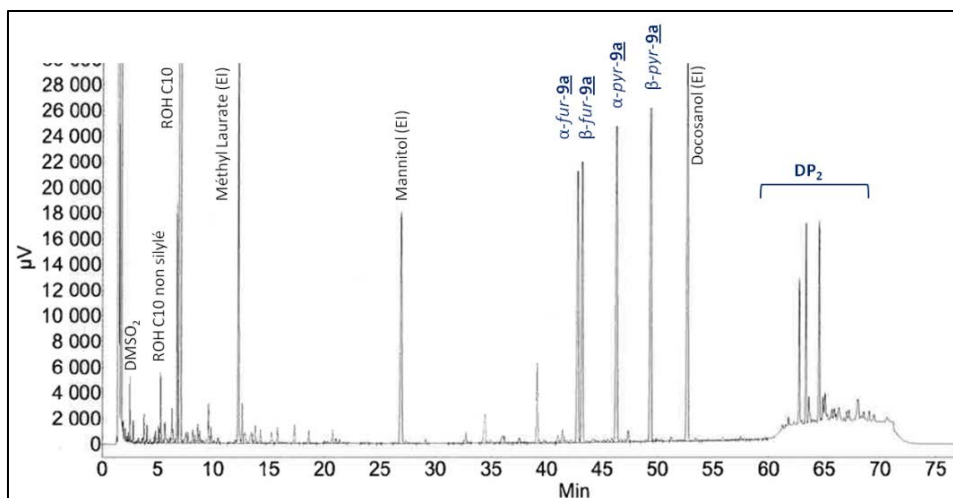
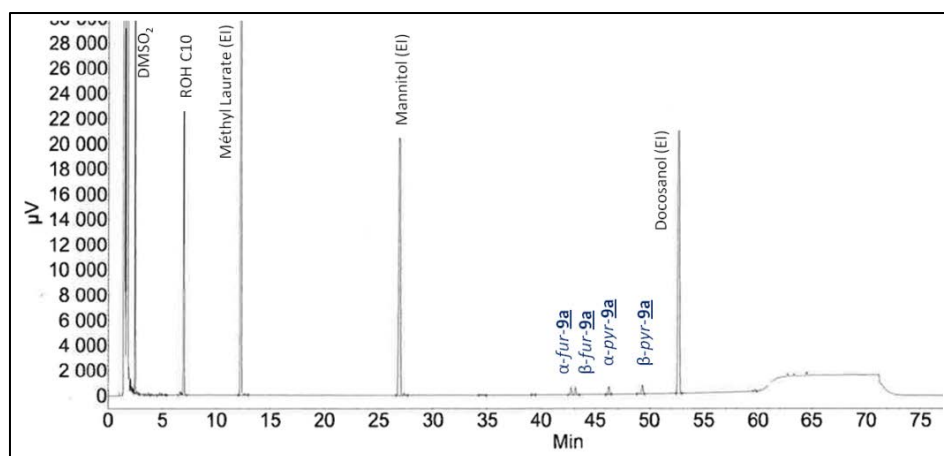


Figure II.41. Chromatogramme CPG du filtrat F<sub>4DMSO2</sub>

Figure II.42. Chromatogramme CPG du solide S<sub>4</sub>DMSO<sub>2</sub>

### III.4.2. Recyclage du sulfolane

#### III.4.2.a. Synthèse des APG

La conversion du D-xylose en xylosides de décyle est menée selon le protocole III.3.1.b dans les conditions réactionnelles définie dans le Tableau II.42. Le co-solvant récupéré par séparation liquide-liquide est engagé dans une deuxième réaction de glycosidation du D-xylose sans étape de purification. Une troisième et une quatrième réaction de glycosidation sont réalisées selon cette procédure. Pour alléger l'écriture, nous avons mis en place une nomenclature d'abréviation similaire à celle décrite pour le recyclage du DPSO et de la DMSO<sub>2</sub>. Ainsi, chaque phase est nommée de la forme : deux lettres, un chiffre. Les lettres correspondent à la nature de la phase : PS pour phase supérieure, PI pour phase inférieure. Le chiffre correspond à la n-ième réaction de glycosidation. Nous noterons donc PI<sub>n</sub> et PS<sub>n</sub>, respectivement, la phase inférieure et la phase supérieure issues de la n-ième glycosidation du xylose dans le sulfolane.

Recyclage du sulfolane				
n	1	2	3	4
Xylose (1 éq.)	2,62 g	2,38 g	2,00 g	1,52 g
Décanol (9 éq.)	26,52 g	24,17 g	20,24 g	15,37 g
Co-solvant (12 éq.)	Sulfolane 26,76 g	PI <sub>1</sub> 24,21 g	PI <sub>2</sub> 19,87 g	PI <sub>3</sub> 15,42 g
Rendement massique en XC10	PS <sub>1</sub> = 29,4 g 65,4 %	PS <sub>2</sub> = 27,6 g 72,0 %	PS <sub>3</sub> = 24,0 g 75,3 %	PS <sub>4</sub> = 19,4 g 73,9 %
	PI <sub>1</sub> = 25,4 g 8,5 %	PI <sub>2</sub> = 21,2 g 15,2 %	PI <sub>3</sub> = 17,0 g 10,2 %	PI <sub>4</sub> = 12,0 g 11,3 %
<i>Rendement total</i>	<b>74 %</b>	<b>87 %</b>	<b>83 %</b>	<b>85 %</b>

Tableau II.49. Recyclage du sulfolane dans les réactions de glycosidation du D-xylose consécutives

### III.4.2.b. Résultats analytiques

#### × *Composition des filtrats et des solides*

Le pourcentage massique de co-solvant, de décanol, de sucre résiduel et de DP1 dans les phases supérieures PS<sub>n</sub> et inférieures PI<sub>n</sub>, déterminé par CPG, est :

Phase	1 <sup>e</sup> glycosidation		2 <sup>e</sup> glycosidation		3 <sup>e</sup> glycosidation		4 <sup>e</sup> glycosidation	
	PS <sub>1</sub>	PI <sub>1</sub>	PS <sub>2</sub>	PI <sub>2</sub>	PS <sub>3</sub>	PI <sub>3</sub>	PS <sub>4</sub>	PI <sub>4</sub>
Décanol	73,5 %	4,6 %	71,0 %	5,9 %	71,5 %	6,5 %	67,5 %	8,1 %
D-xylose	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,2 %	0,2 %
DP1	11,3 %	1,7 %	12,0 %	3,3 %	12,1 %	2,3 %	11,2 %	2,8 %
Sulfolane	6,5 %	55,6 %	8,4 %	57,8 %	7,1 %	54,3 %	10,5 %	50,9 %

Tableau II.50. Analyse par CPG de la composition des phases supérieure et inférieure de chaque réaction de glycosidation du D-xylose dans le sulfolane

#### × *Distribution des anomères*

La composition des mélanges de monoxylosides de décyle contenus dans les phases supérieures, en pourcentage massique de chacun des isomères, est déterminée par CPG.

	PS <sub>1</sub>	PS <sub>2</sub>	PS <sub>3</sub>	PS <sub>4</sub>
α-D-xylofuranoside	3,8 %	4,2 %	4,2 %	3,0 %
β-D-xylofuranoside	4,5 %	4,9 %	4,9 %	3,6 %
α-D-xylopyranoside	57,1 %	56,7 %	56,6 %	58,3 %
β-D-xylopyranoside	34,6 %	34,2 %	34,3 %	35,1 %

Tableau II.51. Composition des mélanges de xylosides de décyle en pourcentage massique de chaque isomère, contenus dans les phases supérieures lors du recyclage du sulfolane

x Chromatogrammes des phases supérieure et inférieure

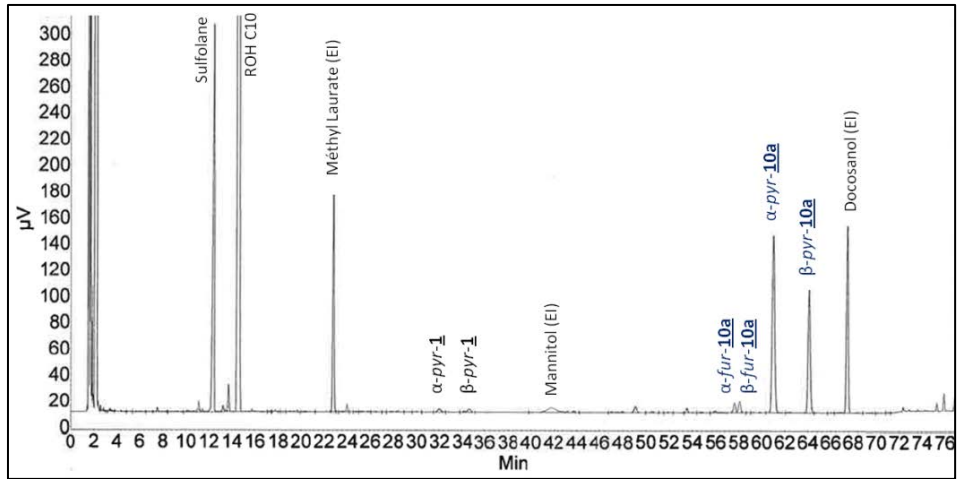


Figure II.43. Chromatogramme CPG de la phase supérieure PS<sub>4</sub>

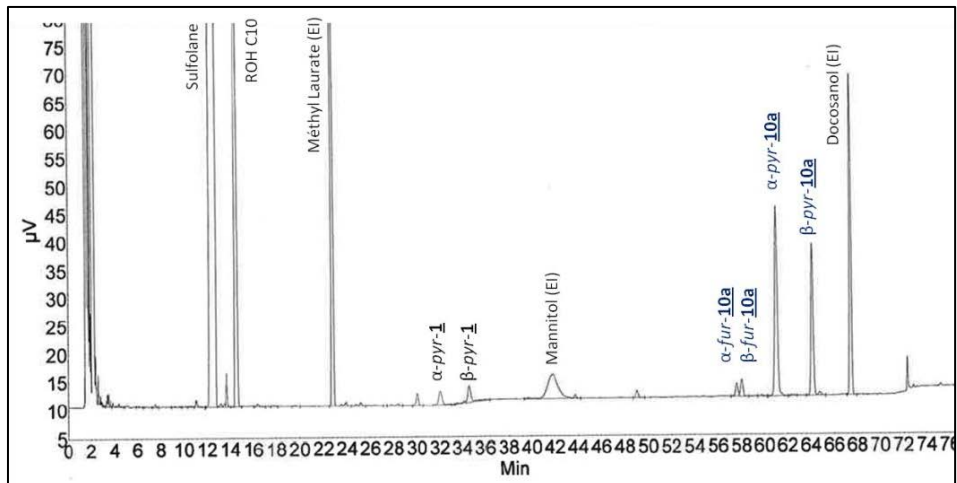
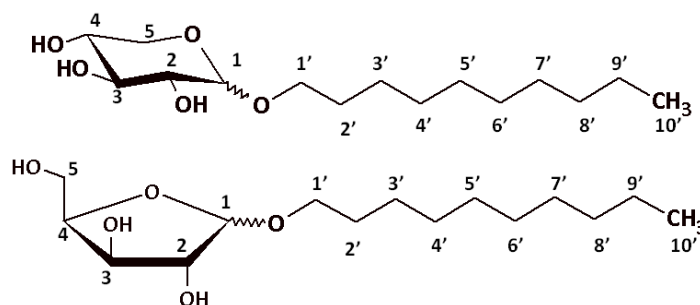


Figure II.44. Chromatogramme CPG de la phase inférieure PI<sub>4</sub>

## IV. CARACTERISATION DES GLYCOSIDES D'ALKYLE ISOLES

### IV.1. Xylosides de décyle synthétisés dans le DMSO

Après neutralisation du milieu réactionnel à pH 8,0 – 9,0 par ajout d'une solution aqueuse de soude à 30 % et filtration des sels de sodium formés, les xylosides de décyle **XC10<sub>DMSO</sub>** ont été isolés par co-distillation du décanol et du DMSO à 190 °C sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif (modèle SAMBAY, EIVS) pendant 2,5 heures. Les polyxylosides obtenus se présentent sous la forme d'une pâte brune visqueuse.



RMN  $^1\text{H}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 250MHz)  $\delta$  (ppm) : 0,86 (t, 3H, H10',  $J_{\text{H}10'-\text{H}9'} = 6,25$  Hz) ; 1,18-1,25 (m, 16H, H9', H8', H7', H6', H5', H4', H3', H2') ; 1,49 (2H, H1'a, H1'b,  $J_{\text{H}1'a-\text{H}1'b} = 12,5$  Hz) ; 2,89-3,68 (m, 8H, H2, H3, H4, H5a, H5b, OH) ; 4,05 (d, 0,30H, H1  $\beta$ -D-pyranoside,  $J_{\text{H}1-\text{H}2} = 7,5$  Hz) ; 4,56 (d, 0,55H, H1  $\alpha$ -D-pyranoside,  $J_{\text{H}1-\text{H}2} = 2,5$  Hz) ; 4,68 (s, 0,07H, H1  $\beta$ -D-furanoside) ; 4,78 (s, 0,08H, H1  $\alpha$ -D-furanoside)

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

- $\alpha$ -D-xylofuranoside de décyle = 7,0 %
- $\beta$ -D-xylofuranoside de décyle = 8,0 %
- $\alpha$ -D-xylopyranoside de décyle = 55,0 %
- $\beta$ -D-xylopyranoside de décyle = 30,0 %

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 62,9MHz)  $\delta$  (ppm) : 98,93 ( $\alpha$ -D-pyranoside) ; 103,63 ( $\beta$ -D-pyranoside)

La présence de DMSO résiduel n'a pas été mise en évidence.

La composition des xylosides de décyle isolés, déterminée par CPG, est :

- Décanol = 7,8 %
- D-xylose = 0,04 %
- D-monoxylosides de décyle = 49,2 %

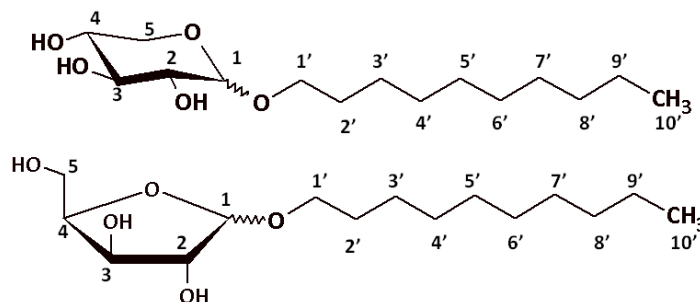
Le pourcentage de chacun des isomères, déterminé par CPG, est :

- $\alpha$ -D-xylofuranoside de décyle = 2,2 %
- $\beta$ -D-xylofuranoside de décyle = 3,3 %
- $\alpha$ -D-xylopyranoside de décyle = 57,1 %
- $\beta$ -D-xylopyranoside de décyle = 37,4 %



## IV.2. Xylosides de décyle synthétisés dans le sulfolane

Après neutralisation de la phase supérieure à pH 8,0-9,0 par ajout d'une solution aqueuse de soude à 30 %, et filtration des sels formés, les xylosides de décyle **XC10<sub>s</sub>** ont été isolés par co-distillation de l'alcool gras en excès et du co-solvant résiduel sous pression réduite (0,25-3,5 mbar) à 190 °C à l'aide d'un évaporateur couche mince (modèle SAMBAY, EIVS) pendant 2,5 heures. Les polyxylosides de décyle obtenus se présentent sous la forme d'un solide brun.



RMN <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 250 MHz) δ (ppm) : 0,87 (t, 3H, H10', J<sub>H10'-H9'</sub> = 5,0 Hz) ; 1,30 (m, 16H, H9', H8', H7', H6', H5', H4', H3', H2') ; 1,59 (m, 2H, H1'a, H1'b, J<sub>H1'a-H1'b</sub> = 5,0 Hz) ; 3,32 – 4,10 (m, 8H, H2, H3, H4, H5a, H5b, OH) ; 4,23 (d, 0,37H, H1 β-D-pyranoside, J<sub>H1-H2</sub> = 5,0 Hz) ; 4,70 (d, 0,54H, H1 α-D-pyranoside, J<sub>H1-H2</sub> = 2,5 Hz) ; 4,86 (s, 0,07H, H1 β-D-furanoside) ; 4,96 (s, 0,02H, α-D-furanoside)

Le pourcentage de chacun des isomères, déterminé par RMN <sup>1</sup>H, est :

- Mono-α-D-xylofuranoside de décyle = 2,0 %
- Mono-β-D-xylofuranoside de décyle = 7,0 %
- Mono-α-D-xylopyranoside de décyle = 54,0 %
- Mono-β-D-xylopyranoside de décyle = 37,0 %

RMN <sup>13</sup>C ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 62,9 MHz) δ (ppm) : 99,81 (α-D-pyranoside) ; 104,38 (β-D-pyranoside)

La présence de sulfolane résiduel n'a pas été mise en évidence.

La composition des xylosides de décyle isolés, déterminée par CPG, est :

- Décanol = 0,27 %
- D-xylose = 0,2 %
- D-monoxylosides de décyle = 71,5 %

La présence de sulfolane résiduel n'a pas été détectée.

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

- α-D-xylofuranoside de décyle = 2,9 %
- β-D-xylofuranoside de décyle = 3,6 %
- α-D-xylopyranoside de décyle = 55,9 %
- β-D-xylopyranoside de décyle = 37,6 %

### IV.3. « Coco » glucosides synthétisés dans le sulfolane

Après neutralisation de la phase supérieure à pH 8,0 – 9,0 par ajout d'une solution de soude à 30 %, et filtration des sels de sodium formés, les « coco » glucosides **GC12/14<sub>s</sub>** (glucosides de décyle/dodécyle/tétradécyle) ont été isolés par distillation du décanol sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les polyglucosides obtenus se présentent sous la forme d'une pâte brune visqueuse.

La composition des glucosides de décyle/dodécyle/tétradécyle isolés, déterminée par CPG, est :

- Décanol = nd
- Dodécanol = < 1 %
- Tétradécanol = 6,1 %
- Hexadécanol = < 1 %
- D-glucose = nd
- D-monoglucosides de décyle = 0,3 %
- D-monoglucosides de dodécyle = 18,6 %
- D-monoglucosides de tétradécyle = 6,2 %

La présence de sulfolane résiduel n'a pas été détectée.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - Landréat, C. Thèse, *Glycosidation des pentoses sans solvant : application a la synthèse de tensioactifs glycosidiques a partir de co-produits agricoles*, 1996, Université de Reims.
- 2 - Lüders, H. Eur. Patent EP 252241, Hüls AG, **1987**.
- 3 - Franks, F. *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1189-1202.
- 4 - a) Ha, S.; Gao, J.; Tidor, B.; Brady, J. W.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1553-1557.  
b) Molteni, C.; Parrinello, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2168-2171.
- 5 - Praly, J.-P.; Lemieux, R. U. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 213-223.
- 6 - Lowry, T. M.; Faulkner, I. J. *J. Chem. Soc.* **1925**, *127*, 2883-2887.
- 7 - Eby, R. ; Schuerch, C. *Carbohydr. Res.* **1974**, *34*, 79-90.
- 8 - Ferrières, V.; Bertho, J.-N.; Plusquellec, D. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2749-2752.
- 9 - Demchenko, A. *Handbook of chemical glycosylation: advances in stereoselectivity and therapeutic relevance*, Wiley VCH, **2008**.
- 10 - Fukase, K.; Hasuoka, A.; Kinoshita, I.; Aoki, Y.; Kusumoto, S. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4923-4932.
- 11 - a) Muzart, J. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8313-8323.  
b) Lu, S.-R.; Lai, Y.-H.; Chen, J.-H.; Liu, C.-Y.; Tony Mong, K.-K. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7453-7458.
- 12 - a) Nishida, Y.; Shingu, Y.; Dohi, H.; Kobayashi, K. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2377-2380.  
b) Shingu, Y.; Miyachi, A.; Miura, Y.; Kobayashi, K.; Nishida, Y. *Carbohydr. Res.* **2005**, *340*, 2236-2244.
- 13 - Satgé, C.; Le Bras, J.; Hénin, F.; Muzart, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8405-8409.
- 14 - a) Forsyth, S. A.; MacFarlane, D. R.; Thomson, R. J.; Von Itzstein, M. *Chem. Commun.* **2002**, 714-715.  
b) Murugesan, S.; Linhardt, R. J. *Curr. Org. Synth.* **2005**, *2*, 437-451.  
c) El Seoud, O. A.; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dom, S.; Heinze, T. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2629-2647.
- 15 - a) Liu, Q.; Janssen, M. H. A.; Van Rantwijk, F.; Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2005**, *7*, 39-42.  
b) Remsing, R. C.; Hernandez, G.; Swatloski, R. P.; Masefski, W. W.; Rogers, R. D.; Moyna, G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11071-11078.
- 16 - a) Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974-4975.

- b) Abe, M.; Fukaya, Y.; Ohno, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1808-1810.
- 17** - a) Sasaki, K.; Nagai, H.; Matsumura, S.; Toshima, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5605-5608.  
b) Sasaki, K.; Matsumura, S.; Toshima, K. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7043-7047.  
c) Kuroiwa, Y.; Sekine, M.; Tomono, S.; Takahashi, D.; Toshima, K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6294-6297.
- 18** - Rencurosi, A.; Lay, L.; Russo, G.; Caneva, E.; Poletti, L. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7765-7768 ; *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 903-908.
- 19** - a) Galan, M. C.; Brunet, C.; Fuensanta, M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 442-445.  
b) Galan, M. C.; Jouvin, K.; Alvarez-Dorta, D. *Carbohydr. Res.* **2010**, *645*, 45-49.
- 20** - a) Park, T.-J.; Weiwer, M.; Yuan, X.; Baytas, S. N.; Munoz, E. M.; Murugesan, S.; Linhardt, R. J. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 614-620.  
b) Muñoz, F. J.; André, S.; Gabius, H.-J.; Sinisterra, J. V.; Hernáiz, M. J.; Linhardt, R. J. *Green Chem.* **2009**, *11*, 373-379.
- 21** - a) Augé, J.; Sizun, G. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1179-1183.  
b) Monasson, O.; Sizun-Thomé, G.; Lubin-Germain, N.; Uziel, J.; Augé, J. *Carbohydr. Chem.* **2012**, *352*, 202-205.
- 22** - a) Wu, J.; Zhang, J.; Zhang, H.; He, J.; Ren, Q.; Guo, M. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 266-268.  
b) Heinze, T.; Schwikal, K.; Barthel, S. *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 520-525.  
c) Abbott, A. P.; Bell, T. J.; Handa, S.; Stoddart, B. *Green Chem.* **2005**, *7*, 705-707.  
d) Barthel, S.; Heinze, T. *Green Chem.* **2006**, *8*, 301-306.  
e) Fanselow, M.; Holbrey, J.; Seddon, K. R., Int. Patent WO **2007**/138256.  
f) Li, C.; Wang, Q.; Zhao, Z. K. *Green Chem.* **2008**, *10*, 177-182.  
g) Köhler, S.; Liebert, T.; Heinze, T. *J. Polym. Sci. A* **2008**, *46*, 4070-4080.  
h) Rinaldi, R.; Palkovits, R.; Schüth, F. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8167-8170.  
i) Vanoye, L.; Fanselow, M.; Holbrey, J. D.; Atkins, M. P.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **2009**, *11*, 390-396.  
j) Gericke, M.; Liebert, T.; Heinze, T. *Macromol. Biosci.* **2009**, *9*, 343-353.  
k) Cao, Y.; Wu, J.; Zhang, J.; Li, H.; Zhang, Y.; He, J. *Chem. Eng. J.* **2009**, *147*, 13-21.
- 23** - Villandier, N.; Corma, A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4408-4410.
- 24** - Ignatyev, I. A.; Mertens, P. G. N.; Van Doorslaer, C.; Binnemans, K.; De Vos, D. E. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1790-1795.
- 25** - Casu, B.; Reggiani, M.; Gallo, G. G.; Vigevani, A. *Tetrahedron* **1966**, *22*, 3061-3083.
- 26** - a) Perlin, A. S. *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 539-550.

- b) Gillet, B.; Nicole, D. J.; Delpuech, J.-J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 65-68.
- c) Dais, P.; Perlin, A. S. *Carbohydr. Res.* **1985**, *136*, 215-223 ; *ibid.* **1987**, *169*, 159-169.
- d) Angyal, S. J. *Carbohydr. Res.* **1994**, *263*, 1-11.
- e) Gamini, A.; Toffanin, R.; Murano, E.; Rizzo, R. *Carbohydr. Res.* **1997**, *304*, 293-302.
- f) Berger, S.; Diaz, M. D.; Hawat, Ch. *Pol. J. Chem.* **1999**, *73*, 193-195.
- 27** - Calle, P.; Sanchez, A.; Sieiro, C. *Carbohydr. Res.* **1991**, *209*, 1-11.
- 28** - a) Vishnyakov, A.; Widmalm, G.; Laaksonen, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 140-142.  
b) Nikolakis, V.; Mushrif, S. H.; Herbert, B.; Booksh, K. S.; Vlachos, G. V. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11274-11283.
- 29** - Häggglund, E.; Lindberg, B.; McPherson, J. *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 1160-1164.
- 30** - Wallace, G.; Russell, W. R.; Lomax, J. A.; Jarvis, M. C.; Lapierre, C.; Chesson, A. *Carbohydr. Res.* **1995**, *272*, 41-53.
- 31** - a) Goring, D. A. I.; Timell, T. E. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1426-1430.  
b) Saake, B.; Kruse, Th.; Puls, J. *Biores. Technol.* **2001**, *80*, 195-204.  
c) Naran, R.; Black, S.; Decker, S. R.; Azadi, P. *Cellulose*, **2009**, *16*, 661-675.
- 32** - Rowley, J.; Black, S. (NREL) Determination of an efficient extraction method of xylan from biomass, **2010**.
- 33** - Poncini, L.; Richards, G. N. *Carbohydr. Res.* **1980**, *87*, 209-217.
- 34** - Moody, W.; Richards, G. N. *Carbohydr. Res.* **1981**, *97*, 247-255.
- 35** - a) Nakamura, Y.; Morikawa, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1980**, *53*, 3705-3706.  
b) Szmant, H. H.; Chundury, D. D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1981**, *31*, 135-145.
- 36** - Dias, A. S.; Pillinger, M.; Valente, A. A. *J. Catal.* **2005**, *229*, 414-423.
- 37** - Chedda, J. N.; Román-Leshkov, Y.; Dumesic, J. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 342-350 ;  
Chedda, J. N.; Dumesic, J. A. *Catal. Today* **2007**, *123*, 59-70.
- 38** - Musau, R. M.; Munavu, R. M. *Biomass*, **1987**, *13*, 67-74.
- 39** - Amarasekara, A. S.; Williams, L. D.; Ebede, C. C. *Carbohydr. Res.* **2008**, *343*, 3021-3024.
- 40** - a) Garegg, P. J.; Henrichson, C.; Norberg, T. *Carbohydr. Res.* **1983**, *116*, 162-165.  
b) Sato, S.; Mori, M.; Ito, Y.; Ogawa, T. *Carbohydr. Res.* **1986**, *155*, C6-C10.  
c) Rigny, J. H.; Senanayake, C. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4635-4637.  
d) Kahne, D.; Walker, S.; Cheng, Y.; Van Engen, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6881-6882.  
e) Zhang, H.; Wang, Y.; Voelter, W. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1243-1246.  
f) Alonso, I.; Khair, N.; Martin-Lomas, M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1477-1480.

- g) Nagai, H.; Matsumura, S.; Toshima, K. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 10233-10237.
- 41** - Crich, D.; Sun, S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4506-4507 ; *ibid.* **1997**, *62*, 1198-1199.
- 42** - a) Chen, M.-Y.; Patkar, L. N.; Chen, H.-T.; Lin, C.-C. *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 1327-1332.  
b) Agnihotri, G. ; Misra, A. K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8113-8116.
- 43** - a) Crich, D.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 435-436.  
b) Crich, D. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1144-1153.
- 44** - Gildersleeve, J.; Pascal, R. A., Jr.; Kahne, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5961-5969.
- 45** - a) Garcia, B. A.; Poole, J. L.; Gin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7597-7598.  
b) Di Bussolo, V.; Kim, Y.-J.; Gin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13515-13516.
- 46** - Honda, E.; Gin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7343-7352.
- 47** - Codée, J. D. C.; Hossain, L. H.; Seeberger, P. H. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3251-3254.
- 48** - Nguyen, H. M.; Poole, J. L.; Gin, D. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 414-417.
- 49** - a) Nguyen, H. M.; Chen, Y.; Duron, S. G.; Gin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8766-8772.  
b) Boebel, T. A.; Gin, D. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5874-5877.
- 50** - Garcia, B. A.; Gin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4269-4279.
- 51** - Chapat, J.-F.; Finiels, A.; Joffre, J.; Moreau, C. *J. Catal.* **1999**, *185*, 445-453.
- 52** - a) Chaubal, N. S.; Joshi, V. Y.; Sawant, M. R. *J. Mol. Catal. A* **2007**, *267*, 157-164.  
b) Allam, A.; Behr, J.-B.; Dupont, L.; Nardello-Rataj, V.; Plantier-Royon, R. *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 731-739.  
c) Hu, X. ; Lievens, C.; Li, C.-Z. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1427-1434.
- 53** - a) Lüders, H. Non ionic surfactants: alkyl polyglucosides, dans *Surfactant Science Series vol. 91* ; Eds. Balzer, D.; Lüders, H. Marcel Dekker Inc., New York, **2000**, pp 31-33.  
b) Estrine, B. ; Bouquillon, S. ; Hénin, F. ; Muzart, J. *Green Chem.* **2005**, *7*, 219-223.
- 54** - a) Balzer, D. Non ionic surfactants: alkyl polyglucosides, dans *Surfactant Science Series vol. 91* ; Eds. Balzer, D.; Lüders, H. Marcel Dekker Inc., New York, **2000**, p19.  
b) Martel, F.; Estrine, B.; Plantier-Royon, R.; Hoffmann, N.; Portella, C. *Top. Curr. Chem.*, 2010, **294**, 79-115.
- 55** - a) Head, D. L.; McCarty, C. G. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *16*, 1405-1408.  
b) Santosusso, T. M.; Swern, D. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2762-2769.
- 56** - De Bruijn, J. M. Reactions of monosaccharides in aqueous alkaline solutions, dans *Monosaccharides in alkaline medium : isomerization, degradation, oligomerization*, Technische Hogeschool Delft, **1986**, pp 5-24 ; Influence of reaction parameters on the

- final products of the alkaline degradation of monosaccharides, *ibid.* p 56.
- 57** - a) Davies, C. G. A.; Lubaza, T. P. *The Maillard reaction, application to the confectionary products*, **2005**.  
b) Kroh, L. W. *Food Chem.* **1994**, *51*, 373-379.
- 58** - a) Antal, M. J.; Mok, W. S. L.; Richards, G. N. *Carbohydr. Res.* **1990**, *199*, 91-109.  
b) Brands, C. M. J.; Van Boekel, M. A. J. S. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 4667-4675.
- 59** - a) Fagerson, I. S. *J. Agr. Food Chem.* **1969**, *17*, 747-750.  
b) Cottier, L.; Descotes, G.; Neyret, C.; Nigay, H. *Ind. Alim. Agric.* **1989**, *106*, 567-570.  
c) Golon, A.; Kuhnert, N. *J. Agr. Food Chem.* **2012**, *60*, 3266-3274.  
d) Paravisini, L.; Gourrat-Pernin, K.; Gouttefangeas, C.; Moretton, C.; Nigay, H.; Dacremont, C.; Guichard, E. *Flavour Frag. J.* **2012**, *27*, 424-432.  
e) Golon, A.; Kuhnert, N. *Food Funct.* **2013**, sous presse.
- 60** - Martins, S. I. F. S.; Jongen, W. M. F.; Van Boekel, M. A. J. S. *Trends Food Sci. Technol.* **2001**, *11*, 364-373.
- 61** - a) Clarke, M. A.; Edey, L. A.; Eggleston, G. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1997**, *52*, 441-470.  
b) Rufián-Henares, J. A.; Delgado-Andrade, C.; Morales, F. J. *J. Sci. Food Agric.* **2006**, *83*, 1321-1327.
- 62** - a) Defaye, J.; García Fernández, J. M. *Carbohydr. Res.* **1994**, *256*, C1-C4.  
b) Šimkovic, I.; Šurina, I.; Vričan, M. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2003**, *70*, 493-504.
- 63** - Ratsimba, V.; García Fernández, J. M.; Defaye, J.; Nigay, H.; Voilley, A. *J. Chromatogr. A* **1999**, *844*, 283-293.
- 64** - Quintas, M.; Guimarães, C.; Baylina, J.; Brandão, T. R. S.; Silva, C. L. M. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2007**, *8*, 306-315.
- 65** - a) Quintas, M.; Brandão, T. R. S.; Silva, C. L. M. *J. Food Eng.* **2007**, *78*, 537-545.  
b) *ibid.* **2007**, *83*, 483-491.
- 66** - Ajandouz, E. H.; Desseaux, V.; Tazi, S.; Puigserver, A. *Food Chem.* **2008**, *107*, 1244-1252.
- 67** - Dubois, M.-F.; Rigal, L.; Gaset, A. *Can. J. Chem.* **1997**, *73*, 1582-1590.
- 68** - a) Kuster, B. F. M. *Carbohydr. Res.* **1977**, *54*, 177-183.  
b) Kuster, B. F. M.; Temmink, H. M. G. *Carbohydr. Res.* **1977**, *54*, 185-191.  
c) Van Dam, H. E.; Kieboom, A. P. G.; Van Bekkum, H. *Starch* **1986**, *38*, 95-101.
- 69** - Tsai, P.-J.; Yu, T.-Y.; Chen, S.-H.; Liu, C.-C.; Sun, Y.-F. *Food Res. Internat.* **2009**, *42*, 380-386.

- 70 - Tomasik, P.; Palasinski, M.; Wiejak, S. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1989**, *47*, 203-277.
- 71 - Nikolov, P. Y.; Yaylayan, V. A. *J. Agr. Food Chem.* **2011**, *59*, 10104-10113.
- 72 - Moretton, C. Thèse, *Analyse des caramels liquides : développement et validation de nouvelles méthodes basées sur la chromatographie en phase liquide bidimensionnelle (LC-LC)*, **2009**, Université Claude Bernard-LYON 1.
- 73 - a) Timokhin, B. V.; Baransky, V. A.; Eliseeva, G. D. *Russian Chem. Rev.* **1999**, *68*, 73-84.  
b) Weingarten, R.; Cho, J.; Xing, R.; Curtis Conner, W. Jr.; Huber, G. W. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1280-1290.
- 74 - Huang, X.; Duan, H.; Barringer, S. A. *LWT - Food Sci. Technol.* **2011**, *44*, 1761-1765.
- 75 - Evans, W. L. *Chem. Rev.* **1929**, *6*, 281-315.
- 76 - a) Ajandouz, E. H.; Puigserver, A. *J. Agr. Food Chem.* **1999**, *47*, 1786-1793.  
b) Ajandouz, E. H.; Tchiakpe, L. S.; Dalle Ore, F.; Benajiba, A.; Puigserver, A. *J. Food Sci.* **2001**, *66*, 926-931.
- 77 - Raisi, A.; Aroujalian, A. *J. Food End.* **2007**, *80*, 370-373.
- 78 - a) Eggleston, G.; Trask-Morrell, B. J.; Vercellotti, J. R. *J. Agr. Food Chem.* **1996**, *44*, 3319-3325.  
b) Eggleston, G.; Vercellotti, J. R.; Edy, L. A.; Clarke, M. A. *J. Carbohydr. Chem.* **1996**, *15*, 81-94.
- 79 - a) Richards, G. N. *Internat. Sugar J.* **1986**, *88*, 145-148.  
b) Richards, G. N.; Lowary, T. L. Effects of impurities on hydrolysis of sucrose in concentrated aqueous solutions, *Internat. Sugar J.* **1988**, *90*, 164-167.
- 80 - Ranoux, A.; Djanashvili, K.; Arends, I. W. C. E.; Hanefeld, U. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 760-763.
- 81 - Oefner, P. J.; Lanziner, A. H.; Bonn, G.; Bobleter, O. *Monatshefte für Chemie* **1992**, *123*, 547-546.
- 82 - Rahubadda, A.; Montoya, A.; Haynes, B. S. C5 Sugar decomposition products under hot compressed water conditions, School of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Sydney, NSW **2006**.
- 83 - a) Binder, J. B.; Blank, J. J.; Cefali, A. V.; Raines, R. T. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1268-1272.  
b) Kim, S. B.; Lee, M. R.; Park, E. D.; Lee, S. M.; Lee, H. K.; Park, K. H.; Park, M. J. *React. Kinet. Mech. Cat.* **2011**, *103*, 267-277.
- 84 - Jing, Q.; Lü, X.; *Chinese J. Chem. Eng.* **2007**, *15*, 666-669.
- 85 - Dunlop, A. P. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 204-209.
- 86 - Williams, D. L; Dunlop, A. P. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 239-241.
- 87 - Raharja, S.; Barre, L.; Rigal, L.; Vidal, P. F. *Canadian J. Chem. Eng.* **1997**, *75*, 913-920.



- 88** - Evans, W. M. L.; Conaway, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 3680-3685.
- 89** - a) Yang, W.; Li, P.; Bo, D.; Chang, H. *Carbohydr. Res.* **2012**, *357*, 53-61.  
b) Lamminpää, K.; Ahola, J.; Tanskanen, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 6297-6303.
- 90** - a) Bishop, C. T.; Cooper, F. P. *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 2743-2758.  
b) Pater, R. H.; Coehlo, R. A.; Mowery, D. F., Jr. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3272-3277.  
c) Damez, C.; Bouquillon, S.; Harakat, D.; Hénin, F.; Muzart, J.; Pezron, I.; Komunjer, L. *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 154-162.  
d) Roy, B.; Mukhopadhyay, B. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3783-3787.  
e) Guchhait, G.; Misra, A. K. *Catal. Commun.* **2011**, *14*, 52-57.  
f) Pfaffe, M.; Mharwald, R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 792-795.
- 91** - Capon, B. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 407-498.
- 92** - Corma, A.; Iborra, S.; Miquel, S.; Primo, J. J. *Catal.* **1996**, *161*, 713-719.
- 93** - Corma, A.; Iborra, S.; Miquel, S.; Primo, J. J. *Catal.* **1998**, *180*, 218-224.
- 94** - Rao Vidadala, S.; Hotha, S. *Chem. Commun.* **2009**, 2505-2507.
- 95** - a) Matsubara, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 718-722.  
b) Zurabyan, S. E.; Bílik, V.; Bauer, S. *Chem. Zvesti* **1969**, *23*, 923-927.  
c) Koto, S.; Hirooka, M.; Tashiro, T.; Sakashita, M.; Hatachi, M.; Kono, T.; Shimizu, M.; Yoshida, N.; Kurasawa, S.; Sakuma, N.; Sawazaki, S.; Takeuchi, A.; Shoya, N.; Nakamura, E. *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*, 2415-2424.
- 96** - Chettham, N. W. H.; Sirimane, P. *Carbohydr. Res.* **1981**, *96*, 126-128.
- 97** - Umemura, M.; Hayashi, S.; Nakagawa, T.; Urakawa, H.; Kajiwara, K. *J. Molec. Str. Theochem* **2003**, *636*, 215-228.
- 98** - Tilstam, U. *Org. Process. Res. Dev.* **2012**, *16*, 1273-1278.
- 99** - Caes, B. R.; Raines, R. T. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 353-356.
- 100** - Gaylord Chemical Corporation. Dimethyl Sulfoxide (DMSO) Physical Properties, <http://www.gaylordchemical.com/bulletins/bulletin101b/bulletin101b.pdf> (accessed January 2011).
- 101** - Fagan, P. J.; Ozer, R.; Till, E. J. Int. Patent WO 2013/101999, E. I. Du Pont de Nemours and Co., **2013**.
- 102** - To Hoai, N.; Sasaki, A.; Sasaki, M.; Kaga, H.; Kakuchi, T.; Satoh, T. *Carbohydr. Res.* **2011**, *346*, 1747-1751.
- 103** - a) Kawamoto, H.; Hatanaka, W.; Saka, S. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2003**, *70*, 303-313.  
b) Kawamoto, H.; Saito, S.; Hatanaka, W.; Saka, S. *J. Wood Sci.* **2007**, *53*, 127-133.

c) Kawamoto, H.; Saito, S.; Saka, S. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2008**, *82*, 78-82.

**104** - McCurry, P. M., Jr.; Pickens, C. E., US Patent 4,950,743, Henkel KGaA, **1990**.

# CHAPITRE III

## SYNTHESE DE POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE PAR CONVERSION DIRECTE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

---

Introduction	153
<b>I. Rappels bibliographiques : la biomasse lignocellulosique</b>	<b>153</b>
I.1. Utilisation de la biomasse comme matière première et source d'énergie	153
I.2. Composés constitutifs de la biomasse lignocellulosique	154
I.3. De la biomasse lignocellulosique aux PolyGlycosides d'Alkyle	158
<b>II. Les substrats de l'étude</b>	<b>162</b>
II.1. Choix des substrats	162
II.2. Composition chimique des substrats lignocellulosiques de l'étude	167
<b>III. Transglycosidation des substrats lignocellulosiques</b>	<b>169</b>
III.1. Facteurs pouvant influencer la réactivité des substrats	169
III.2. Réaction de transglycosidation des substrats	170
<b>IV. Transglycosidation des substrats lignocellulosiques activée par les micro-ondes</b>	<b>173</b>
IV.1. Rappel bibliographique : effet des micro-ondes sur la biomasse	173
IV.2. Activation de la transglycosidation des substrats par les micro-ondes	175
<b>V. Transglycosidation des substrats lignocellulosiques en présence d'un solvant : le diméthylsulfoxyde</b>	<b>179</b>
V.1. Transglycosidation du xylane en présence de DMSO	179
V.2. Transglycosidation des hémicelluloses de peuplier dans le DMSO	184
<b>VI. Conclusion</b>	<b>187</b>
Partie expérimentale	188
Références bibliographiques	199

---



## INTRODUCTION

Ces dernières années, la valorisation non-alimentaire de la biomasse lignocellulosique a bénéficié d'un énorme regain d'intérêt, en réponse aux considérations économiques et environnementales liées à l'utilisation poussée des ressources pétrochimiques. Les co-produits de l'agriculture et les résidus agro-industriels peuvent être utilisés comme source renouvelable d'énergie et comme matière première pour la production de nombreux composés chimiques et de bio-produits. A cette fin, les procédés de transformation des polymères végétaux, tels que la cellulose et l'amidon, en tensioactifs glycosidiques ont fait l'objet de nombreuses études et de plusieurs brevets. Cependant, la transposition de tels procédés à la conversion directe de substrats lignocellulosiques reste complexe à cause de la diversité de la composition de ces substrats. Depuis 2010, ARD a obtenu des résultats concluants sur la transglycosidation du xylane et des hémicelluloses des co-produits du blé<sup>1,2</sup>. Leur procédé souffre, néanmoins, de l'utilisation de grandes quantités d'acide sulfurique et d'alcool. Enfin, la cellulose et la lignine, qui sont les principaux constituants du substrat résiduel, restent mal valorisées à l'heure actuelle.

Notre démarche va donc consister à adapter la méthode de synthèse d'APGs développée dans le deuxième chapitre de ce mémoire, à la conversion directe de la biomasse lignocellulosique en APGs. Avant d'explicitier en détail toute la stratégie suivie pour cette adaptation, nous exposerons succinctement la diversité et la complexité de la composition de la biomasse lignocellulosique. Puis, après avoir présenté les matières premières de l'étude, les résultats de la transglycosidation de ces substrats par un alcool gras seront présentés et leur différence de réactivité sera discutée. Une deuxième partie sera dédiée à l'utilisation des micro-ondes comme mode d'activation de la transglycosidation. Nous décrirons ensuite l'effet d'un solvant sur la réaction des matières premières avec un alcool gras. Les APGs produits par transglycosidation des substrats lignocellulosiques seront isolés et leurs propriétés physico-chimiques seront évaluées. Enfin, la réaction de transglycosidation sera utilisée comme méthode de prétraitement de la biomasse dans un procédé de production de D-glucose par saccharification en milieu acide concentré.

## I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES : LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

### I.1. Utilisation de la biomasse comme matière première et source d'énergie renouvelable

On appelle biomasse toute matière provenant du vivant. La production de biomasse par biosynthèse est estimée à 170 gigatonnes par an<sup>3</sup>, avec une capacité de renouvellement de 3 % par an<sup>4</sup>. Cette biomasse végétale est divisée en trois catégories : le bois, les plantes et cultures et les algues<sup>5-9</sup>.

L'énergie fournie par la biomasse représente à l'heure actuelle environ 10% de la consommation énergétique mondiale. Elle est utilisée comme matière première pour la fabrication de biocarburants<sup>4,10</sup>. A titre d'exemple, on peut citer l'éthanol, obtenu par fermentation des hexoses présents dans le blé, la betterave et la lignocellulose issue du bois, des sous-produits de l'agriculture ou des déchets industriels<sup>11</sup>.

La biomasse est également de plus en plus utilisée comme matière première renouvelable pour la chimie<sup>4,10</sup>. C'est dans le cadre du concept de chimie verte que sont ainsi produits chaque année de nombreux composés d'origine renouvelable tels que les biolubrifiants (ex. les dérivés de l'acide sébacique, obtenu à partir de l'huile de ricin), les agro-tensioactifs (ex. les polyglycosides d'alkyle (APGs)), les synthons pour la chimie fine (ex. le furfural obtenu à partir de pentosanes) et les biomatériaux (ex. amidon, cellulose, gluten, tanins ...).

La valorisation non-alimentaire des ressources végétales reste un grand défi car la composition chimique de la biomasse en constituants pariétaux (cellulose, hémicelluloses, lignine) est complexe et variée<sup>12</sup>. Par conséquent, les procédés développés ne sont souvent efficaces que sur un seul type de substrat végétal, et font intervenir de nombreuses étapes de séparation, de raffinage et de transformation des constituants pariétaux, dont le coût n'est pas négligeable.

## I.2. Composés constitutifs de la biomasse lignocellulosique

La particularité des cellules de la matière végétale tient à leur membrane, qui sépare leur cytoplasme du milieu extérieur : elle forme une structure pluri-lamellaire constituée principalement de polysides (la cellulose et les hémicelluloses) et de lignine, dans laquelle chaque couche a une structure différente. La biomasse contient généralement 35 à 50 % de cellulose, 20 à 35 % d'hémicelluloses et 10 à 25 % de lignine, étroitement liées par des interactions physiques et chimiques. Elle contient également 5 à 10 % de protéines structurales et de petites quantités de pectine et de cendres<sup>13</sup>. La teneur en constituants pariétaux peut être déterminée par la méthode Van Soest and Wine, encore appelée méthode NDF/ADF. Cette méthode gravimétrique repose sur la différence de solubilité des constituants dans un détergent neutre (NDF) et un détergent acide (ADF).

### I.2.1. La cellulose

La cellulose est un homopolysaccharide dont le motif de répétition est la cellobiose (deux molécules de D-glucose reliées par une liaison  $\beta$ -(1→4)) dont le degré de polymérisation est supérieur à 10 000. La structure de la cellulose est simple et ordonnée. Les chaînes linéaires de cellulose, reliées entre elles par de nombreuses liaisons hydrogène, s'agrègent pour former des fibrilles cristallines. Cette structure cristalline, insoluble dans la plupart des solvants, est en partie responsable de la résistance de la paroi végétale aux dégradations bactériennes.

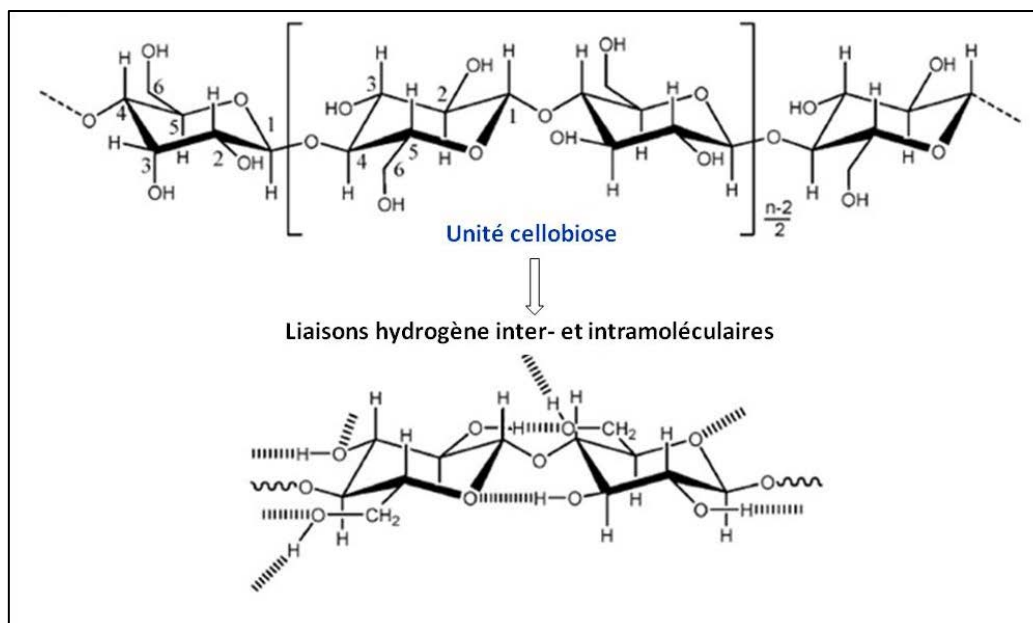


Figure III.1. Représentation schématique de la structure de la cellulose

Comme la cellulose comporte également des zones amorphes, elle présente un taux de cristallinité variable. Les modifications chimiques se produisent plus facilement dans les régions amorphes que dans les régions cristallines. Ainsi la vitesse d'hydrolyse acide de la cellulose s'opère d'abord rapidement (pendant la dépolymérisation des zones amorphes) puis elle ralentit, les zones cristallines étant peu affectées par la dépolymérisation<sup>14</sup>. La conversion complète de la cellulose en oligosaccharides hydrosolubles requiert souvent un prétraitement physique ou chimique (enzymes, acide), de manière à désassembler la structure supramoléculaire de la cellulose par rupture des liaisons hydrogène, améliorant ainsi sa réactivité.

### I.2.2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont extraites de l'holocellulose par action de solutions alcalines permettant, après précipitation et purification, de séparer les différents types d'hémicelluloses<sup>15,16</sup>. Le terme « holocellulose » désigne le résidu obtenu après délignification d'un matériau végétal et contenant la cellulose et les hémicelluloses.

Contrairement à la cellulose, les hémicelluloses<sup>17</sup> sont composées à la fois d'hexoses, de pentoses et de sucres acides, sous forme d'hétéropolysaccharides complexes de degré de polymérisation inférieur à 200. Il est difficile de dépeindre précisément les caractéristiques des hémicelluloses car leurs structures et leurs concentrations dépendent de l'espèce végétale<sup>18-20</sup>, de leur localisation au sein même des cellules et du procédé d'extraction employé<sup>16,18,19</sup>.

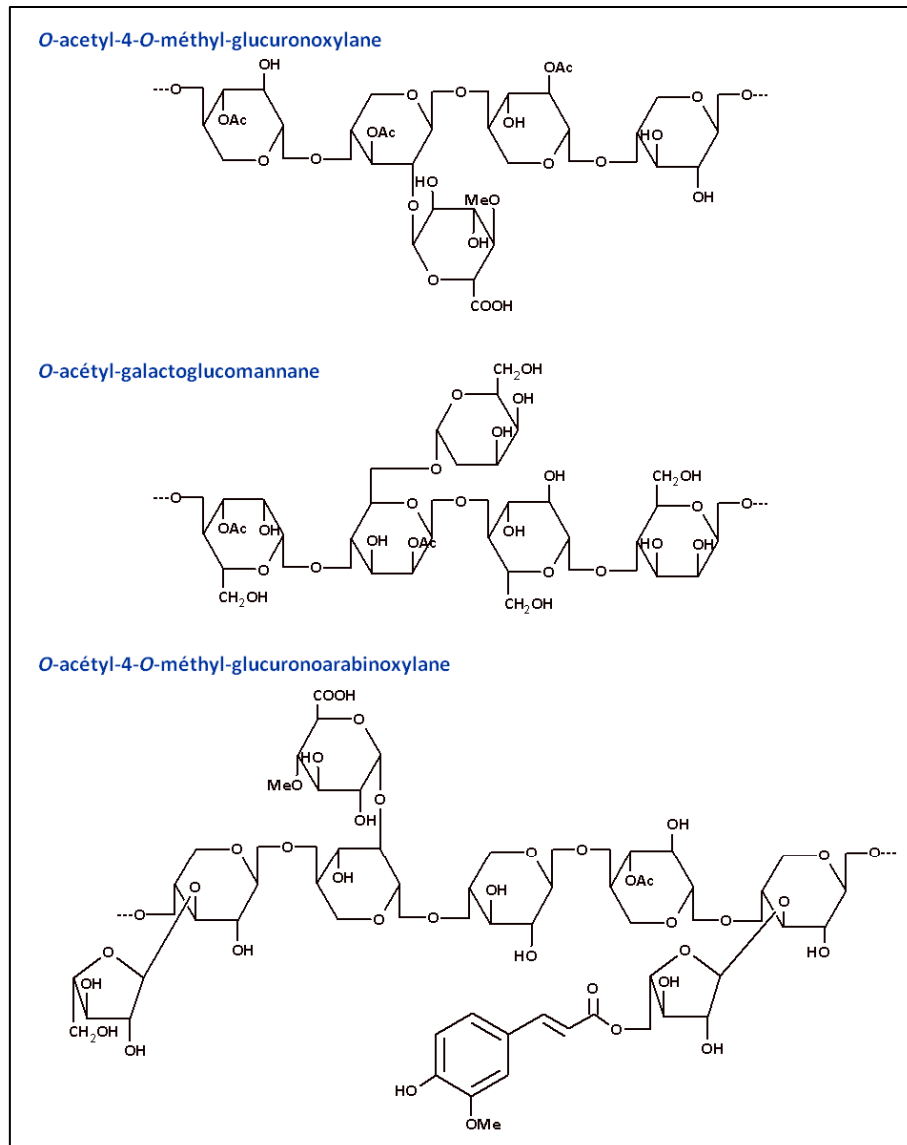
La nomenclature des hémicelluloses est déterminée de la manière suivante :

- ✗ Dans le cas d'un polymère linéaire, le suffixe *-ose* du glucide constituant la chaîne est remplacé par le suffixe *-ane* (ex : xylane).
- ✗ Dans le cas d'un polymère ramifié, les glucides greffés au squelette de base seront des préfixes alors que les unités glucidiques de la chaîne principale porteront le suffixe *-ane* (ex : glucuronoxylane).
- ✗ Dans le cas des polymères « entrecoupés », l'unité glucidique la plus représentée portera le suffixe *-ane* et les autres seront en préfixe (ex : glucomannane).

Les hémicelluloses sont classées en 4 groupes : les xylanes (les plus abondants), les mannanes, les xyloglucanes et les  $\beta$ -glucanes<sup>21</sup>. Les xylanes sont constitués d'un squelette de chaînes homopolymériques d'unités  $\beta$ -(1→4)-D-xylopyranoses, plus ou moins substituées par des résidus de L-arabinofuranose, d'acide glucuronique ou de l'éther 4-O-méthyl correspondant, et d'acides acétique, férulique et *p*-coumarique. La nature et la fréquence d'occurrence des résidus, et le degré de branchement des chaînes dépendent de l'espèce végétale<sup>18,19,22</sup>. En règle générale, les hémicelluloses des plantes annuelles contiennent 1 à 2 % de résidus *O*-acétyl, contre 3 à 17 % dans les hémicelluloses de bois. Les hémicelluloses acétylées sont solubles dans l'eau et dans certains solvants (DMSO, formamide, DMF ...). Plusieurs études ont montré que l'élimination des groupements acétyles améliore la digestibilité enzymatique de la cellulose et des chaînes xylaniques<sup>23</sup>.

La masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) des hémicelluloses varie beaucoup d'un groupe à l'autre, mais aussi avec la méthode d'estimation utilisée<sup>22</sup>. Les hémicelluloses de céréales<sup>24</sup> sont constituées d'un squelette arabinoxylane de  $M_w$  comprise entre 60 et  $400 \cdot 10^3$  g.mol<sup>-1</sup>. Les hémicelluloses des bois durs contiennent essentiellement des glucuronoxylanes, tandis que celles des bois mous sont des glucomannanes<sup>18,25</sup>. Leur masse moléculaire<sup>22</sup> est estimée inférieure à  $100 \cdot 10^3$  g.mol<sup>-1</sup>.





**Figure III.2.** Représentation schématique de la structure des hémicelluloses les plus abondantes dans les bois durs (*O*-acétyl-4-*O*-méthyl-glucuronoxylane), les bois mous (*O*-acétyl-galactoglucomannane) et les céréales (*O*-acétyl-4-*O*-méthyl-glucuronoarabinoxylane)

### I.2.3. La lignine

La lignine est un polymère tridimensionnel amorphe complexe, composé d'unités phénylpropanes. Les trois monomères de répétition, l'alcool *p*-coumaryle, l'alcool coniféryle et l'alcool sinapyle, sont reliés entre eux par des liaisons éther. La lignine est enchevêtrée dans les fibres de cellulose, qu'elle protège contre les agressions chimiques et microbiennes. Elle est également liée de façon covalente aux hémicelluloses par des liaisons benzyl ester avec le groupement carboxyle des acides uroniques. Des liaisons éther, plus stables, peuvent exister entre la lignine et les résidus arabinoses ou galactoses des xylanes et des mannanes<sup>17</sup>.

La lignine peut être séparée des autres composants de la biomasse par un traitement acido-catalysé dans un solvant organique (procédé Organosolv)<sup>26</sup>, par un traitement par vapeur sous haute pression, par le procédé Kraft, par le procédé sulfite etc.

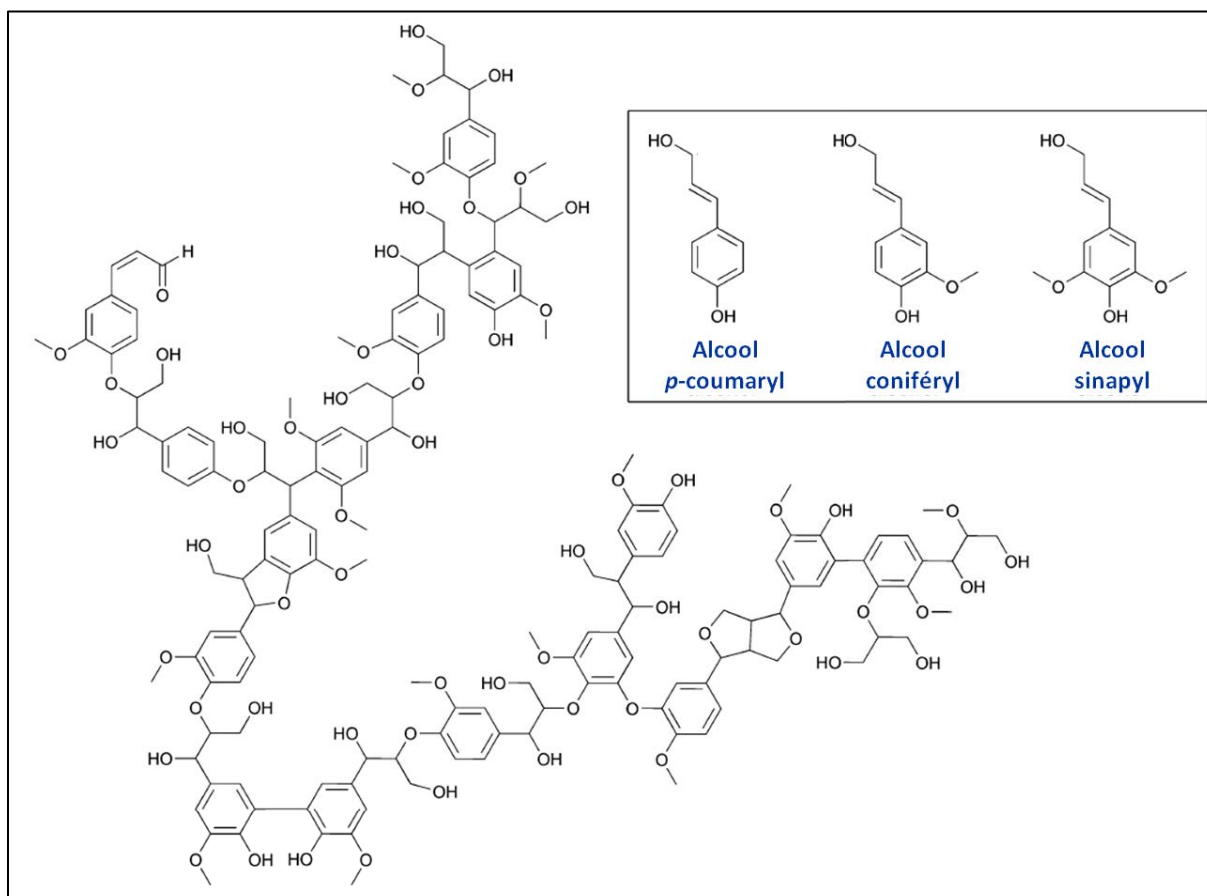


Figure III.3. Représentation schématique de la structure de la lignine

Les différences de composition chimique et structurale de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine sont responsables de leurs réactivités différentes. La décomposition et la dégradation de la cellulose est l'étape la plus difficile et la plus énergivore d'un procédé de conversion totale de la biomasse lignocellulosique<sup>27</sup>.

### I.3. De la biomasse lignocellulosique aux polyglucosides d'alkyle

#### I.3.1. Synthèse de polyglucosides d'alkyle à partir de l'amidon

Dans les années 1980, l'amidon est apparu comme une matière première potentielle pour la production de polyglucosides d'alkyle, grâce à sa présence ubiquitaire dans la nature et son faible coût par rapport au D-glucose<sup>28</sup>. L'amidon est un biopolymère composé de :

- l'amylose, polymère linéaire de molécules de D-glucose liées en  $\alpha$ -(1→4),
- l'amylopectine, polysaccharide branché composé de chaînes de  $\alpha$ -(1→4)-D-glucose, reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$ -(1→6).

L'amylose et la cellulose, bien que toutes deux constituées d'unités glucopyranoses reliées en (1→4), ont des réactivités très différentes. Dans l'amylose, les liaisons α-1,4-glycosidiques conduisent à une structure hélicoïdale facilement accessible par les agents chimiques et enzymatiques (Figure III.4).

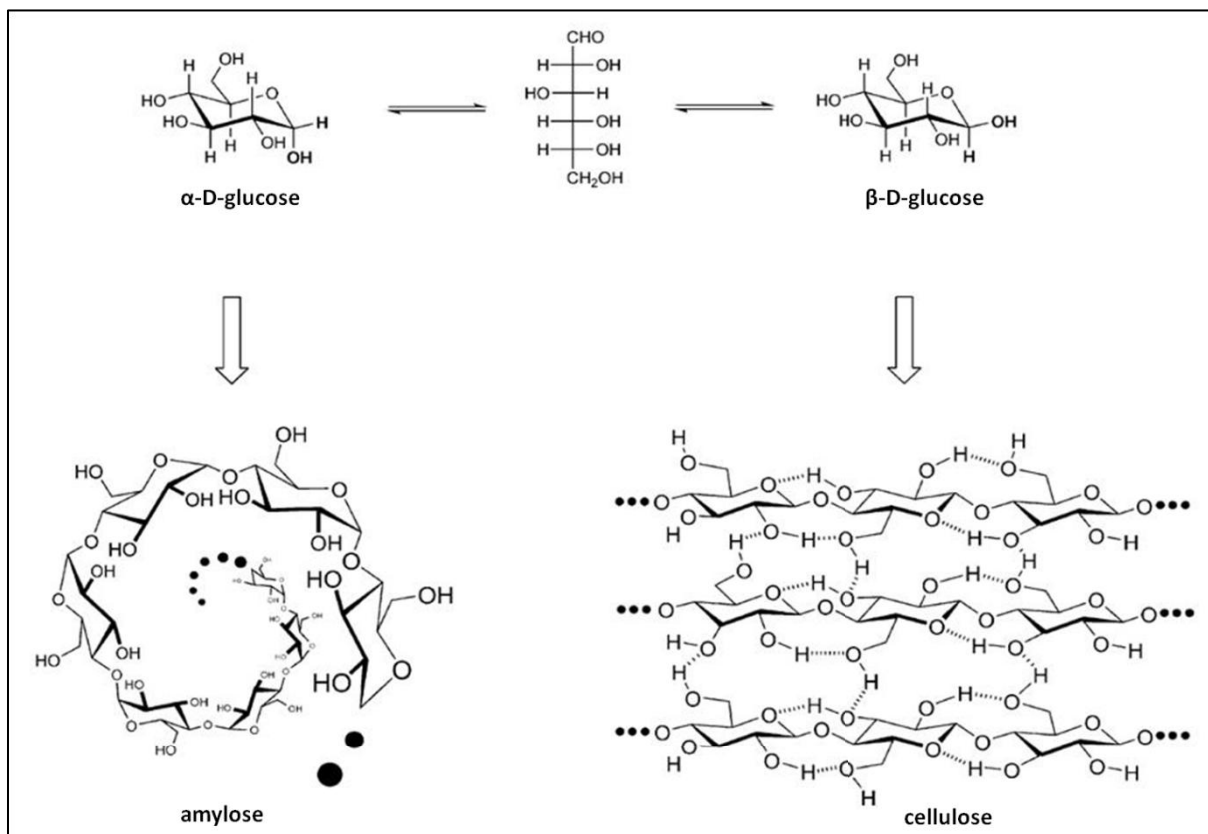


Figure III.4. Structure des biopolymères de D-glucose<sup>29</sup>

La glycosidation de l'amidon impose des conditions réactionnelles plus drastiques que la glycosidation de monosaccharides ou de simples glycosides d'alkyle, du fait de sa structure macromoléculaire et de la faible solubilité de l'amylose et de l'amylopectine dans les alcools hydrophobes. Lüders<sup>30</sup> a breveté un procédé de glycosidation de l'amidon par le butanol à 160-165 °C, sous pression, catalysée par l'acide *p*-toluènesulfonique. L'isolation et la purification des glucosides de butyle obtenus sont coûteuses car en plus de ses conditions drastiques, la butanolyse favorise la formation de nombreux sous-produits indésirables.

### I.3.2. Synthèse de polyglucosides d'alkyle à partir de la cellulose

La transformation de la cellulose en tensioactifs glycosidiques a fait l'objet de plusieurs études.

Deng *et al.*<sup>31</sup> ont étudié la capacité de différents acides organiques et minéraux à catalyser la conversion de la cellulose cristalline en glucopyranosides de méthyle, sous pression et à une température inférieure à 200 °C. Les auteurs ont montré que les hétéropolyacides de

Keggin ( $H_4SiW_{12}O_{40}$  et  $H_3PW_{12}O_{40}$ ) sont aussi efficaces que l'acide sulfurique dilué, conduisant à un rendement supérieur à 40 %. Le lévulinate de méthyle est le principal sous-produit. La transposition des conditions réactionnelles à la synthèse de glucopyranosides d'éthyle n'a pas posé de problème<sup>32</sup>.

Corma et Villandier<sup>33</sup> ont recherché les conditions réactionnelles optimales permettant de coupler la réaction d'hydrolyse de la cellulose et la réaction de glycosidation de Fischer. Ils ont mis à profit la capacité des liquides ioniques à solubiliser la cellulose<sup>34</sup> et, en présence de certains catalyseurs acides, à la dépolymériser<sup>35</sup>. Ainsi, des rendements massiques en glucosides de butyle, d'hexyle et d'octyle supérieurs à 60 % ont été obtenus par réaction de la cellulose avec les alcools correspondants, en présence du liquide ionique [bmIm]Cl et de quantités catalytiques d'eau et de résine Amberlyst-15.

Ignatyev *et al.*<sup>36</sup> ont décrit la cinétique de formation des glucosides de butyle et d'octyle à partir de la cellulose dans le liquide ionique [bmIm]Cl. Ils ont ensuite étendu leur étude à la conversion directe de la cellulose en glucosides de dodécyle. Cependant, malgré la présence du liquide ionique, la grande différence de polarité entre le dodécanol et le glucose issu de l'hydrolyse de la cellulose empêchait la formation des APGlu. Les auteurs ont proposé une approche alternative pour la préparation d'APGlu à longue chaîne, par butanololyse de la cellulose suivie de la transglycosidation par un alcool gras des glucosides de butyles obtenus.

### I.3.3. Synthèse de polyglycosides d'alkyle à partir des hémicelluloses

#### I.3.3.a. Synthèse de polypentosides d'alkyle par conversion directe du xylane

En 2010, Bouxin *et al.*<sup>1</sup> ont publié les premiers résultats sur la conversion directe du xylane *Oat spelt* (flocons d'avoine) en polypentosides d'alkyle (APPs) sans solvant ni liquide ionique (Figure III.5). La réaction est catalysée par l'acide sulfurique et s'opère à 90 °C à pression atmosphérique. Une quantité catalytique d'eau dans le milieu optimise la conversion du xylane. Les auteurs ont justifié l'excellente réactivité du xylane par rapport à celle de l'amidon par un degré de polymérisation des chaînes de xylose nettement inférieur à celui des chaînes de glucose. Les propriétés physico-chimiques des APPs dérivés du xylane sont comparables à celles des APPs dérivés de monosaccharides.

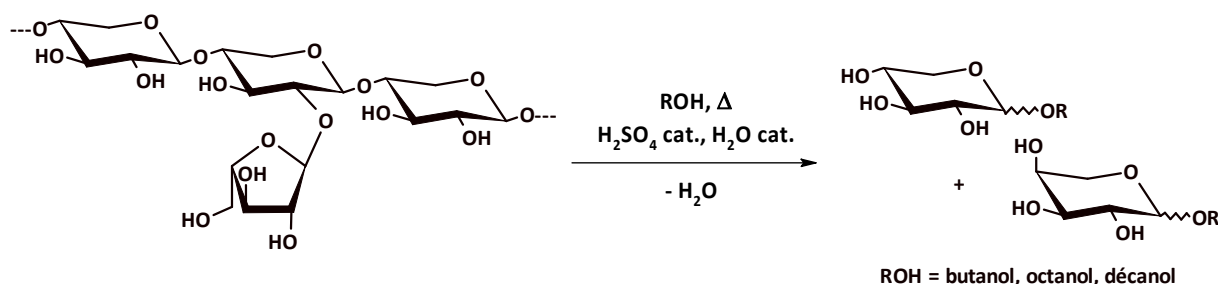


Figure III.5. Conversion directe du xylane en polypentosides d'alkyle

Sekine *et al.*<sup>37</sup> ont utilisé le liquide ionique [bmIm]Cl comme solvant pour la conversion directe du xylane en xylosides d'alkyle à chaîne grasse, catalysée par l'acide 10-camphorsulfonique.

Ochs *et al.*<sup>2b</sup> ont étudié la production enzymatique d'oligoxylosides d'alkyle par des xylanases. Afin d'évaluer la façon dont les résidus L-arabinoses branchés sur la chaîne xylanique peuvent impacter les proportions d'oligoxylosides d'alkyle, la réaction du pentan-1-ol a été réalisée avec le xylane *Oat spelt* (rapport Xyl/Ara = 8,3) et le xylane *Birchwood* (bois de bouleau) (rapport Xyl/Ara = 333,3). Le xylane *Birchwood* est converti en trois produits principaux: le  $\beta$ -D-xylopyranoside de pentyle, le  $\beta$ -D-xylobioside de pentyle et le  $\beta$ -D-xylotrioside. Le xylane *Oat spelt* conduit également à ces trois produits, ainsi qu'à deux autres composés : le [3'-O- $\alpha$ -L-arabinofuranosyl]- $\beta$ -D-xylobioside de pentyl et son analogue xylotrioside.

### I.3.3.b. Synthèse de polyglycosides d'alkyle par conversion directe de la biomasse

Marinkovic *et al.* ont adapté le procédé de transglycosidation du xylane<sup>1</sup> à la synthèse de polypentosides de décyle par conversion directe des hémicelluloses du son de blé<sup>2a</sup>. Un rendement de 99,5 % en L-arabinosides de décyle et 95,5 % en D-xylosides de décyle a été obtenu en 3 h à 100 °C avec 14 éq. mass. de décanol, 10 % d'acide sulfurique et 10 % d'eau (par rapport à la masse de son) (Tableau III.1, Entrée 1). L'étude des propriétés physico-chimiques a montré que les pentosides de décyle issus du son ont une CMC légèrement supérieure à celle des xylosides de décyle produit par glycosidation du D-xylose. Ceci est dû à la présence d'impuretés, telles que les polluants inorganiques et les protéines, initialement présents dans le son et qui se retrouvent dans le mélange d'APPs.

Entrée	Substrat	Alcool	Rendement en monoglycosides d'alkyle (%)		
			Xylosides	Arabinosides	Glucosides
1	Son de blé	Décanol	95,5	99,5	-
2		Hexanol	91,0	95,0	67,0
3	Paille de blé	Décanol		95,2	14,2
4		Hexanol	95,0	95,0	11,0

Conditions réactionnelles : son ou aille de blé, alcool gras (14 éq.), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 éq.), H<sub>2</sub>O (0,1 éq.), 109 °C

**Tableau III.1.** Synthèse de polyglycosides d'alkyle par conversion directe du son et de la paille de blé

Les conditions de synthèse ont été appliquées à la conversion du son et de la paille de blé en glycosides d'hexadécyle<sup>2c</sup> et de décyle<sup>2b,d</sup> (Tableau III.1, Entrées 2 et 4). La transglycosidation de la paille par l'héxanol a conduit à un résidu solide, riche en lignine et en cellulose, qui pourrait être valorisé de deux manières :

- ↳ l'hydrolyse enzymatique de ce résidu conduit à un rendement de 63 % de D-glucose en 72 h, bien supérieur à celui de l'hydrolyse enzymatique de la paille de départ. La réaction de transglycosidation pourrait donc être employée comme méthode de prétraitement dans un procédé de production d'éthanol.
- ↳ la lignine contenue dans ce résidu possède une  $M_w$  supérieure à celle des lignines obtenues par un procédé Organosolv classique. Cette propriété la rend potentiellement intéressante pour la synthèse de résines phénoliques.

## II. LES SUBSTRATS DE L'ETUDE

### II.1. Choix des substrats

Le choix des substrats de notre étude a été dicté par plusieurs considérations.

L'intérêt de notre démarche réside dans la mise au point d'un procédé de synthèse d'APGs qui devra être robuste, « vert » et transposable à l'échelle industrielle et à de nombreux substrats végétaux. La première partie de ce chapitre offre un aperçu de la variabilité qui affecte la composition des végétaux au sein d'une même catégorie de biomasse, par les diversités et complexités structurales des constituants pariétaux.

Les conditions réactionnelles de transformation du xylane en APGs semblent être facilement adaptables à la transformation de matières premières végétales non prétraitées. Son utilisation comme substrat modèle pour définir les conditions de synthèse optimales devrait être concluante. Les xylanes *Oat spelt* et *Birchwood* n'étant plus commercialisés au moment de notre étude, nous avons choisi le **xylane Beechwood** (bois de hêtre). Au vu des résultats précédemment évoqués sur la transglycosidation de la paille de blé, il nous a semblé intéressant de poursuivre les travaux d'ARD sur des substrats n'appartenant pas à la catégorie des plantes annuelles et céréalières. Notre choix s'est donc également orienté vers un substrat dans la catégorie des bois : le **bois de peuplier**.

Afin de discuter l'influence de l'origine botanique des matières premières sur leur réactivité dans la réaction de transglycosidation, nous allons présenter un état des lieux relatif à la composition chimique de la paille de blé, du bois de peuplier et des xylanes.

#### II.1.1. La paille de blé

Le terme « paille » désigne les tiges et les feuilles sèches, co-produits de la récolte du grain des céréales à paille (blé, orge, avoine, seigle et riz).

##### II.1.2.a. Production

Le blé est l'une des productions agricoles les plus importantes à l'échelle mondiale avec celle du riz et du maïs. En 2011/2012, plus de 690 millions de tonnes de blé ont été produites dans le monde, dont plus de 135 millions de tonnes en Europe<sup>38</sup>. La France est le

premier producteur européen de blé, avec plus de 38 millions de tonnes<sup>39</sup> en 2011. On estime la production française de paille à 25 millions de tonnes par an, dont moitié de paille de blé<sup>40</sup>. Près d'un tiers de la production n'est pas récolté et est enfoui ou brûlé au champ, afin d'enrichir les sols en éléments minéraux et d'assurer la pérennité de leur qualité agronomique. 60 % des pailles non récoltées pourraient être disponibles pour de nouveaux usages sans concurrencer les usages traditionnels ou mettre en péril le bilan organique et minéral des sols<sup>41</sup>.

### II.1.2.b. Composition chimique de la paille

Dans la paroi primaire des cellules, les hémicelluloses présentent une structure peu ramifiée d'une longueur moyenne de chaîne xylanique de 200 unités de xyloses<sup>42</sup>. Elles constituent une phase amorphe dans laquelle baigne un réseau de fibres de cellulose peu organisées<sup>43</sup>. La structure d'ensemble est peu lignifiée. La paroi secondaire, plus organisée, est stratifiée et épaissie par des dépôts de cellulose très cristalline, disposés en sous-couches orientées, qui forment une charpente fibrillaire très compacte, procurant une grande résistance mécanique, avec imprégnation possible de lignine.

La composition en hémicelluloses, lignine, cellulose, protéines et cendres de la paille de blé est très variable<sup>43,44</sup> (Tableau III.2), d'une part à cause de la variabilité de la matière végétale<sup>45</sup>, fonction de la nature du sol, du climat et de l'état de maturité de la plante au moment de la récolte, et d'autre part, à cause des différentes méthodes d'analyse employées<sup>46</sup>. De manière générale, la cellulose est le constituant majoritaire, suivie par les hémicelluloses. Le rapport entre les proportions d'unités D-xylose et de résidus L-arabinose, noté Xyl/Ara, est compris entre 7 et 10. La paille est une matière végétale peu lignifiée comparativement au bois.

Référence	Magro, 1995 <sup>41</sup>	Sun, 1995 <sup>47</sup>	Markessini, 1997 <sup>48</sup>	Maréchal, 2001 <sup>49</sup>
Hémicelluloses	28,7 % <sup>(1)</sup>	32,6 % <sup>(5)</sup>	34,0 % <sup>(1)</sup>	31,7 % <sup>(1)</sup>
Lignine	12,7 % <sup>(1)</sup>	14,1 % <sup>(6)</sup>	14,1 % <sup>(1)</sup>	10,0 % <sup>(1)</sup>
Cellulose	43,0 % <sup>(1)</sup>	37,8 % <sup>(7)</sup>	38,1 % <sup>(1)</sup>	40,8 % <sup>(1)</sup>
Protéines	2,6 % <sup>(2)</sup>	1,7 % <sup>(2)</sup>	nd	2,4 % <sup>(2)</sup>
Cendres	3,2 % <sup>(3)</sup>	7,9 % <sup>(3)</sup>	6,4 % <sup>(3)</sup>	5,9 % <sup>(3)</sup>
Xyl/Ara	7,6 <sup>(4)</sup>	10,1 <sup>(4)</sup>	nd	7,0 <sup>(8)</sup>

<sup>(1)</sup> Dosées par la méthode de Van Soest and Wine (ADF/NDF)

<sup>(2)</sup> Mesurée par différence après extraction au chlorite

<sup>(3)</sup> Déterminées par calcination à 550 °C

<sup>(4)</sup> Déterminé par CPG

<sup>(5)</sup> Dosée après extraction alcaline

<sup>(6)</sup> Dosée par la méthode de Klason

<sup>(7)</sup> Délignification par CLO<sup>-</sup> + hydrolyse acide

<sup>(8)</sup> Déterminé par HPLC

Tableau III.2. Compositions chimiques des pailles de blé relevées dans la littérature

D'après Sun *et al.*<sup>50</sup>, la fraction hémicellulosique de la paille, dosée après extraction par une solution de soude (0,5 M) à 37 °C pendant 2 h, est composée de chaînes principales  $\beta$ -(1→4)-D-xylanes et de plusieurs substituants attachés à la chaîne principale (Tableau III.3). 1 à 2 % des unités D-xylopyranose sont *O*-acétylées en position 2 ou 3 et 1 à 2 % d'acides phénoliques (férulique et *p*-coumarylique) sont reliés à la chaîne principale par l'intermédiaire d'une liaison ester avec les résidus L-arabinofuranoses. Les hémicelluloses sont reliées à la lignine par des ponts « hémicellulose – liaison ester – (di)acide férulique – liaison éther – monomère de lignine ».

Substituant	Position d'attache	Fréquence d'occurrence
L-arabinofuranose	C-3 ( <i>D</i> -Xyl)	1 unité D-Xyl sur 15
D-xylopyranose	C-3 ( <i>D</i> -Xyl)	1 unité D-Xyl sur 19
Acide uronique	C-2 ( <i>D</i> -Xyl)	1 unité D-Xyl sur 26
Acide férulique	C-5 ( <i>L</i> -Ara)	1 résidu L-Ara sur 121
Acide <i>p</i> -coumarylique	C-5 ( <i>L</i> -Ara)	1 résidu L-Ara sur 243

Tableau III.3. Nature des substituants des hémicelluloses de la paille de blé

### II.1.2. Le bois de peuplier

Le peuplier fait partie des bois durs. Sa composition chimique varie en fonction de l'espèce végétale (Tableau III.4). En moyenne, il est composé de 42 à 49 % de cellulose, 16 à 23 % d'hémicelluloses, 21 à 29 % de lignine<sup>51</sup>. Cette teneur élevée en lignine doit être prise en considération dans les procédés de transformation du peuplier en biocarburants. Le peuplier contient 2 à 4 fois moins de cendres que la paille de blé, et un rapport Xyl/Ara plus élevé.

Référence	Ramaswamy, 2009 <sup>52</sup>	Pan, 2007 <sup>53</sup>	Wyman, 2009 <sup>54</sup>	Wyman, 2009 <sup>54</sup>
Hémicelluloses	19,5 %	21,7 %	21,5 %	20,4 %
Lignine	27,2 %	23,2 %	21,4 %	29,1 %
Cellulose	43,7 %	48,9 %	45,1 %	43,8 %
Cendres	1,3 %	1,9 % <sup>55</sup>	0,8 %	1,1 %
Xyl/Ara	22,3	> 100 <sup>i</sup>	35,6	24,8
Acétate	0 %	nr	5,7 %	3,6 %
Substances extractives	3,4 %	nr	3,4 %	3,6 %

<sup>i</sup> teneur en arabinane = 0 %

Tableau III.4. Compositions chimiques des peupliers relevées dans la littérature



La cellulose de peuplier est cristalline à 63 %, et 18 % des zones amorphes sont des surfaces fibrillaires inaccessibles aux solvants<sup>56</sup>. Kumar *et al.*<sup>57</sup> ont évalué l'impact de différents prétraitements thermochimiques sur l'index de cristallinité (CrI) et le degré de polymérisation en viscosité (DP<sub>v</sub>) de la cellulose de peuplier. Le bois de peuplier non traité possède un DP<sub>v</sub> de 3500, qui peut être diminué de 65 à 70 % par le prétraitement quel qu'il soit.

Les hémicelluloses de peuplier sont des *O*-acétyl-4-*O*-méthylglucuronoxylanes<sup>51</sup>, de degré de polymérisation moyen compris entre 50 et 300, et de M<sub>w</sub> estimée entre 38 et 42.10<sup>3</sup> g.mol<sup>-1</sup>. D'après Gabriellii *et al.*<sup>58</sup>, approximativement une unité de xylose sur 8 de la chaîne linéaire principale est substituée en C-2 par un groupement acide 4-*O*-méthyl- $\alpha$ -D-glucuronique.

La lignine du peuplier est essentiellement composée des monomères coniféryle et sinapyle avec un rapport moyen sinapyle/coniféryle compris entre 1,3 et 2,2<sup>51</sup>.

### II.1.3. Le xylane

#### II.1.3.a. Composition chimique des xylanes

La composition chimique, la M<sub>w</sub> et le DP des xylanes dépend de l'espèce végétale dont ils sont extraits (Tableau III.4). Afin d'alléger l'écriture, nous avons adopté la nomenclature suivante :

- *OSX*, xylane *Oat spelt* (flocons d'avoine)
- *BSX*, xylane *Barley straw* (paille d'orge)
- *BrX*, xylane *Birchwood* (bois de bouleau)
- *CSX*, xylane *Cotton seed* (graine de coton)
- *WBX*, xylane *White Bamboo* (bambou blanc)
- *BX*, xylane *Beechwood* (bois de hêtre)

La technique d'extraction du xylane à partir d'un substrat végétal, et les traitements qu'il subit ensuite (déacétylation, lavage, purification, décoloration ...) influencent considérablement sa composition chimique (Tableau III.5).

Espèce végétale	OSX <sup>1</sup>	OSX <sup>59</sup>	BSX <sup>a) 60</sup>	BSX <sub>10:1</sub> <sup>b) 61</sup>	BSX <sub>30:1</sub> <sup>b) 61</sup>	BrX <sup>64</sup>	BX <sup>62</sup>	CSX <sup>a) 64</sup>	WBX <sup>63</sup>
D-xylose	52,8 <sup>(1)</sup>	28,1 <sup>(1)</sup>	44,2 <sup>(5)</sup>	59,3 <sup>(5)</sup>	62,3 <sup>(5)</sup>	56,0 <sup>(1)</sup>	95,6	64,7 <sup>(1)</sup>	89,4 <sup>(1)</sup>
L-arabinose	6,7 <sup>(1)</sup>	3,5 <sup>(1)</sup>	15,2 <sup>(5)</sup>	20,3 <sup>(5)</sup>	19,7 <sup>(5)</sup>	0 <sup>(1)</sup>	0	0 <sup>(1)</sup>	5,8 <sup>(1)</sup>
D-glucose	7,3 <sup>(1)</sup>	31,9 <sup>(1)</sup>	15,7 <sup>(5)</sup>	12,5 <sup>(5)</sup>	9,8 <sup>(5)</sup>	0 <sup>(1)</sup>	3,7	0 <sup>(1)</sup>	1,9 <sup>(1)</sup>
Xyl/Ara	7,9	8,0	2,9	2,9	3,2	333,3 <sup>2b</sup>	-	-	15,4
Lignine	0,3	21,3 <sup>(3)</sup>	6,4 <sup>(6)</sup>	7,0 <sup>(6)</sup>	5,2 <sup>(6)</sup>	-	-	-	-
Cendres	4,0	-	-	-	-	-	2,1	-	-
Ac. uroniques	1,2 <sup>(7) 64</sup>	-	6,3 <sup>(7)</sup>	6,7 <sup>(7)</sup>	5,8 <sup>(7)</sup>	10,8 <sup>(7)</sup>	12,4	9,4 <sup>(7)</sup>	1,8
M <sub>w</sub>	79,2 <sup>(2) 65</sup>	30,0 <sup>(4)</sup>	28,0 <sup>(2)</sup>	40,9 <sup>(2)</sup>	40,0 <sup>(2)</sup>	-	35,5 <sup>(2)</sup>	-	47,2 <sup>(2)</sup>
DP <sub>w</sub>	-	194 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a)</sup> Xylane obtenu par extraction alcaline

<sup>b)</sup> Xylane obtenu par extraction alcaline peroxyde avec un rapport solution d'extraction/paille = 10:1 ou 30:1

- : non renseigné

<sup>(1)</sup> déterminé après hydrolyse acide

<sup>(2)</sup> déterminée par GPC

<sup>(3)</sup> déterminée après extraction alcaline et précipitation dans un mélange méthanol/2-propanol

<sup>(4)</sup> déterminée par SEC

<sup>(5)</sup> déterminé par CPG après hydrolyse acide et acétylation

<sup>(6)</sup> déterminé par CPG après oxydation alcaline nitrobenzène

<sup>(7)</sup> déterminé par colorimétrie selon la méthode de Blumenkrantz et Asboe-Hansen<sup>66</sup>

**Tableau III.5.** Degré de polymérisation, masse moléculaire moyenne en poids ( $10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et composition en monosaccharides, en acides uroniques, en lignine et en cendres (%) de différents xylanes

### II.1.3.b. Comportement des arabinoxyanes en solution dans l'eau

Les arabinoxyanes possèdent un comportement rhéologique particulier en solution aqueuse, que nous avons jugé important de présenter ici.

En solution aqueuse, les chaînes de  $\beta$ -(1→4)-D-xylose adoptent une conformation relativement flexible en hélice, qui n'est raidie que par une seule liaison hydrogène intramoléculaire entre deux monomères successifs (O3H-O'5). Ces chaînes ont tendance à s'aligner pour former des agrégats stabilisés par liaisons hydrogène intermoléculaires conduisant à une structure partiellement cristalline. Un xylane très peu ou pas substitué sera donc étroitement lié à la cellulose et quasi insoluble dans l'eau.

La présence de substituants L-arabinofuranoses, même en faible quantité, limite l'agrégation pour des raisons de gêne stérique et empêche la formation des liaisons hydrogène (O3H-O'5). De ce fait, un arabinoxylane, faiblement substitué en O-3, est flexible et conduit à une structure amorphe, moins étroitement liée à la cellulose et qui s'hydrate plus facilement<sup>67</sup>. Les molécules de xylose sont contraintes de se réarranger en un squelette

replié sur lui-même, abaissant la viscosité de la solution. C'est le cas des hémicelluloses de paille de blé.

Au-delà d'un certain taux de substitution, les molécules d'arabinose latérales raidissent les chaînes de xylose en les maintenant étendues. En solution aqueuse, les chaînes s'arrangent de façon aléatoire en bâtonnets rigides à l'origine d'une grande viscosité. C'est le cas des hémicelluloses du son de blé<sup>68-69</sup>.

Certains arabinoxyanes ne peuvent cependant pas être extraits de la paroi cellulaire par une solution aqueuse. Ceci est dû à la formation de liaisons esters covalentes entre le groupement hydroxyle des arabinoxyanes et le groupement carboxyle des acides glucuroniques présents dans la structure, et à la formation de ponts diacide férulique entre deux chaînes d'arabinoxyanes<sup>70</sup>, par l'intermédiaire des substituants arabinoxyanes en C(O)-3.

## II.2. Composition chimique des substrats lignocellulosiques de l'étude

La composition chimique du bois de peuplier et du xylane *Beechwood* ont été déterminées selon la méthode décrite dans la partie expérimentale. A titre de comparaison, les compositions chimiques du son et de la paille de blé et du xylane *Oat spelt* sont également répertoriées (Tableau III.6). Afin d'alléger l'écriture, nous avons adopté la nomenclature suivante : *WS*, paille de blé (Wheat straw) ; *WB*, son de blé (Wheat bran) ; *PW*, bois de peuplier (Poplar wood) ; *BX*, xylane de bois de hêtre (Beechwood). Les rendements maximums en pentosides d'alkyle et en glucosides d'alkyle des réactions de transglycosidation de la biomasse ont été calculés à partir des pourcentages de sucres neutres disponibles dans les substrats de départ.

Substrat	<i>BX</i>	<i>OSX</i> <sup>1</sup>	<i>PW</i>	<i>WS</i>	<i>WB</i> <sup>2a, c</sup>
Matière sèche	97,0 %	-	96,6 %	88,4 %	90,0 %
D-Xylose	60,0 %	52,8 %	14,6 %	21,5 %	24,9 %
L-Arabinose	1,6 %	6,7 %	0,02 %	2,4 %	13,2 %
D-Glucose	2,7 %	7,3 %	41,7 %	35,8 %	22,4 %
Lignine	0,7 %	0,3 %	24,8 %	21,7 %	8,1 %
Cendres	6,5 %	4,0 %	0,9 %	8,8 %	5,9 %
Acides uroniques	5,7 %	1,2 %	3,6 %	1,9 %	1,7 %
Xyl/Ara	37,5	7,9	730	9,0	1,9
Xyl/AUr	10,5	44	4,1	11,3	14,6

Tableau III.6. Composition chimique des substrats de l'étude, de la paille et du son de blé et du xylane *Oat spelt*

La teneur en D-xylose du BX est inférieure à celle donnée dans la littérature<sup>62</sup>. D'après Ochs *et al.*<sup>2b</sup>, et sachant que le rapport Xyl/Ara<sub>BX</sub> du xylane *Beechwood* est proche de celui du xylane *Oat spelt* (Xyl/Ara<sub>OS</sub> = 8,3 < Xyl/Ara<sub>BX</sub> = 37,5 <<< Xyl/Ara<sub>B<sub>TX</sub></sub> = 333,3), nous pouvons considérer que la transglycosidation du xylane *Beechwood* conduira majoritairement à la formation d'oligoxylosides d'alkyle. Les [3'-O-α-L-arabinofuranosyl]-β-D-oligoxylosides d'alkyle ne devraient pas ou peu se former.

La composition chimique du peuplier que nous avons déterminée est en accord avec la littérature, et plus particulièrement avec les travaux de Pan *et al.*<sup>53</sup> dans lesquels le peuplier étudié possède un taux de cendres inférieur à 1 % et ne contient pas de résidus arabinoses. La teneur en résidus acides uroniques est importante, car leur fréquence d'occurrence est deux fois plus grande que celle déterminée par Gabriellii *et al.*

La paille de blé que nous avons étudiée est plus lignifiée que celles décrites dans la littérature. Son taux de cendres est relativement élevé. Le degré de substitution de la chaîne xylanique de paille par des résidus L-arabinose est plus grand que celui du xylane *Beechwood* et bien plus important que celui de la chaîne xylanique du peuplier (Xyl/Ara<sub>WS</sub> = 9,0 < Xyl/Ara<sub>BX</sub> = 37,5 <<< Xyl/Ara<sub>PW</sub> = 730). Ceci suggère une meilleure hydrosolubilité des hémicelluloses de paille<sup>19</sup>. Le son de blé contient 13 % d'arabinose, soit cinq fois plus que la paille, et plus de 15 % de protéines. Sa teneur en lignine et en cellulose est également plus faible. Ceci est dû à leurs différentes structures microscopiques. La paille est constituée de couches concentriques appelées l'épiderme, le sclérenchyme et le parenchyme (et parfois la moelle)<sup>44</sup> :

- ✖ L'épiderme est riche en cellulose et forme une couche externe dure et rigide,
- ✖ Le parenchyme est essentiellement composé de cellulose,
- ✖ Le sclérenchyme est un tissu très lignifié et très rigide.

Le son de blé se compose de quatre parties<sup>43</sup> (Figure III.6):

- ✖ Le tégument (péricarpe), constitué de cellulose, de lignine et d'arabinoxylanes fortement ramifiés,
- ✖ Le manteau de la graine,
- ✖ La couche nucellaire, constituée de parois fines d'arabinoxylanes non lignifiées,
- ✖ La couche aleurone, également appelée assise protéique, qui sert de réserve nutritionnelle (lipides, protéines, minéraux etc.).

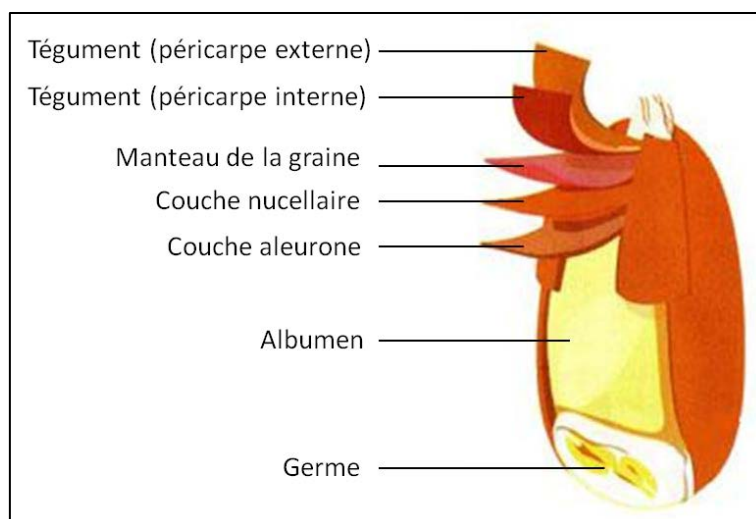


Figure III.6. Structure microscopique du son de blé

### III. TRANSGLYCOSIDATION DES SUBSTRATS LIGNOCELLULOSIQUES

#### III.1. Facteurs pouvant influencer la réactivité des substrats

##### III.1.1. Les acides uroniques

Plusieurs études d'hydrolyse de matières végétales ont montré qu'une teneur élevée en acides uroniques confère de la récalcitrance au substrat<sup>71</sup>. Cette récalcitrance s'explique par l'encombrement stérique créé au voisinage des chaînes xylanes par la lignine, liée aux sucres par des liaisons esters avec les acides uroniques<sup>72</sup>.

D'après Harris *et al.*<sup>73</sup>, l'hydrolyse acide à chaud du bois libère des sels d'acide 4-*O*-méthylglucuronique. Le milieu d'hydrolyse, de pH  $\approx 1,5$ , favorise la conversion de ces sels en l'acide 4-*O*-méthylglucuronique non dissocié (pKa  $\approx 3$ ). Ainsi, chaque équivalent de sel, noté Bois-COO<sup>-</sup> M<sup>+</sup>, neutralise un équivalent du catalyseur acide, noté H<sup>+</sup> B<sup>-</sup>, selon l'équation schématisée Éq. 1<sup>74</sup>, affectant l'efficacité de la réaction d'hydrolyse.



##### III.1.2. La gêne stérique créée par les résidus L-arabinoses

Nous avons évoqué les variations de comportement rhéologique des xylanes en fonction de leur degré de substitution par des résidus L-arabinoses.

##### III.1.3. Le degré d'acétylation de la chaîne xylanique

L'acétylation en C-2 ou C-3 des unités D-xylopyranoses est à l'origine d'une diminution de la digestibilité des arabinoxylanes<sup>75</sup>. Cette digestibilité représente la facilité avec laquelle les enzymes, telles que les xylanases, hydrolysent les chaînes xylaniques. Mitchell *et al.*<sup>76</sup> ont

montré qu'au-delà d'un degré d'acétylation de 1,5 moles de groupements acétyles par mole de xylose, les xylanases sont totalement inhibées.

#### III.1.4. L'effet tampon des cendres

MacLean<sup>77</sup> a montré que le papier et les matériaux cellulosiques présentent une aptitude à tamponner les acides et les bases. Cet effet tampon sur les acides serait lié au taux de cendres des matériaux. Saeman<sup>78</sup> a étudié la cinétique d'hydrolyse de plusieurs espèces de bois durs et mous à 185 °C en présence d'acide sulfurique. Il a observé que les bois ayant le taux de cendres le plus faible possèdent les vitesses d'hydrolyse les plus élevées. Les résultats de Harris *et al.*<sup>73</sup> vont également dans ce sens. Les auteurs ont défini la capacité neutralisante du bois comme étant les milliéquivalents d'ions carboxylates contenus dans un kilogramme de bois sec.

### III.2. Réaction de transglycosidation des substrats

Nous nous sommes inspirés des conditions réactionnelles décrites dans les précédents travaux d'ARD<sup>1,2a,c,d</sup>, pour réaliser la transglycosidation du xylane *Beechwood* et du bois de peuplier par le décanol. Les proportions d'alcool gras et de catalyseur sont exprimées par rapport à la masse de substrat engagée. La réaction du xylane a été menée dans 3 éq. de décanol. Afin d'assurer une bonne dispersion des particules de peuplier, leur réaction a été menée dans 10 éq. d'alcool gras.

Le Tableau III.7 présente les rendements maximums en monoglycosides de décyle et le pourcentage de substrat résiduel en fonction de la température de réaction. Les rendements en glycosides de décyle obtenus à partir du xylane *Oat spelt*<sup>1</sup>, du son de blé<sup>2a</sup>, et de la paille de blé<sup>2d</sup>, sont rappelés à titre de comparaison (Tableau III.7, Entrées 7 – 9).

#### III.2.1 Transglycosidation du xylane

##### III.2.1.a. Recherche des conditions réactionnelles

La transglycosidation du *BX* est difficile à mettre en œuvre, car ce xylane a tendance à former des agrégats compacts difficilement solubles dans le décanol.

La réaction du *BX* est inefficace à 90 °C (Tableau III.7, Entrée 1). Augmenter la température à 110 °C améliore la réactivité du *BX*, mais le rendement en pentosides de décyle reste inférieur à 50 % (Tableau III.7, Entrée 2) puis chute, probablement à cause des réactions d'oligomérisation et d'hydrolyse des pentosides. Cette dégradation est accélérée à 150 °C (Tableau III.7, Entrée 3). Le rendement en glucosides de décyle est faible et ne dépend pas de la température de réaction.

L'hydrolyse acide (selon la procédure décrite par le NREL) du résidu après transglycosidation à 110 °C conduit à 41 % de D-xylose, confirmant la conversion incomplète du *BX*. L'hydrolyse acide du résidu après transglycosidation à 150 °C conduit à seulement 8 %

de D-xylose, ce qui indique que le *BX* a été dégradé thermiquement sans formation de glycosides.

Entrée	Biomasse	T (°C)	Temps (h)	Résidu (%) <sup>a</sup>	Rendement en monoglycosides de décyle (%)	
					Pentosides	Glucosides
1	<i>BX</i>	90	6	94	< 5	< 1
2		110	4	61	48	12
3		150	0,5	69	43	13
4	<i>PW</i>	90	3	93	32	5
5		110	3	74	83	11
6		150	0,5	79	60	8
7	<i>OSX</i> <sup>1</sup>	90	3	-	84	56
8	<i>WB</i> <sup>2a</sup>	110	3	-	91	67
9	<i>WS</i> <sup>2d</sup>	110	4	-	95	14

Conditions réactionnelles : substrat lignocellulosique, décanol (3 ou 10 éq.), acide sulfurique (0,1 éq.), eau (0,064 éq.), 90 - 150 °C, P atm

a) Masse de substrat résiduel par rapport à la masse de substrat initiale

- : non renseigné

**Tableau III.7.** Synthèse de monoglycosides d'alkyle par transglycosidation de la biomasse

La modification des quantités d'acide sulfurique et d'eau n'améliore pas les rendements en monoglycosides de décyle (Tableau III.8).

### III.2.1.b. Influence de l'origine botanique sur la réactivité du xylane

Nous avons montré ci-dessus que la transglycosidation du *BX* n'a pas lieu à 90 °C alors que, dans ces conditions, la conversion du *OSX* conduit à 84 % de pentosides de décyle et 56 % de glucosides de décyle (Tableau III.7, Entrées 1 et 7). Cette observation va dans le sens d'une réactivité du xylane probablement très dépendante de son origine botanique. Abstraction faite de la procédure d'extraction, les xylanes *BX* et *OSX* diffèrent surtout par leurs proportions en L-arabinose et en acides uroniques (Tableau III.6) :

- ✎ La forte teneur en acides uroniques du *BX* confère à la chaîne xylane une plus grande récalcitrance à l'hydrolyse<sup>71</sup>.
- ✎ Les résidus L-arabinoses pendant le long des chaînes de  $\beta$ -(1→4)-D-xylopyranose du *OSX* limitent probablement l'agrégation de ces chaînes et favorisent leur transformation dans des conditions plus douces<sup>67</sup>.

Entrée	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	Temps (h)	Résidu (%) <sup>a</sup>	Rendement en monoglycosides de décyle (%)	
				Pentosides	Glucosides
1	0,3 / 0,3	0,5	24	41	11
2	0,3 / 0,2	1	29	35	10
3	0,3 / 0,1	3	43	25	10
4	0,3 / 0,064	3	37	26	10
5	0,2 / 0,3	2	73	32	8
6	0,2 / 0,2	2	31	39	11
7	0,2 / 0,1	2	63	26	8
8	0,2 / 0,064	1	73	8	2
9	0,1 / 0,3	6	56	28	5
10	0,1 / 0,2	3	60	25	4
11	0,1 / 0,1	3	90	17	5

Conditions réactionnelles : xylane *Beechwood*, décanol (3 éq.), acide sulfurique (0,1 – 0,3 éq.), eau (0,064 – 0,3 éq.), 110 °C, P atm

a) Masse de substrat résiduel par rapport à la masse de substrat initiale

b) Proportions d'acide sulfurique et d'eau osmosée en équivalents par rapport à la masse de xylane

**Tableau III.8.** Influence des quantités d'acide sulfurique et d'eau sur la conversion du xylane *Beechwood* en APGs à 110 °C

### III.2.2. Transglycosidation des hémicelluloses de peuplier

Les effets de la température sur la réaction du *PW* et du *BX* sont similaires. Les meilleurs rendements sont obtenus en 3 h à 110 °C (83 % de pentosides et 11 % de glucosides, Tableau III.7, Entrée 5). Le faible rendement en glucosides de décyle reflète la forte teneur en cellulose du peuplier (Tableau III.6), dont la dépolymérisation requiert des conditions de température plus drastiques (supérieure ou égale à 130 °C<sup>79</sup>). La différence de réactivité entre le peuplier et le xylane ne s'explique pas par leurs teneurs en acides uroniques, trop proches pour avoir un net impact sur la réactivité. Nous pensons que les cendres plus importantes pour le xylane ont un effet tampon sur le catalyseur acide sulfurique et abaissent sa concentration à une valeur trop faible pour hydrolyser efficacement la chaîne xylanique. De plus, la lignine liée aux chaînes de xylose par l'intermédiaire des résidus acides uroniques est susceptible de créer un encombrement stérique qui contribue à la récalcitrance des hémicelluloses dans la réaction d'hydrolyse.

L'influence de l'origine botanique sur la réactivité peut être discutée ici en comparant les entrées 5, 8 et 9 du Tableau III.7. La différence de rendement en pentosides (83 % à partir du peuplier et 91 % à partir de la paille de blé) s'explique par une teneur en acides uroniques deux fois plus élevée dans le peuplier que dans la paille. En effet, la lignine compose un



quart du bois de peuplier, et une molécule de xylopyranose sur quatre est substituée par une molécule d'acide uronique au sein des hémicelluloses, ce qui subodore un agencement dans lequel la lignine est fortement liée aux hémicelluloses. L'accessibilité des hémicelluloses à la réaction de transglycosidation en est donc réduite.

La réaction acido-catalysée du son de blé avec le décanol à 110 °C conduit à 67 % de glucosides de décyle (Tableau III.7, Entrée 8), tandis que celle du peuplier et de la paille conduit respectivement à 11 % et 14 % de glucosides de décyle (Tableau III.7, Entrées 5 et 9). Ceci est probablement dû à la nature des glucanes du son, contenant à la fois de la cellulose et de l'amidon, ce dernier étant plus accessible à la réaction de transglycosidation que la cellulose de la paille et du peuplier.

### III.2.3. Conclusion sur la transglycosidation des substrats lignocellulosiques

Les résultats obtenus mettent en avant l'influence de l'origine botanique et de la composition chimique des substrats sur l'efficacité de la réaction de transglycosidation. La conversion des hémicelluloses de peuplier en pentosides de décyle a pu être réalisée dans des conditions réactionnelles d'acidité douce qui limitent les réactions de dégradation de ces APPs par oligomérisation et/ou hydrolyse. Cependant, si ces conditions réactionnelles sont adaptées à la transglycosidation de la partie amidonnée du son de blé, la fraction cellulosique du peuplier et de la paille de blé est peu réactive, les rendements en glucosides de décyle se maintenant en-dessous de 15 %.

Nous avons cherché à améliorer la polyvalence du procédé en augmentant les rendements en pentosides et en améliorant la conversion de la cellulose, sans affecter celle des hémicelluloses et sans utiliser des conditions drastiques de température ou d'acidité. Des études récentes ont montré que les micro-ondes accélèrent la réaction de glycosidation et peuvent être employées comme mode d'activation dans les procédés d'extraction des hémicelluloses et de solubilisation de la cellulose.

## IV. TRANSGLYCOSIDATION DES SUBSTRATS LIGNOCELLULOSIQUES ACTIVEE PAR LES MICRO-ONDES

### IV.1. Rappel bibliographique : effet des micro-ondes sur la biomasse

#### IV.1.1. Effet des micro-ondes sur la réaction de la cellulose et ses caractéristiques physiques

Satgé *et al.*<sup>80</sup> ont décrit l'effet des irradiations micro-ondes (IMO) sur la vitesse d'estérification de la cellulose par le chlorure d'acide laurique catalysée par la *N,N*-diméthylaminopyridine (DMAP) dans un système *N,N*-Diméthylacétamide (DMAc)/chlorure de lithium (Figure III.7). Alors que la réaction classique d'acétylation de la cellulose par des

acides gras requiert 24 à 48 heures, l'utilisation des IMO réduit les temps de synthèse à 60 - 120 secondes. Les esters de cellulose produits possèdent des propriétés thermiques et mécaniques de films plastiques comparables au polyéthylène<sup>81</sup>.

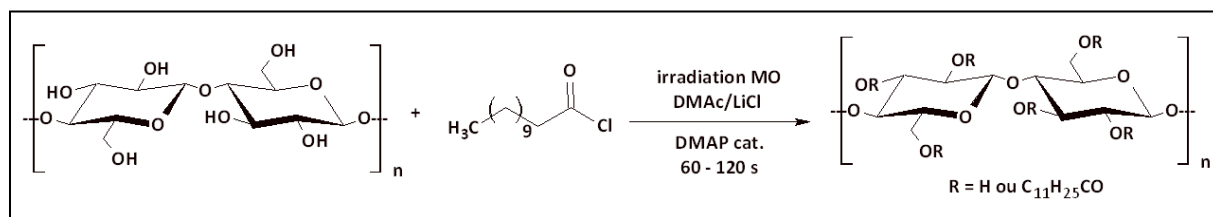


Figure III.7. Estérification de la cellulose induite par activation micro-ondes

Orozco *et al.*<sup>82</sup> ont étudié l'hydrolyse de la cellulose par l'acide phosphorique dans un réacteur micro-onde. Un rendement en glucose supérieur à 50 % est obtenu en 3 h à 160 °C avec 7,5 % d'acide phosphorique.

Possidonio *et al.*<sup>83</sup> se sont intéressés à l'impact des IMO sur la morphologie et la cristallinité de la cellulose. Une dissolution classique de la cellulose dans un liquide ionique en présence d'un anhydride carboxylique ne modifie pas la surface de la cellulose, tandis qu'une dissolution sous IMO augmente la surface spécifique et diminue l'index de cristallinité. Cet effet des micro-ondes permet de fonctionnaliser la cellulose sans la dégrader.

#### IV.1.2. Effet des micro-ondes sur les hémicelluloses

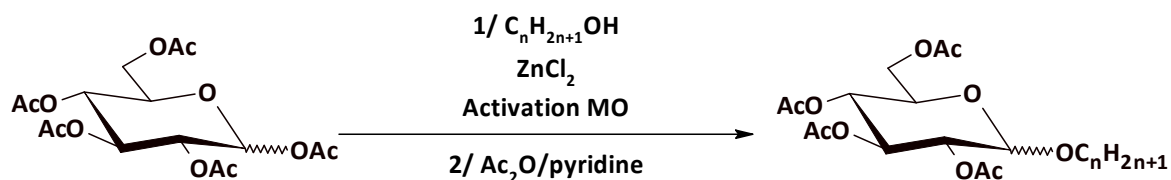
Palm et Zacchi<sup>84</sup> ont extrait les acétylgalactoglucomannanes et les arabino-4-O-éthylglucuronoxylanes des hémicelluloses du bois d'épicéa et des anas de lin. Après un traitement sous IMO de 5 min à 200 °C, environ 50 % des xylanes et la presque totalité des glucomannanes ont été extraits. Dans ces conditions de température et de temps, le traitement à la vapeur a un rendement inférieur.

Roos *et al.*<sup>85</sup> et Buranov *et al.*<sup>86</sup> ont montré que le traitement de la biomasse par les micro-ondes en présence d'eau ou d'éthanol favorise l'extraction des hémicelluloses de haute  $M_w$  et ne perturbe pas la distribution des substituants tels que les groupements acétyles le long des chaînes xylaniques<sup>85</sup>. Les rendements d'extraction sont néanmoins inférieurs à ceux obtenus par extraction sous pression réduite<sup>86</sup>.

#### IV.1.3. Réaction de glycosidation assistée par les micro-ondes

Limousin *et al.*<sup>87</sup> ont synthétisé des D-glucopyranosides de décyle par un procédé en trois étapes (peracétylation, glucosylation, saponification) sans solvant. L'utilisation des micro-ondes accélère la vitesse de réaction. Ferlin *et al.*<sup>88</sup> ont étendu ces travaux de Limousin *et al.* à la glucosylation de différents alcools gras (Tableau III.9), conduisant à un rendement en glucosides d'alkyle supérieur à 70 % très rapidement. Prolonger le temps d'exposition aux

irradiations conduit à une dégradation des APGlu. Les rendements sont inférieurs et les temps de réaction accrus lorsque la réaction est chauffée de manière classique (bain d'huile). Bornaghi and Poulsen<sup>89</sup> ont également noté une remarquable accélération des réactions de glycosidation sous IMO.



Alcool $C_nH_{2n+1}OH$	Activation MO (115 °C)			Chauffage conventionnel (115 °C)			
	n	t (min)	Rendement (%)	$\alpha/\beta$	t (min)	Rendement (%)	$\alpha/\beta$
	6	1	74	71/29	10	46	55/45
	8	1	72	56/44	10	68	63/37
	10	2	80	67/33	10	55	70/30
	12	7	77	60/40	9	67	35/65
	14	7	79	19/81	20	66	66/34

Tableau III.9. Influence du mode d'activation sur le rendement et la stéréosélectivité de la synthèse de glucopyranosides d'alkyle

De cette littérature, il ressort que les IMO représentent une méthode rapide à la fois d'extraction des hémicelluloses et d'hydrolyse de la cellulose. Elles présentent l'intérêt d'augmenter la réactivité de la cellulose sans la dégrader. De plus, les micro-ondes accélèrent la formation des glycosides d'alkyle. Leur utilisation comme méthode d'activation de la transglycosidation du bois de peuplier et du xylane pourrait aussi améliorer les rendements en glucosides et en pentosides d'alkyle.

## IV.2. Activation de la transglycosidation des substrats lignocellulosiques par les micro-ondes

### IV.2.1. Etude de la réaction de transglycosidation dans un appareil micro-ondes multimode

Nous avons évalué, dans un premier temps, la faisabilité des réactions de transglycosidation du *BX* et du *PW* sous IMO, à l'aide d'un appareil micro-ondes multimode domestique. Les réactions ont été réalisées en milieu fermé, par périodes d'irradiation d'une minute suivie d'un temps pendant lequel le réacteur est maintenu en dehors de la zone d'irradiation afin de contrôler sa température.

L'influence de la puissance des MO et de la durée d'exposition a été étudiée (Tableau III.10).

La conversion du *BX* en pentosides de décyle nécessite une puissance minimale de 700 W (Tableau III.10, Entrées 1 – 2). Le rendement en pentosides atteint seulement 29 % en 20 min à 900 W (Tableau III.9, Entrée 4). Le rendement en glucosides est inférieur à 5 % à 700 W, et augmenter la puissance des MO conduit à une dégradation des glucosides. Ces observations sont cohérentes avec l'effet des MO sur les hémicelluloses décrit par Roos *et al.*<sup>85</sup>. La répartition des groupements acétyles le long de la chaîne xylanique n'étant pas perturbée par les MO, ces groupements continuent de conférer au xylane une grande récalcitrance à l'hydrolyse.

La transglycosidation des hémicelluloses de *PW* a lieu à partir de 350 W (Tableau III.10, Entrée 5). Le rendement en pentosides croît avec l'augmentation de la puissance des MO (Tableau III.10, Entrées 5 – 8) et avec la durée d'exposition aux IMO (Tableau III.10, Entrées 7 et 9). Dans les conditions expérimentales conduisant aux meilleurs rendements en pentosides (Tableau III.10, Entrées 7 – 9), 72 à 83 % du substrat de départ est récupéré par filtration du milieu réactionnel. Ces valeurs sont cohérentes avec la proportion d'hémicelluloses converties en pentosides. Le rendement maximum de pentosides de décyle (64 %) est atteint en 15 min à 700 W. Un rendement similaire a été obtenu par chauffage conventionnel en 30 min à 150 °C (Tableau III.8, Entrée 6). Les faibles rendements en glucosides sont probablement dus à une exposition aux MO trop courte pour hydrolyser efficacement la cellulose<sup>82</sup>.

Entrée	Substrat	Puissance (W)	Temps d'irradiation (min)	Résidu (%) <sup>a</sup>	Rendement en monoglycosides de décyle (%)	
					Pentosides	Glucosides
1	<i>BX</i>	700	15	92	22	3
2		700	20	92	21	3
3		900	15	88	25	1
4		900	20	72	29	1
5	<i>PW</i>	350	10	98	22	8
6		500	10	97	45	9
7		700	10	83	60	12
8		900	10	72	63	13
9		700	15	72	64	13

Conditions réactionnelles : substrat lignocellulosique, décanol (3 ou 10 éq.), acide sulfurique (0,1 éq.), eau (0,064 éq.), MO (350 – 900W)

a) Masse de substrat résiduel par rapport à la masse de substrat initiale

**Tableau III.10.** Transglycosidation du xylane *Beechwood* et des hémicelluloses de peuplier dans un appareil micro-ondes multimode domestique

Bien que les temps de synthèse d'APGs à partir de *PW* puissent être diminués sous l'action des MO, la conversion du *BX* en pentosides de décyle n'est pas satisfaisante. L'activation par MO ne permet pas non plus d'améliorer les rendements en glucosides de décyle. Les résultats semblent donc indiquer que les IMO ne constituent pas une méthode d'activation appropriée pour la transglycosidation de la biomasse lignocellulosique.

Ceci peut être expliqué d'une part par l'absence d'agitation mécanique dans un appareil micro-ondes domestique. Au lieu d'une dispersion continue et homogène du substrat et des catalyseurs dans le décanol, le milieu réactionnel est biphasique, le substrat solide s'accumulant au fond du réacteur et l'alcool gras constituant un surnageant. Bien que le milieu soit manuellement agité entre chaque période d'irradiation, le manque d'agitation en continu est défavorable à la réaction d'hydrolyse des biopolymères en milieu hétérogène.

Parmi les effets thermiques des micro-ondes se trouve le phénomène de surchauffe. Ce phénomène est généralement observé avec des liquides polaires qui sont alors portés à des températures supérieures à leur point d'ébullition normal sous l'action de MO<sup>90</sup> (Tableau III.11), aboutissant à une répartition inhomogène de la charge calorifique, avec formation de zones où la température est significativement plus élevée. Ce sont les « noyaux bouillants ». Cet effet est fréquemment observé dans les synthèses avec un appareil micro-ondes multimode.

Solvant	bp chauffage conventionnel	bp irradiations micro-ondes	Différence
Eau	100	105	5
Méthanol	65	84	19
Butanol	117	138	21
Pentanol	136	157	21
Héxanol	176	208	32

**Tableau III.11.** Température d'ébullition (bp, en °C) de différents solvants chauffés classiquement ou sous irradiations micro-ondes<sup>90</sup>

Nous avons utilisé un thermomètre à infra-rouge afin d'évaluer la température après une minute d'exposition aux MO. Nous avons effectivement observé des zones où la température dépasse 170 °C et où le substrat végétal est susceptible d'être dégradé, et des zones où la température est trop faible (90 – 100 °C) pour une transglycosidation efficace. En effet, dans ces conditions de température, la transglycosidation des hémicelluloses de *PW* par chauffage classique conduit à des rendements en pentosides et glucosides de décyle de 32 % et 5 %, respectivement (Tableau III.7, Entrée 4). La transglycosidation du *BX* conduit à des rendements inférieurs à 5 % (Tableau III.7, Entrée 1).

Si cette répartition hétérogène de la température et l'absence d'agitation mécanique devaient expliquer l'obtention de rendements peu satisfaisants, l'utilisation d'un appareil micro-ondes monomode devrait palier à ces problèmes.

#### IV.2.2. Etude de la réaction de transglycosidation dans un appareil micro-ondes monomode

L'appareil micro-ondes monomode permet de réaliser des réactions à pression atmosphérique, en milieu ouvert ou fermé, sous agitation, à température fixe (l'appareil régule alors la puissance des ondes afin de maintenir la température du milieu) ou à puissance d'irradiation fixe (l'appareil refroidit alors le milieu réactionnel par injection d'air froid).

Les réactions de transglycosidation du *BX* et des hémicelluloses de *PW* ont été réalisées à une température fixe de 165 °C (Tableau III.12, Entrées 1 et 3), et à des puissances d'irradiation prédéterminées de 70, 100 et 130 W (Tableau III.11, Entrées 2 - 4 et 6 - 8). Les rendements en pentosides et en glucosides à partir du *BX* sont insatisfaisants quelles que soient les conditions réactionnelles. Le pourcentage de substrat résiduel confirme la faible réactivité du xylane.

Entrée	Substrat	Puissance (W)	Temp. (°C)	Temps (min)	Résidu <sup>a)</sup> (%)	Rendement en glycosides de décyle (%)	
						Pentosides	Glucosides
1	<i>BX</i>	- <sup>b</sup>	165	6	82	6	0
2		70	- <sup>c</sup>	10	86	11	5
3		100	- <sup>c</sup>	8	80	6	0
4		130	- <sup>c</sup>	8	96	9	1
5	<i>PW</i>	- <sup>b</sup>	165	2	18	42	15
6		70	- <sup>c</sup>	5,5	60	41	11
7		100	- <sup>c</sup>	6	37	43	9
8		130	- <sup>c</sup>	4	31	48	9

Conditions réactionnelles : substrat lignocellulosique, décanol (10 éq.), acide sulfurique (0,1 éq.), eau (0,064 éq.)

a) Masse de substrat résiduel par rapport à la masse de substrat initiale

b) Régulée par l'appareil micro-onde

c) Régulée par l'appareil micro-onde (consigne de température limite = 165 °C)

**Tableau III.12.** Transglycosidation du xylane *Beechwood* et des hémicelluloses de peuplier dans un appareil micro-ondes monomode

La réaction du *PW* conduit à un rendement en pentosides de l'ordre de 45 %, indépendamment des conditions de température ou de puissance de MO. Ce rendement est inférieur à celui atteint dans un appareil multimode. La conversion de la fraction cellulosique du peuplier en glucosides de décyle est toujours inférieure à 15 %. Une augmentation de la puissance des MO n'améliore pas le rendement en pentosides de décyle mais diminue le temps de réaction et la quantité de substrat résiduel (Tableau III.12, Entrées 6 - 8). Ces observations indiquent qu'une forte puissance de MO accélère la conversion des hémicelluloses de peuplier mais favorise également la dégradation des pentosides.

#### **IV.2.3. Conclusion sur l'activation de la réaction de transglycosidation de la biomasse par les micro-ondes**

La réaction de transglycosidation de la biomasse induite par les IMO n'est pas satisfaisante car les rendements en pentosides obtenus sont inférieurs à ceux obtenus par chauffage classique. Les micro-ondes, pourtant décrites comme augmentant la réactivité de la cellulose, n'ont pas amélioré la formation des glucosides de décyle. Nous nous sommes donc orientés vers une autre voie d'optimisation de la conversion de la biomasse en APG : l'utilisation d'un solvant.

### **V. TRANSGLYCOSIDATION DES SUBSTRATS LIGNOCELLULOSIQUES EN PRESENCE D'UN SOLVANT : LE DIMETHYLSULFOXYDE**

Une étude bibliographique a été consacrée, dans le deuxième chapitre de ce mémoire, à l'utilisation du diméthylsulfoxyde en glycochimie et dans les procédés d'extraction des hémicelluloses. Les propriétés solubilisantes de ce composé ont été mises à profit pour développer une méthode de synthèse de polyglycosides d'alkyle sans catalyseur, applicable à une large gamme d'alcools et de donneurs de glycosyle tels que des disaccharides et un glucoside de méthyle. Dans ces conditions, la conversion de la cellulose en glucosides de décyle conduisait à un rendement de seulement 3 % en 6 h, soulignant le besoin d'ajouter un catalyseur acide lorsque la méthode est appliquée à un polysaccharide. Nous avons alors transposé cette méthodologie à la transglycosidation de matériaux lignocellulosiques.

#### **V.1. Transglycosidation du xylane en présence de diméthylsulfoxyde**

##### **V.1.1. Travaux préliminaires**

La réaction du xylane *Beechwood* dans le DMSO et le décanol a été réalisée en présence ou absence des catalyseurs acide sulfurique et eau (Tableau III.13). Les conditions de température et de pression et les quantités de DMSO et de décanol employées dans cette étude sont les éléments définis au chapitre II (III.2.1.b) comme étant les conditions

optimales pour la synthèse de glucosides de décyle. Le résultat de la transglycosidation du xylane en l'absence de DMSO est rappelé à titre de comparaison (Tableau III.13, Entrée 3).

Entrée	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	Temps (h)	Résidu <sup>b</sup> (%)	Rendement en monoglycosides de décyle (%)	
				Pentosides	Glucosides
1	0/0	6	79	0	0
2	0,1/0,064	1	25	66	64
3	0,1/0,064 <sup>c</sup>	0,5	69	43	13

Conditions réactionnelles : xylane, décanol (12 éq.), DMSO (7,5 éq.), acide sulfurique (0 ou 0,1 éq.), eau (0 ou 0,064 éq.), 150 °C, P atm

a) Proportions d'acide sulfurique et d'eau osmosée (en g/g de xylane)

b) Masse de substrat résiduel par rapport à la masse de substrat initiale

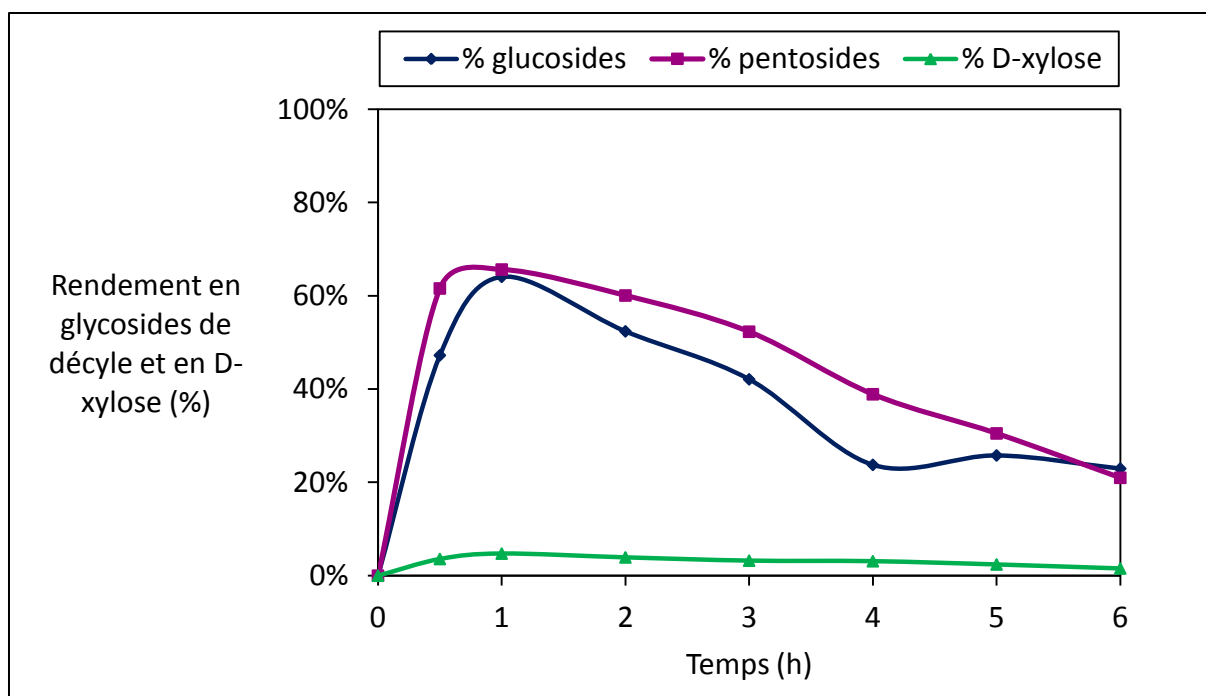
c) En absence de DMSO

**Tableau III.13.** Réaction du xylane *Beechwood* avec le décanol dans le DMSO

Aucun glycoside de décyle n'est formé à 150 °C en l'absence de catalyseur (Tableau III.13, Entrée 1). Le pourcentage de xylane résiduel indique qu'une partie du substrat a été solubilisée et/ou dégradée. Le pH du milieu réactionnel est de 6,7. La production d'acides organiques par caramélisation partielle des sucres du xylane, peut être envisagée, mais leur neutralisation par les cendres empêcherait leur mise en évidence. L'analyse du milieu réactionnel par CPG n'a pas mis en évidence la présence de sucres libres ou de furfural et de HMF, leurs principaux produits de dégradation thermique. Le DMSO semble solubiliser une partie du BX dans la solution décanolique, mais un catalyseur acide est indispensable pour hydrolyser les polysaccharides en sucres susceptibles de former des APGs.

La réaction du xylane en présence d'acide sulfurique et d'eau conduit à 66 % de pentosides en 1 h (Tableau III.13, Entrée 2). Ce rendement est nettement supérieur à celui obtenu sans solvant à la même température (Tableau III.13, Entrée 3). Les DP<sub>1</sub> se dégradent ensuite rapidement (Figure III.8), les conditions de température et d'acidité favorisant les réactions d'hydrolyse. La présence d'une faible quantité de D-xylose dans le milieu réactionnel semble indiquer que la réaction de transglycosidation du xylane procède par une étape d'hydrolyse suivie d'une étape de glycosidation des sucres produits. Le pourcentage de xylane résiduel (25 %) est cohérent avec la composition en sucres du xylane de départ (Tableau III.6).





Conditions réactionnelles : xylane, décanol (12 éq.), DMSO (7,5 éq.), acide sulfurique (0,1 éq.), eau (0,064 éq.), 150 °C, P atm, 6 h

**Figure III.8.** Cinétique de formation du D-xylose et des glycosides de décyle par transglycosidation du xylane *Beechwood* dans le DMSO

Le DMSO permet donc d'améliorer significativement la conversion du xylane en pentosides de décyle. Ceci est probablement dû à une bonne solubilisation du polysaccharide dans le milieu réactionnel. Ce résultat encourageant nous a amenés à étudier l'impact des paramètres réactionnels sur la formation et la stabilité des glycosides de décyle.

## V.1.2. Etude de l'influence des paramètres réactionnels

### V.1.2.a. Influence de la température

Diminuer la température de réaction à 110 °C (Tableau III.14, Entrée 1) ralentit la formation des pentosides de décyle et le rendement est inférieur à 55 %. A cette température, la réaction sans solvant conduisait à des rendements similaires (Tableau III.7, Entrée 2). L'effet du DMSO sur la transglycosidation du xylane peut être discuté en comparant les substrats résiduels des réactions avec et sans solvant. En l'absence de DMSO, 61 % du xylane sont récupérés par filtration après la réaction. En sa présence, seulement 24 % du xylane sont récupérés. Cette différence s'explique par une meilleure solubilisation du xylane dans le mélange décanol – DMSO, évitant ainsi l'agglomération du xylane.

Le DMSO n'a pas d'effet sur la réaction de transglycosidation du xylane à 90 °C (Tableau III.14, Entrée 2). La capacité du DMSO à améliorer la réactivité du xylane est donc fonction de la température.

Entrée	Temp. (°C)	Temps (h)	Résidu <sup>a</sup> (%)	Rendement en monoglycosides de décyle (%)	
				Pentosides	Glucosides
1	110	6	24	54	3
2	90	6	100	6	0

Conditions réactionnelles : xylane, décanol (12 éq.), DMSO (7,5 éq.), acide sulfurique (0,1 éq.), eau (0,064 éq.), P atm

a) Masse de substrat résiduel par rapport à la masse de substrat initiale

**Tableau III.14.** Influence de la température sur la réaction du xylane *Beechwood* avec le décanol dans le DMSO

### V.1.2.b. Influence de la concentration en DMSO

Du point de vue de la productivité du procédé, il importerait de pouvoir diminuer le ratio solvant/biomasse. De plus, les inconvénients liés à l'isolation des APGs par co-distillation du DMSO et du décanol, évoqués dans le chapitre II, peuvent être limités par l'utilisation d'une quantité réduite de DMSO. L'effet de la concentration en DMSO sur la conversion du xylane en APGs a donc été étudié (Tableau III.15).

Le rendement en pentosides de décyle est maximum avec une concentration en DMSO de 3,54 éq. (Tableau III.15, Entrée 3), au-delà de laquelle l'effet du DMSO sur la solubilisation du xylane n'est plus amélioré et le rendement en pentosides reste approximativement constant autour d'une valeur de 65 % (Tableau III.15, Entrée 4 et Tableau III.13, Entrée 2). La formation des glucosides reste satisfaisante avec un rendement supérieur à 50 %.

Le rendement en pentosides est similaire avec 1,77 éq. de DMSO mais le temps de réaction est multiplié par deux (Tableau III.15, Entrée 2). Une concentration en DMSO inférieure à 1,77 éq. est insuffisante pour solubiliser entièrement le xylane au début de la réaction. Au fur et à mesure de la conversion du substrat, le DMSO va solubiliser le reste du xylane, comme en atteste le pourcentage de résidu obtenu après 6 h (Tableau III.15, Entrée 1).

L'effet de la concentration en DMSO sur la transglycosidation du xylane et sur la glycosidation du D-xylose (Chapitre II, Figure II.10) sont similaires. La conversion du xylane en pentosides de décyle nécessite donc de définir une concentration optimale de solvant.

Entrée	DMSO <sup>a</sup>	Temps (h)	Résidu (%) <sup>b</sup>	Rendement en monoglycosides de décyle (%)	
				Pentosides	Glucosides
1	0,177	6	33	56	31
2	1,77	2	48	70	52
3	3,54	1	30	73	50
4	5,32	2	47	66	52

Conditions réactionnelles : xylane, décanol (12 équ.), DMSO (0,177 à 5,32 équ.), acide sulfurique (0,1 équ.), eau (0,064 équ.), 150 °C, P atm

a) Concentration en DMSO (en g/g de xylane)

b) Masse de substrat résiduel par rapport à la masse de substrat initiale

**Tableau III.15.** Influence de la concentration en DMSO sur la transglycosidation du xylane *Beechwood*

### V.1.2.c. Influence de la concentration en acide sulfurique

De manière à limiter l'hydrolyse des APGs, la conversion du xylane en APGs a été étudiée avec des quantités variables d'acide sulfurique en l'absence du co-catalyseur eau.

La réaction a d'abord été menée avec 0,1 équivalent d'acide sulfurique (Tableau III.16, Entrée 3). L'absence du co-catalyseur eau ne modifie pas le rendement en pentosides mais double le temps de réaction, car l'hydrolyse de la chaîne xylane est plus lente. Cette observation avait été faite par Bouxin *et al.* et Marinkovic *et al.* au cours de leurs travaux sur la transglycosidation sans solvant du xylane *Oat spelt*<sup>1</sup> et des hémicelluloses de son de blé<sup>2a</sup>, et par Villandier et Corma<sup>33</sup> en étudiant la transglycosidation de la cellulose dans un liquide ionique.

Une diminution de la concentration en acide sulfurique augmente le temps de réaction et impacte les rendements (Tableau III.16, Entrées 4 – 6). Le pourcentage de xylane résiduel indique qu'il n'a pas été entièrement hydrolysé. Une augmentation de la concentration en acide sulfurique améliore peu les rendements mais diminue la quantité de xylane résiduel (Tableau III.16, Entrée 1 – 2), ce qui indique que la conversion du xylane en APPs est optimale avec 0,1 équ. d'acide sulfurique mais que son hydrolyse est plus efficace avec 0,125 ou 0,15 équ. d'acide sulfurique. Le rendement en APPs n'est pas amélioré car une concentration élevée d'acide favorise sûrement les réactions de dégradation et d'oligomérisation des APPs.

Entrée	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	Temps (h)	Résidu (%) <sup>b</sup>	Rendement en monoglycosides de décyle (%)	
				Pentosides	Glucosides
1	0,15	0,5	29	65	60
2	0,125	0,5	26	64	57
3	0,1	2	53	62	57
4	0,075	3	17	58	46
5	0,005	3	100	4	0
6	0	6	100	0	0

Conditions réactionnelles : xylane, décanol (3 éq.), DMSO (7,5 éq.), acide sulfurique (0 à 0,15 éq.), 150 °C, P atm

a) Proportions d'acide sulfurique en équivalents (en g/g de xylane)

b) Masse de substrat résiduel par rapport à la masse de substrat initiale

**Tableau III.16.** Influence de la concentration en acide sulfurique sur la transglycosidation du xylane *Beechwood* dans le DMSO

### V.1.3. Conclusion sur la transglycosidation du xylane dans le diméthylsulfoxyde

Le DMSO est un solvant approprié pour la conversion directe du xylane *Beechwood* en glycosides de décyle en une seule étape car il augmente la solubilité de ce substrat dans le milieu. Le rendement en pentosides de décyle peut être amélioré en optimisant la concentration en DMSO et la température. Le xylane étant riche en cendres, la capacité neutralisante de celles-ci impose d'adapter la concentration en acide sulfurique de manière à être suffisamment importante pour catalyser l'hydrolyse du substrat.

Le rendement en glucosides reste sensible aux variations de conditions réactionnelles. Alors que le xylane *Beechwood* ne contient que 2,7 % de D-glucose, nous avons étudié l'impact du DMSO sur la transglycosidation des hémicelluloses de peuplier, constitué de 41,7 % de D-glucose.

## V.2. Transglycosidation des hémicelluloses de peuplier en présence de diméthylsulfoxyde

### V.2.1. Influence des paramètres réactionnels

Les effets de la température et de la concentration en DMSO sur la transglycosidation des hémicelluloses de peuplier sont présentés dans le Tableau III.17. L'effet positif du DMSO sur la formation des glucosides de décyle n'est pas observé avec le peuplier. D'après Kumar *et*

*al.*<sup>57</sup>, la forte teneur du peuplier en cellulose cristalline et l'existence de zones amorphes inaccessibles aux solvants pourrait expliquer sa mauvaise réactivité.

#### V.2.1.a. Effet de la concentration en DMSO

Avec 3 équ. de DMSO, le rendement maximum en pentosides de décyle est atteint en 30 min à 150 °C (Tableau III.17, Entrée 3) et est similaire à celui obtenu en l'absence de solvant (Tableau III.7, Entrée 6). Les cinétiques de formation des pentosides de décyle (Figure III.9) et les pourcentages de peuplier résiduel sont également similaires. Le DMSO n'a donc pas d'effet sur la réaction de transglycosidation des hémicelluloses de peuplier à cette concentration. Augmenter la concentration en DMSO conduit à un rendement inférieur à 50 % (Tableau III.17, Entrée 2), l'acide sulfurique étant probablement trop dilué pour catalyser efficacement l'hydrolyse des hémicelluloses. Le pourcentage de peuplier résiduel indique pourtant que plus de 50 % des constituants du peuplier ont été solubilisés dans le milieu réactionnel. Ceci est probablement dû à une extraction partielle de la lignine et des acides uroniques. En effet, Hägglund *et al.*<sup>91</sup> et Wallace *et al.*<sup>92</sup> ont montré que l'extraction des hémicelluloses par le DMSO conduit à un extrait riche en xylanes, contenant des traces d'acides uroniques et de lignine formant un complexe lignine – sucres.

Les résultats de la transglycosidation du BX et des hémicelluloses de PW peuvent être comparés. Alors que la conversion du BX en APPs augmente de 30 % en présence de 3,54 équ. de DMSO, cet effet n'est pas observé sur la transglycosidation des hémicelluloses de peuplier.

Les compositions en cendres et en acides uroniques sont trop proches pour nous permettre de commenter un éventuel effet sur la réactivité des deux substrats.

Nous pensons que le DMSO solubilise facilement le xylane, dépourvu de cellulose et pauvre en lignine, dans le milieu réactionnel. Le xylane ne s'agglomère plus, d'où un effet très positif sur sa réactivité. A l'inverse, l'extraction par le DMSO des hémicelluloses du peuplier, étroitement liées et enchevêtrées dans une matrice lignocellulosique, est plus difficile, ce qui expliquerait l'obtention de rendements en pentosides de décyle et de substrats résiduels similaires en l'absence de solvant (Tableau III.7, Entrée 6) ou en présence de 3 équ. de DMSO (Tableau III. 17, Entrée 3).

#### V.2.1.b. Influence de la température

A 110 °C, la réaction sans solvant conduit à un rendement de 83 % en 3 h (Tableau III.7, Entrée 5). La réaction avec 12 équ. de DMSO à cette température conduit à un rendement en pentosides de décyle inférieur à 40 % en 6 h (Tableau III.17, Entrée 1). Ici également l'hypothèse de l'acide sulfurique trop dilué pour catalyser la réaction d'hydrolyse des hémicelluloses peut être formulée.

La diminution de la température de réaction dans le DMSO n'a pas d'effet sur les rendements en glycosides de décyle (Tableau III.17, Entrées 1 – 2) mais augmente

considérablement le temps de réaction et le pourcentage de peuplier résiduel. Une température de 110 °C est probablement suffisante pour l'extraction et l'hydrolyse des hémicelluloses, mais la réaction de glycosidation des monosaccharides en présence de DMSO est beaucoup plus lente qu'à 150 °C.

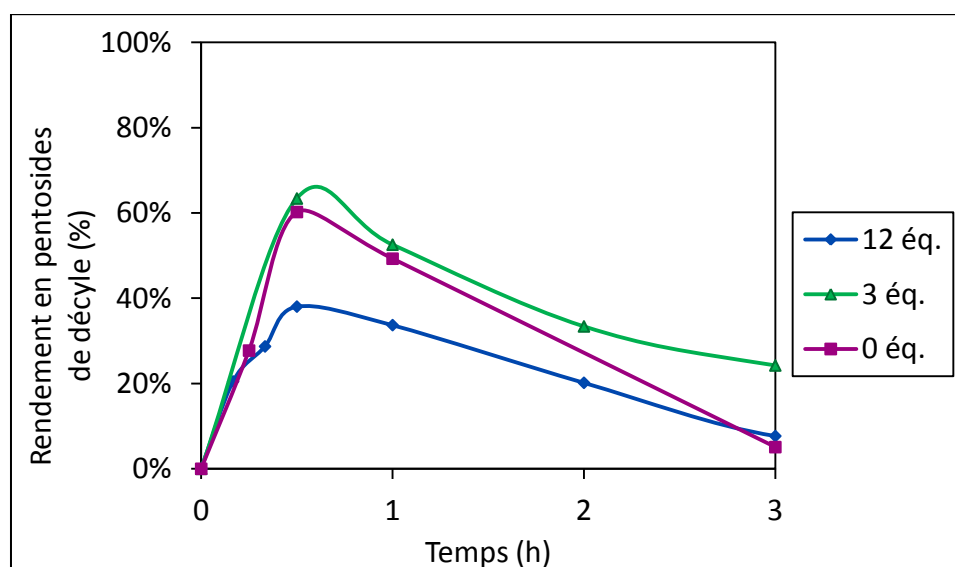
Entrée	DMSO <sup>a</sup>	Temp. (°C)	Temps (h)	Résidu (%) <sup>b</sup>	Rendement en monoglycosides de décyle (%) <sup>b</sup>	
					Pentosides	Glucosides
1	12	110	6	71	37	1
2	12	150	0,5	48	38	2
3	3	150	0,5	75	63	6

Conditions réactionnelles : peuplier, décanol (10 éq.), DMSO (3 ou 12 éq.), acide sulfurique (0,1 éq.), eau (0,064 éq.), P atm

a) Concentration en DMSO (en g/g de peuplier)

b) Masse de substrat résiduel par rapport à la masse de substrat initiale

**Tableau III.17.** Influence de la concentration en DMSO et de la température sur la transglycosidation des hémicelluloses de peuplier



Conditions réactionnelles : peuplier, décanol (10 éq.), DMSO (0 - 12 éq.), acide sulfurique (0,1 éq.), eau (0,064 éq.), 150 °C, P atm

**Figure III.9.** Evolution du rendement en pentosides de décyle au cours du temps, en fonction de la concentration en DMSO (éq.)

### V.2.2. Conclusion sur la transglycosidation des hémicelluloses de peuplier dans le diméthylsulfoxyde

Le DMSO améliore peu la solubilité des hémicelluloses dans le milieu réactionnel et n'atténue probablement pas l'encombrement stérique créé par la lignine au voisinage des molécules de xylose. Le DMSO n'augmente donc pas la réactivité des hémicelluloses dans la

réaction de transglycosidation. La conversion de la cellulose de peuplier en glucosides de décyle n'est pas améliorée en présence de DMSO, ce qui indique que ce solvant n'accède pas ou peu à la cellulose et ne modifie pas sa réactivité.

L'aptitude du DMSO à promouvoir la formation des glycosides d'alkyle dépend donc fortement de la composition chimique du substrat.

## VI. CONCLUSION

L'efficacité de la réaction de transglycosidation des substrats lignocellulosiques, comme tout procédé de valorisation directe de la biomasse, est étroitement liée à la nature du substrat, à son origine botanique et sa composition en constituants pariétaux. Les rendements en polypentosides de décyle produits par transglycosidation du bois de peuplier et du xylane de bois de hêtre (*Beechwood*) n'ont pas été aussi satisfaisants que ceux précédemment obtenus par transglycosidation des co-produits du blé. Des différences de composition chimique des biopolymères ont été évoquées afin d'expliquer la différence de réactivité entre les substrats et de justifier les faibles rendements en glucosides de décyle.

La conversion des hémicelluloses du peuplier en pentosides de décyle a été accélérée en activant la réaction de transglycosidation par les IMO, mais sans effet positif sur la transformation de la cellulose en glucosides de décyle ou sur la réactivité du xylane.

L'utilisation du diméthylsulfoxyde comme solvant a amélioré la solubilité du xylane et sa conversion en pentosides de décyle. Plus de la moitié du glucose contenu dans le xylane a été transformée en glucosides de décyle, reflétant ainsi l'effet du DMSO sur la solubilité de cet hexose. Par contre, l'utilisation de ce solvant n'a pas modifié les rendements en glycosides de décyle issus du peuplier. L'effet positif du DMSO sur la formation des glucosides de décyle semble limité aux substrats dans lesquels le glucose n'est pas polymérisé sous forme de cellulose.

La réaction de transglycosidation permet donc de valoriser la majeure partie des hémicelluloses du peuplier en polypentosides d'alkyle et conduit à un résidu solide lignocellulosique qui pourrait être valorisé dans la production de glucose par saccharification acide de la fraction cellulosique.





## PARTIE EXPERIMENTALE

### I. PRODUITS ET REACTIFS COMMERCIAUX

Tous les réactifs sont des produits commerciaux utilisés comme reçus. La pyridine est distillée sur hydrure de calcium. La paille de blé utilisée lors de cette étude a été fournie par Chamtor. Le bois de peuplier a été gracieusement fourni par le projet Synergie. Ces substrats ont été broyés en particules de 2 mm de diamètre.

Nom	Pureté	Fournisseur
Xylane <i>Beechwood</i>	100 %	Sigma Aldrich
Décanol	99 %	Fisher
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	99+ %	VWR
Acide sulfurique	95 %	Fisher
2-Furaldéhyde	99 %	Acros
5-Hydroxyméthylfurfural	98 %	Alfa Aesar

Tableau III.24. Réactifs et produits utilisés au cours de l'étude

### II. MATERIEL INSTRUMENTAL ET METHODES D'ANALYSE

#### II.1. Méthodes chromatographiques

##### II.1.1. Chromatographie en Phase Gazeuse

###### × *Appareillage*

Le chromatographe utilisé pour l'étude de la transglycosidation de la biomasse lignocellulosique est le même que celui décrit dans le chapitre précédent pour l'étude de la réaction de glycosidation des sucres (Varian Bruker GC450). Les caractéristiques du chromatographe et le programme de température sont inchangés.

L'étude a été réalisée en suivant l'apparition des APGs en fonction du temps. Après une interruption provisoire et non prolongée de l'agitation du milieu réactionnel, un échantillon du surnageant est prélevé à des temps différents d'avancement de la synthèse, est silylé puis est analysé par CPG.

Les réactifs sont les mêmes que ceux décrits précédemment (Chapitre II : Partie expérimentale, II.2.1). Le protocole de préparation et de silylation des échantillons est le même que celui décrit précédemment (Chapitre II : Partie expérimentale, II.2.1).

### × Temps de rétention

Les temps de rétention  $t_R$  des composés silylés sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Composé	$t_R$ (min)
<b>Alcools gras</b>	ROH C10	6,67
<b>Furanes</b>	HMF	6,81
	Furfural	17,08
<b>EI</b>	<i>Laurate de méthyle</i>	11,67
<b>Sucres</b>	L-Arabinose	14,00-16,56
	D-Xylose	17,93-20,08
	D-Glucose	25,70
<b>EI</b>	<i>D-Mannitol</i>	26,25
<b>DP<sub>1</sub></b>	$\alpha$ -furano-L-AC10	41,38
	$\beta$ -pyrano-L-AC10	42,10
	$\alpha$ -pyrano-L-AC10	43,06
	$\beta$ -furano-L-AC10	43,52
	$\alpha$ -furano-D-XC10	42,11
	$\beta$ -furano-D-XC10	42,49
	$\alpha$ -pyrano-D-XC10	45,59
	$\beta$ -pyrano-D-XC10	48,73
	furano-D-GC10	49,55
	$\alpha$ -pyrano-D-GC10	51,71
	$\beta$ -pyrano-D-GC10	54,21
<b>EI</b>	<i>Docosanol</i>	52,07

Tableau III.25. Temps de réaction des composés silylés analysés par CPG

La co-existence de L-arabinose et de D-xylose dans le xylane *Beechwood* et la co-élution des pics correspondant au  $\beta$ -pyrano-L-AC10 et au  $\alpha$ -furano-D-XC10, nous ont amenés à calculer un rendement en pentosides de décyle global.

## II.2.2. Chromatographie Liquide Haute Performance

### × Appareillage

Au sein du laboratoire d'ARD, le dosage des monosaccharides, du furfural, du HMF et de l'acide galacturonique par chromatographie liquide haute performance s'effectue sur un appareil Dionex ICS 5000, muni d'un détecteur UV et d'un réfractomètre, d'une pompe isocratique, d'un injecteur automatique thermostaté à 5,0 °C. Le chromatographe a les caractéristiques suivantes :

- Passeur ASI-100, Dionex
- Colonne Aminex™ HPX-87P (300x7,8 mm), Bio-rad
- Pompe P680 HPLC Pump, Dionex
- Réfractomètre Shimadzu LC-10A
- Détecteur UV UVS170U, Dionex
- Thermostat TCC-110
- Eluant : eau déionisée (0,6 mL.min<sup>-1</sup>)
- Température de four : 45 °C
- Volume d'injection : 25 µL

× **Préparation des échantillons**

Après hydrolyse acide (selon la procédure décrite par le NREL) du substrat végétal et centrifugation de l'hydrolysate, un échantillon du surnageant est prélevé et dilué au 5<sup>e</sup> dans l'eau ultrapure. La solution obtenue est filtrée sur membrane de nylon et sur filtre de carbone activé puis analysée. Les sucres et les acides uroniques présents sont quantifiés à l'aide de courbes d'étalonnage réalisées à partir des produits commerciaux suivants :

- D-xylose (99+%, Danisco)
- D-glucose (99+%, Sigma)
- L-arabinose (99+%, Acros)
- Acide galacturonique

Le tableau suivant regroupe les temps de rétention et les coefficients des droites d'étalonnage selon l'équation :

$$\text{Aire } (\mu\text{S. min}) = A \times \text{Concentration (ppm)} + B$$

Composé	t <sub>R</sub> (min)	Coefficient A	Coefficient B	R <sup>2</sup>
D-xylose	10,20	9,0193	0	0,9932
D-glucose	9,61	8,8627	0	0,9977
L-arabinose	11,16	8,7723	0	0,9995
HMF	35,39	10,9411	0	0,9992
Furfural	54,03	10,5176	0	0,9982
Acide galacturonique	8,86	6,5282	- 0,0002	0,9992

Tableau III.26. Etalonnage des sucres, des composés furaniques et du DMSO sur HPLC

## II.2. Détermination de la composition chimique des substrats

### II.2.1. Détermination de la teneur en matière sèche

La teneur en matière sèche des substrats végétaux est déterminée par la mesure de la perte en masse de l'échantillon après 12 heures de chauffage à 65 °C à pression réduite.

#### × *Matériel*

- Coupelles en aluminium
- Etuve isotherme
- Dessiccateur
- Sable de Fontainebleau

#### × *Mode opératoire*

Procéder au minimum à 2 déterminations par échantillon.

1. Peser ( $P_0$ ) la coupelle pré-séchée, sans échantillon, avec du sable de Fontainebleau
2. Peser ( $P_1$ ) environ exactement 2 g d'échantillon
3. Placer les coupelles à 65 °C sous vide pendant 12 heures
4. Peser les coupelles après refroidissement au dessiccateur ( $P_2$ )

Le pourcentage de matière sèche du produit est obtenu par la formule :

$$\% MS = \frac{(P_2 - P_0)}{P_1}$$

La différence entre les deux mesures ne doit pas excéder 0,1 % (0,1 g d'eau pour 100 g d'échantillon).

### II.2.2. Détermination de la teneur en sucres par hydrolyse acide

Le NREL (National Renewable Energy Laboratory) a publié une procédure standard de détermination des quantités de lignine et de sucres dans la lignocellulose<sup>93</sup>. Cette procédure repose sur la méthode d'hydrolyse acide TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry), développée par Bray en 1928 pour l'analyse des pulpes de bois.

#### II.2.2.a. Hydrolyse acide

##### × *Mode opératoire*

Procéder au minimum à 3 déterminations par échantillon.

Peser environ exactement 750 mg de substrat lignocellulosique ( $m_p$ ) dans un ballon de 250 mL muni d'un barreau aimanté. Ajouter 7,5 mL d'une solution d'acide sulfurique à 12

mol.L<sup>-1</sup> et agiter pendant 1 heure à 30 °C. Diluer ensuite avec 72,5 mL d'eau osmosée et porter à reflux lent pendant 3 heures.

Après refroidissement dans un bain de glace, l'hydrolysate est centrifugé pendant 5 minutes à 4000 G à 20 °C. Les teneurs en sucres neutres et en acides uroniques sont déterminées par analyse HPLC du surnageant.

### II.2.2.b. Quantification et identification de la lignine insoluble

#### ✕ *Pourcentage de lignine insoluble*

Placer un verre fritté de porosité 4 à l'étuve à 40 °C sous vide pendant 30 minutes, puis le laisser refroidir dans un dessiccateur. Noter sa masse  $m_0$ .

Filtrer l'hydrolysate sur le verre fritté et laver le résidu à l'eau chaude puis à l'acétone. Placer l'ensemble verre fritté + résidu à l'étuve à 40 °C sous vide pendant 4 heures minimum. Après refroidissement dans un dessiccateur, peser l'ensemble ( $m_1$ ).

Le pourcentage de lignine insoluble en milieu acide est donné par la relation :

$$\% \text{ lignine insoluble} = \frac{m_1 - m_0}{m_p} \times 100$$

Sa structure peut être confirmée par spectrométrie Infra-rouge.

#### ✕ *Analyse du résidu par Infra-rouge*

- Spectromètre VECTOR 22 (Brucker)
- Analyse harmonique : transformation de Fourier
- Logiciel de pilotage : OPUS 6.5 de chez Brucker
  
- Bromure de potassium (Acros)

Broyer finement 300 mg de bromure de potassium anhydre et environ 3 mg de résidu à l'aide d'un mortier et d'un pilon Agathe. Introduire ce mélange dans la presse afin d'y former la pastille. Analyser le spectre infra-rouge de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup>.

Les pics caractéristiques de la lignine Organosolv (Sigma-Aldrich), utilisée comme référence, sont :  $\nu = 1516, 1462, 1424 \text{ cm}^{-1}$

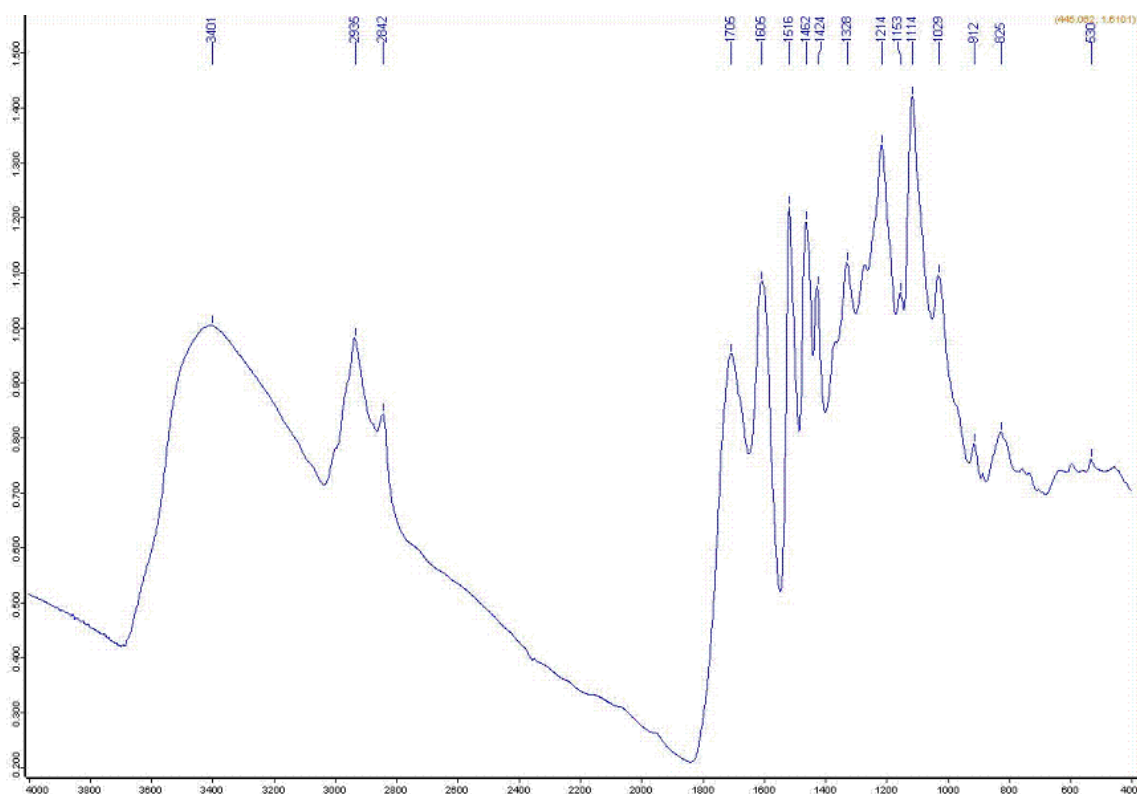


Figure III.14. Spectre infra-rouge de la lignine Organosolv (Sigma-Aldrich)

### II.2.3. Dosage des protéines

La teneur en protéines s'estime en multipliant le pourcentage en azote protéique par le coefficient 6,25 :

$$\% \text{ Protéines} = 6,25 \times \% \text{ azote protéique}$$

Le pourcentage d'azote protéique est donné par la relation :

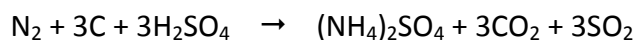
$$\% \text{ azote protéique} = \% \text{ azote total} - \% \text{ azote minéral}$$

Dans le cas d'échantillons végétaux lignocellulosiques, le pourcentage d'azote minéral est considéré égal à zéro.

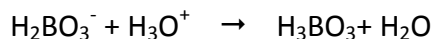
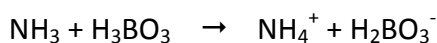
La teneur totale en matière azotée est déterminée par la méthode Kjeldahl.

#### × Principe

L'azote organique est transformé en sulfate d'ammonium par action de l'acide sulfurique concentré, à chaud, en présence d'un catalyseur, selon la réaction :



L'ammoniaque est ensuite libéré de son sel par ajout de soude puis est entraîné par distillation, et enfin recueilli dans une solution d'acide borique à pH 3,8. La titration s'effectue par de l'acide sulfurique dilué jusqu'à retour au pH initial, selon les réactions :



On procède au minimum à 2 déterminations par échantillon.

#### × **Appareillage et réactifs**

Minéralisateur Gerhardt, Kjeldatherm

Distillateur – Titracteur Gerhardt, Vapodest 50s

Matras de 250 mL

Acide sulfurique concentré qualité technique 96 %

Hydroxyde de sodium à 30%

Solution commerciale d'acide borique 40 g/L

Acide sulfurique 0,1 N

Catalyseur de minéralisation Kjeltabs W

Sel étalon de Chlorure d'Ammonium, séché à 110 °C pendant 1h30

#### × **Mode opératoire**

##### A. Minéralisation

- Peser environ exactement 1 à 5 g de produit
- Introduire deux pastilles de catalyseur
- Ajouter 25 mL d'acide sulfurique concentré sous une hotte
- Déposer les matras dans le minéralisateur (bien noter le sens de dépôt)
- Mettre la cloche sur les matras
- Sélectionner le programme de minéralisation dont la programmation de température est le suivant :

- 0,5 heure à 150 °C
- 1 heure à 200 °C
- 2 heures à 250 °C
- 1 heure à 300 °C
- 2 heures à 400 °C

De façon générale, il faut minéraliser progressivement à thermostat moyen jusqu'à apparition de fumée blanchâtre, monter alors à une température de 400 °C, y rester 2 heures minimum jusqu'à disparition de la coloration noire et apparition d'une coloration verdâtre.

## B. Distillation et titration

Chaque série de distillation – titration doit comporter :

- 3 blancs
- 3 étalons  $\text{NH}_4\text{Cl}$  séché 1h30 à 110 °C (prise d'essai 100 mg)

*Préparation des étalons de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  :*

Passer 3 témoins  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (dissoudre entièrement environ exactement 10 mg dans un vial HPLC de 2 mL) et vérifier que les valeurs rentrent dans la carte de contrôle (valeur théorique : 26,17 % d'azote).

*Titration :*

Sélectionner, sur le logiciel Vapodest manager, le programme de détermination de l'azote total. Placer le matras sur le carrousel et lancer la mesure du pH. S'assurer que le pH se situe entre 3,4 et 4,0. Démarrer le dosage.

### **\* Expression des résultats**

Le pourcentage d'azote total de l'échantillon est obtenu par la formule :

$$\% \text{ azote total} = \frac{(V_1 - V_0) \times 14 \times 0,1}{m} \times 100$$

Avec :

$V_1$	Volume $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1N titrant de l'échantillon
$V_0$	Volume $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 N titrant du blanc
$m$	Masse en mg de la prise d'essai

## **II.2.4. Détermination des matières minérales**

Le taux de cendres est déterminé par incinération de l'échantillon en atmosphère oxydante. On procède au minimum à 2 dosages par échantillon.

### **\* Appareillage**

Creusets en porcelaine  
 Four Caroblite CSF 1200 (montant à plus de 1000 °C)

### **\* Mode opératoire**

- Placer les creusets pendant une heure dans le four préchauffé à 800 °C
- Peser ( $P_0$ ) les creusets après refroidissement au dessiccateur
- Refroidir le four à température ambiante
- Introduire environ exactement 3 à 4 g de produit ( $P_1$ ) dans les creusets



- Chauffer avec précautions les creusets au moyen d'une plaque chauffante jusqu'à ce que les prises d'essais soient totalement carbonisées
- Placer les creusets dans le four
- Monter en température très progressivement jusqu'à atteindre 550 °C
- Laisser à 550 °C pendant 12 heures ou jusqu'à obtention de cendres homogènes (blanches)
- Peser ( $P_2$ ) les creusets après refroidissement au dessiccateur

✖ **Expression des résultats**

Le pourcentage des cendres contenues dans l'échantillon est donné par la formule :

$$\% \text{ cendres} = \frac{(P_2 - P_0)}{P_1} \times 100$$

La différence entre les deux dosages ne doit pas excéder 1 %.

## II.2.5. Composition chimique des substrats

Substrat	BX	OSX <sup>1</sup>	PW	WS	WB <sup>2a, c</sup>
Matière sèche	97,0 %	-	89,0 %	88,4 %	90,0 %
D-Xylose	60,0 %	52,8 %	14,6 %	21,5 %	24,9 %
L-Arabinose	1,6 %	6,7 %	0,02 %	2,4 %	13,2 %
D-Glucose	2,7 %	7,3 %	41,7 %	35,8 %	22,4 %
Autres sucres	0 %	-	3,0 %	0,9 %	1,3 %
Lignine	0,7 %	0,3 %	24,8 %	21,7 %	8,1 %
Cendres	6,5 %	4,0 %	0,9 %	8,8 %	5,9 %
Protéines	0,03%	-	0,5 %	1,7 %	15,4 %
Acides uroniques	5,7 %	1,2 %	3,6 %	1,9 %	1,7 %
Substances extractives	22,8 %	27,7 %	10,9 %	5,0 %	7,1 %
Xyl/Ara	37,5	7,9	730	9,0	1,9
Xyl/AUr	10,5	44	4,1	11,3	14,6

**Tableau III.27.** Composition chimique des substrats de l'étude, de la paille de blé, du son de blé et du xylane *Oat spelt*

## II.3. Synthèse de PolyGlycosides d'Alkyle activée par les micro-ondes

Les synthèses d'APG sous irradiations micro-ondes ont été menées dans un appareil micro-ondes multimode domestique et dans un appareil micro-ondes monomode scientifique, dont les caractéristiques sont les suivantes :

✖ **Appareil micro-ondes multimode**

- Fagor Brandt SAS, modèle SE2612DB type AM925EHR
- Puissances : 350 – 500 – 700 – 900 Watt

✖ **Appareil micro-ondes monomode**

- Discover S-Class
- Fréquence magnétron : 2455 MHz
- Puissance maximale : 300 Watt
- Système de contrôle de la pression jusqu'à 21 bar
- Système de contrôle de la température de – 80 °C à 300 °C
- Agitation électromagnétique

## III. CONVERSION DIRECTE DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE EN POLYGLYCOSIDES D'ALKYLE

### III.1. Synthèse des polyglycosides d'alkyle par transglycosidation de la biomasse lignocellulosique avec ou sans solvant

Le substrat végétal (1 éq.) est mis en suspension dans le décanol (3 ou 10 éq.) et le diméthylsulfoxyde (0 ou 12 éq.) sous agitation magnétique à température ambiante. La température est élevée à 150 °C à l'aide d'un bain d'huile. L'acide sulfurique (0,1 éq.) et l'eau (0,064 éq.) sont introduits à l'aide d'une pipette. Au cours de la réaction, l'agitation peut être interrompue de manière provisoire et non prolongée afin de prélever un échantillon du surnageant. L'avancement de la réaction est évalué par analyse de cet échantillon par CPG.

Le milieu réactionnel est ensuite filtré sur verre fritté de porosité 4 sous pression réduite. Le rétentat est lavé à l'acétone puis séché à l'étuve à 60 °C sous vide pendant 6 h.

## III.2. Synthèse des polyglycosides d'alkyle par transglycosidation de la biomasse lignocellulosique induite par les micro-ondes

### III.2.1. Réaction dans un appareil micro-ondes multimode

Le substrat végétal (1 éq.), le décanol (3 ou 10 éq.), l'acide sulfurique (0,1 éq.) et l'eau (0,064 éq.) sont introduits dans un flacon Duran® Protect à gainage synthétique, muni d'un bouchon en PBT thermostable jusqu'à 180 °C avec joint silicone/PTFE.

L'activation procède par périodes d'irradiation d'une minute. Les temps de réaction correspondent à la durée réelle d'irradiation et ne tiennent pas compte des temps pendant lesquels le flacon est placé en dehors de la zone d'irradiation afin de contrôler la température et d'éviter les risques de surpression. Le flacon reste fermé tout le temps. Aucun prélèvement n'est effectué sur le milieu réactionnel.

Le milieu réactionnel est ensuite filtré sur verre fritté de porosité 4 sous pression réduite. L'avancement de la réaction est déterminé par analyse du filtrat par CPG. Le rétentat est lavé à l'acétone puis séché à l'étuve à 60 °C sous vide pendant 6 heures.

### III.2.2. Réaction dans un appareil micro-ondes monomode

Le substrat végétal (1 éq.), le décanol (3 ou 10 éq.), l'acide sulfurique (0,1 éq.) et l'eau (0,064 éq.) sont introduits dans un ballon de 50 mL, muni d'un barreau aimanté et surmonté d'un réfrigérant. L'ensemble est placé dans la cavité de l'appareil micro-onde.

L'activation procède par exposition continue aux irradiations. Au cours de la réaction, l'agitation mécanique du milieu réactionnel peut être interrompue de manière provisoire et non prolongée afin de prélever un échantillon du surnageant à l'aide d'une pipette Pasteur. L'avancement de la réaction est évalué par analyse par CPG des échantillons de milieu réactionnel.

Le milieu réactionnel est ensuite traité comme décrit précédemment.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - Bouxin, F.; Marinkovic, S.; Le Bras, J.; Estrine, B. *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 2469-2473
- 2 - a) Marinkovic, S. ; Estrine, B. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1929-1932  
b) Ochs, M.; Muzard, M.; Plantier-Royon, R.; Estrine, B.; Rémond, C. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2380–2388  
c) Seguin, A.; Marinkovic, S.; Estrine, B. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *88*, 657-662  
d) Marinkovic, S.; Le Bras, J. ; Nardello-Rataj, V. ; Agach, M. ; Estrine, B. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 348-357
- 3 - Ulber, R.; Muffler, K.; Tippkötter, N.; Hirth, T.; Sell, D. Introduction to Renewable Resources in the Chemical Industry, dans *Renewable Raw Materials: New Feedstocks for the Chemical Industry*, 1<sup>st</sup> ed., Eds. Ulber, R.; Sell, D.; Hirth, T., **2011**, Wiley VCH, pp 1-6
- 4 - Lancaster, M., Editeur, Renewable Resources, dans *Green Chemistry, a introductory text*, 2<sup>nd</sup> ed., **2010**, Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp 175-216
- 5 - Gandini, A.; Belgacem, M. N. La chimie des substances renouvelables, *Actualité Chimique* **2002**, *11-12*, 6-14
- 6 - Rinaudo, M., Les alginates et les carraghénanes, *Actualité Chimique* **2002**, *11-12*, 35-38
- 7 - Klass, D. L. *Encyclopedia of Energy* **2004**, *1*, 193-212
- 8 - Belgacem, M. N.; Gandini, A., Editeurs, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, **2008**, Elsevier Boston, pp 1-16
- 9 - Chiellini, F.; Morelli, A. Ulvan: A Versatile Platform of Biomaterials from Renewable Resources, dans *Biomaterials - Physics and Chemistry*, Ed. Pignatello, R., **2011**, Intech, pp 75-98
- 10 - a) Deutschmann, R.; Dekker, R. F. H. *Biotechnol. Adv.* **2012**, *30*, 1627-1640  
b) Gallezot, P. *Catal. Today* **2011**, *167*, 31-36 ; Gallezot, P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538-1558
- 11 - Hu, G.; Heitmann, J. A.; Rojas, O. J. *BioResources* **2008**, *3*, 270-294
- 12 - Centi, G.; Lanzafame, P.; Perathoner, S. *Catal. Today* **2011**, *167*, 14-30
- 13 - Godin, B.; Ghysel, F.; Agneessens, R.; Schmit, T.; Gofflot, S.; Lamaudière, S.; Sinnaeve, G.; Goffat, J.-P.; Gerin, P. A.; Stilmant, D.; Delcarte, J. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **2010**, *14*, 549-560
- 14 - a) Rinaldi, R.; Schüth, F. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1096-1107  
b) Meine, N.; Rinaldi, R.; Schüth, F. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1449-1454
- 15 - a) Doner, L. W.; Hicks, K. B. *Cereal Chem.* **1997**, *74*, 176-181

- b) Hespell, R. B. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 2615-2619
- c) Rawling, S. J. Int. Patent WO 00/04053, **2000**
- 16** - Fang, J. M.; Sun, R. C.; Salisbury, D.; Fowler, P.; Tomkinson, J. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *66*, 423-432
- 17** - Jørgensen, H.; Kristensen, J. B.; Felby, C. *Biofuels Bioprod. Bioref.* **2007**, *1*, 119-134
- 18** - Puls, J. *Macromol. Symp.* **1997**, *120*, 183-196
- 19** - Ebringerová, A.; Heinze, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 542-556
- 20** - Saha, B. D. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, *30*, 279-291
- 21** - Ebringerová, A.; Hromádková, Z.; Heinze, T. Hemicelluloses, dans *Polysaccharides I: Structure, Characterisation and Use*, Springer Berlin / Heidelberg, **2005**, pp 1-67
- 22** - Ebringerová, A. *Macromol. Symp.* **2006**, *232*, 1-12
- 23** - a) Grohmann, K.; Mitchell, D. J.; Himmel, M. E.; Dale, B. E.; Schroeder, H. A. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1989**, *20/21*, 45-61
- b) Chang, V. S.; Holtzapple, M. T. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2000**, *84-86*, 5-37
- c) Kim, S.; Holtzapple, M. T. *Biores. Technol.* **2006**, *97*, 593-591
- d) Pan, X.; Gilkes, N.; Kadla, J.; Pye, K.; Saka, S.; Gregg, D.; Ehara, K.; Xie, D.; Lam, D.; Saddler, J. *Biotechnol. Bioeng.* **2006**, *94*, 851-861
- 24** - Izydorczyk, M. S.; Biliaderis, C. G. *Carbohydr. Polym.* **1995**, *28*, 33-48
- 25** - Pereira, S. R.; Portugal-Nunes, D. J.; Evtuguin, D. V.; Serafim, L. S.; Xavier, A. M. R. B. *Process Biochem.* **2013**, *48*, 272-282
- 26** - Sidiras, D.; Koukios, E. *Biores. Technol.* **2004**, *94*, 91-98
- 27** - Zhou, C.-H.; Xia, X.; Lin, C.-X.; Tong, D.-S.; Beltramini, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5588-5617
- 28** - Roth, S. D. Moser, K. B. ; Bomball, W. A. Eur. Patent EP 35,589, A. E. Staley Mfg. Co., **1980**
- 29** - Rinaldi, R.; Schüth, F. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 610-626
- 30** - Lüders, H. Eur. Patent EP 253,996, Hüls AG, **1987**
- 31** - Deng, W.; Liu, M.; Zhang, Q.; Tan, X.; Wang, Y. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2668-2670
- 32** - Deng, W.; Liu, M.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Catal. Today* **2011**, *164*, 461-466
- 33** - Villandier, N. ; Corma, A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4408-4410
- 34** - a) Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974-4975

- b) Pinkert, A.; Marsh, K. N.; Pang, S.; Staiger, M. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6712-6728
- 35** - a) Li, C.; Zhao, Z. K. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1847-1850  
b) Rinaldi, R.; Palkovits, R.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8047-8050
- 36** - Ignatyev, I. A.; Mertens, P. G. N.; Van Doorslaer, C.; Binnemans, K.; De Vos, D. E. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1790-1795
- 37** - Sekine, M.; Kimura, T.; Katayama, Y.; Takahashi, D.; Toshima, K. *RSC Adv.* **2013**, advance article
- 38** - Conseil International des Céréales, chiffres du 29/05/2009
- 39** - FAOSTAT, Statistics Division of the Food and Agriculture Organization of the United Nations
- 40** - Comité national des co-produits, ADEME, Fiche n°1 – La paille de céréales
- 41** - Magro, C. Thèse, *Valorisation des pailles de blé par fractionnement thermo-mécanochimique dans un réacteur bi-vis*, INP Toulouse, **1995**, p. 247
- 42** - Sun, R. C.; Sun, X. F.; Tomkinson, J. Hemicelluloses and their derivatives, dans *Hemicelluloses: science and technology*, American Chemical Society, P. G. a. M. Tenkanen, 2004, p 387
- 43** - Zeitoun, R. Thèse, *Procédé de fractionnement de la matière végétale – Application à la production de polysaccharides du son et de la paille de blé*, INP Toulouse, **2011**
- 44** - Jacquemin, L. Thèse, *Production d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé à une échelle pilote. Etude des performances techniques et évaluation environnementale d'un agro-procédé*, INP Toulouse, **2012**
- 45** - Ali, S. S.; Khan, M.; Mullins, E.; Doohan, F. *Biomass & Bioenergy* **2012**, *42*, 1-9
- 46** - Sun, X. F.; Sun, R. C.; Tomkinson, J.; Baird, M. S. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *83*, 47-57
- 47** - Sun, R.; Lawther, J. M.; Banks, W. B. *Ind. Crops Prod.* **1995**, *4*, 127-145
- 48** - Markessini, E., E. Roffael and L. Rigal (**1997**). Panels from annual fibers bonded with Urea-Formaldehyde Resins. 31<sup>st</sup> International Particleboard Composite material Symposium
- 49** - Maréchal, P. Thèse, *Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bavis: obtention d'agromatériaux*, INP Toulouse, **2001**, p 350
- 50** - Sun, R. C.; Sun, X. F.; Tomkinson, J. Hemicelluloses and their derivatives, dans *Hemicelluloses: science and technology*, ACS Symp. Series **2003**, *864*, 2-22
- 51** - Sannigrahi, P.; Ragauskas, A. J.; Tuskan, G. A. *Biofuels Bioprod. Bioref.* **2010**, *4*, 209-226
- 52** - Huang, H.-J.; Ramaswamy, S.; Al-Dajani, W.; Tschirner, U.; Cairncross, R. A. *Biomass*

- Bioeng.* **2009**, *33*, 234-246
- 53** - Pan, X.; Xie, D.; Kang, K.-Y. ; Yoon, S.-L.; Saddler, J. N. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2007**, *137*, 367-378
- 54** - Wyman, C. E.; Dale, B. E.; Elander, R. T. ; Holtzapfle, M.; Ladisch, M. R. ; Lee, Y. Y.; Mitchinson, T.; Saddler, J. N. *Biotechnol. Progr.* **2009**, *25*, 333-339
- 55** - Tharakan, P. J.; Volk, T. A.; Abrahamson, L. P.; White, E. H. *Biomass Bioen.* **2003**, *25*, 571-580
- 56** - Foston, M.; Hubbell, C. A.; Davis, M.; Ragauskas, A. J. *Bioen. Res.* **2009**, *2*, 193-197
- 57** - Kumar, R.; Mago, G.; Balan, V.; Wyman, C. E. *Biores. Technol.* **2009**, *100*, 3948-3962
- 58** - Gabriellii, I.; Gatenholm, P.; Glasser, W. G.; Jain, R. K.; Kenne, L. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *43*, 367-374
- 59** - Puls, J.; Schröder, N.; Stein, A.; Janzon, R.; Saake, B. *Macromol. Symp.* **2006**, *232*, 85-92
- 60** - Sun, R. C.; Sun, X. F. *Carbohydr. Polym.* **2002**, *49*, 415-423
- 61** - Sun, R. C.; Sun, X. F.; Liu, G. Q. ; Fowler, P. ; Tomkinson, J. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 117-124
- 62** - Ebringerová, A.; Novotná, Z.; Kacuráková, M.; Machová, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 1043-1047
- 63** - Peng, X.-W.; Ren, J.-L.; Zhong, L.-X.; Sun, R. C. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 1695-1702
- 64** - Sun, H.-J.; Yoshida, S.; Park, N.-H.; Kusakabe, I. *Carbohydr. Res.* **2002**, *337*, 657-661
- 65** - Hettrich, K.; Fischer, S.; Schröder, N.; Engelhardt, J.; Drechsler, U.; Loth, F. *Macromol. Symp.* **2006**, *232*, 37-48
- 66** - Blumenkrantz, N.; Asboe-Hansen, G. *Anal. Biochem.* **1973**, *54*, 484-489
- 67** - Kačuráková, M.; Belton, P. S.; Wilson, R. H.; Hirsch, J.; Ebringerová, A. *J. Sci. Food Agric.* **1998**, *77*, 38-44
- 68** - Bergmans, M. E. F.; Beldman, G.; Gruppen, H.; Voragen, A. G. J. *J. Cereal Sci.* **1996**, *23*, 235-245
- 69** - Maes, C.; Delcour, J. A. *J. Cereal Sci.* **2002**, *35*, 315-326
- 70** - Geissmann, T.; Neukom, H. *Cereal Chem.* **1973**, *50*, 414-416 ; Mares, D. J.; Stone, B. A. *Aust. J. Biol. Sci.* **1973**, *26*, 813-830
- 71** - a) Roy, N.; Timell, T. E. *Carbohydr. Res.* **1968**, *6*, 488-490
- b) De Ruiter, G. A.; Schols, H. A.; Voragen, A. G. J.; Rombouts, F. M. *Anal. Biochem.* **1992**, *207*, 176-185
- c) Tenkanen, M.; Hausalo, T.; Siika-Aho, M.; Buchert, J.; Viikari, L. *Proc. 8th Int. Symp. Wood and Pulping Chemistry*, **1995**, vol. 3, Helsinki, Finland, pp 189-194



- 72** - Ohbuchi, T.; Takahashi, T.; Azumi, N.; Sakaino, M. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2009**, *73*, 2070-2076
- 73** - Harris, J. F.; Scott, R. W.; Sringer, E. L.; Wegner, T. H. *Progr. Biomass Conv.* **1984**, *5*, 101-142
- 74** - Springer, E. L.; Harris, J. F. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, *24*, 485-489
- 75** - a) Morris, E. J.; Bacon, J. S. D. *J. Agric. Sci.* **1977**, *89*, 327-340  
b) Wood, T. M.; McCare, S. I. *Phytochemistry* **1986**, *25*, 1053-1055  
c) Cybinski, D. H.; Layton, I.; Lowry, J. B.; Dalrymple, B. P. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *52*, 221-225
- 76** - Mitchell, D. J.; Grohmann, K.; Himmel, M. E.; Dale, B. E.; Schroeder, H. A. *J. Wood Chem. Technol.* **1990**, *10*, 111-121
- 77** - McLean, D. A.; *Ind. Eng. Chem.* **1940**, *32*, 209-213
- 78** - Saeman, J. F. *Ind. Eng. Chem.* **1945**, *37*, 43-53
- 79** - a) Conner, A. H.; Wood, B. F.; Hill, C. G., Jr.; Harris, J. F. Kinetic Modeling of the Saccharification of Prehydrolyzed Southern Red Oak, dans *Cellulose, structure, modification and hydrolysis*, Eds. Young, R. A.; Rowell, R. M., John Wiley & Sons, **1986**, pp 281-296  
b) Hegner, J.; Pereira, K. C.; DeBoef, B.; Lucht, B. L. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2356-2358
- 80** - Satgé, C.; Verneuil, B.; Branland, P.; Granet, R.; Krausz, P.; Rozier, J.; Petit, C. *Carbohydr. Polym.* **2002**, *49*, 373-376
- 81** - Satgé, C.; Granet, R.; Verneuil, B.; Branland, P.; Krausz, P. *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 135-142
- 82** - Orozco, A.; Ahmad, M.; Rooney, D.; Walker, G. *Proc. Safety Env. Protec.* **2007**, *5*, 446-449
- 83** - Possidonio, S.; Fidale, L. C.; El Seoud, O. A. *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.* **2010**, *48*, 134-143
- 84** - Palm, M.; Zacchi, G. *Biomacromol.* **2003**, *4*, 617-623 ; Jacobs, A.; Palm, M.; Zacchi, G.; Dahlman, O. *Carbohydr. Res.* **2003**, *338*, 1869-1876
- 85** - Roos, A. A.; Persson, T.; Krawczyk, H.; Zacchi, G.; Stålbrand, H. *Biores. Technol.* **2009**, *100*, 763-769
- 86** - Buranov, A. U.; Mazza, G. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *79*, 17-25
- 87** - Limousin, C.; Cléophax, J.; Petit, A.; Loupy, A. ; Lukacs, G. *J. Carbohydr. Chem.* **1997**, *16*, 327-342 ; Cléophax, J.; Liagre, M.; Loupy, A.; Petit, A. *Org. Process Res. Dev.* **2000**, *4*, 498-504
- 88** - Ferlin, N.; Duchet, L.; Kovensky, J.; Grand, E. *Carbohydr. Res.* **2008**, *343*, 2819-2821

- 89** - Bornaghi, L. F.; Poulsen, S.-A. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3485-3488
- 90** - Perreux, L. ; Loupy, A. *Tetrahedron* 2001, **57**, 9199-9223
- 91** - Hägglund, E.; Lindberg, B.; McPherson, J. *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 1160-1164
- 92** - Wallace, G.; Russell, W. R.; Lomax, J. A.; Jarvis, M. C.; Lapierre, C.; Chesson, A. *Carbohydr. Res.* **1995**, *272*, 41-53
- 93** - Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Crocker, D. **2007** Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass, laboratory analytical procedure-002, 003, 017, 019. National Renewable Energy Laboratory, U. S. Department of Energy, USA

# **CONCLUSION GENERALE**



Le principal objectif de ce travail était le développement d'une méthodologie de synthèse d'APGs par conversion directe de substrats végétaux, la stratégie mise en place s'inscrivant dans une démarche de valorisation non alimentaire complète de la biomasse lignocellulosique.

Une revue de la bibliographie relative aux agents tensioactifs, notamment les APGs, était un préalable indispensable pour dresser un état des lieux : elle a permis de mettre en évidence l'intérêt croissant pour les PolyPentosides d'Alkyle produits par la glycosidation de sirops de pentoses ou par transglycosidation d'hémicelluloses. Ces agro-tensioactifs totalement biosourcés sont appréciés pour leurs propriétés physicochimiques, leur biodégradabilité et leur innocuité vis-à-vis de la peau. Toutefois, la faible réactivité de la cellulose constitue un véritable verrou pour ce procédé de production dès lors qu'il est appliqué directement à la biomasse lignocellulosique, en générant un volume résiduel inacceptable.

Dans un premier temps, nous avons mis au point une synthèse d'APGs à longue chaîne carbonée ne nécessitant pas l'ajout de catalyseur. La stratégie a consisté à améliorer la solubilité des sucres dans les alcools gras en ajoutant un solvant soufré : le diméthylsulfoxyde. La réaction s'est alors particularisée par un comportement auto-catalytique, induit par les acides organiques issus de la caramélisation du sucre. Cet aspect de la glycosidation de Fischer, classiquement catalysée par des acides forts, n'avait jamais été abordé.

La transposition de cette méthode de synthèse à d'autres co-solvants soufrés peu miscibles dans le décanol, a permis de séparer facilement ces co-solvants de la solution décanolique d'APGs par filtration ou décantation liquide à température ambiante. Leur recyclage, sans purification préalable, n'a pas altéré les rendements. Le sulfolane s'est révélé être à la fois le solvant le plus aisément recyclable tout en permettant d'atteindre les meilleurs rendements avec les temps de réaction les plus courts.

L'étude de la transglycosidation du xylane et des hémicelluloses de peuplier a ensuite clairement montré que la réactivité du substrat est étroitement dépendante de son origine botanique, de sa teneur en constituants pariétaux et de sa composition chimique. Les hémicelluloses de peuplier ont été converties en APPs par activation thermique sans solvant. Par contre, le xylane ne peut être efficacement transformé en APPs qu'en présence de DMSO, ce solvant ayant la capacité de solubiliser le xylane. Cette réaction de transglycosidation a donc permis de valoriser les hémicelluloses et une partie de la cellulose amorphe du peuplier.

Les différentes étapes de cette recherche ont mis en exergue les difficultés inhérentes au développement d'un procédé de valorisation des polysaccharides végétaux, applicable à tous les types de matériaux lignocellulosiques. Les conditions réactionnelles optimales doivent être définies pour chaque substrat, et doivent être réadaptées ensuite à chaque modification de la composition chimique du substrat, qu'elle soit liée aux conditions

climatiques ou aux caractéristiques du substrat, ou qu'elle soit induite par un prétraitement physique ou chimique.

Une large gamme d'APGs a été synthétisée au cours de ce travail par glycosidation de monosaccharides et par transglycosidation de substrats lignocellulosiques en présence de co-solvants soufrés. Par la suite, leurs propriétés physico-chimiques (CMC, pouvoir moussant, pouvoir mouillant) et environnementales (biodégradabilité, écotoxicité) pourraient être évaluées et comparées aux propriétés d'APGs déjà existants sur le marché et produits par glycosidation acido-catalysée sans solvant.

La biomasse lignocellulosique est constituée de nombreux sucres répartis en proportions variables. L'étude séparée de la réactivité de certains d'entre eux au cours de la réaction de glycosidation dans le DMSO a été réalisée. Une orientation vers l'étude de ce procédé appliqué à un mélange de sucres, en proportions représentatives d'un substrat végétal donné, ainsi que l'étude de la synergie pentoses / glucose qui pourrait s'y opérer, serait le continuum de ce travail. Nous pouvons supposer, d'une part, que les acides organiques produits par la caramélisation rapide des pentoses catalyseront la glycosidation du glucose, réduisant les temps de réaction. D'autre part, l'augmentation rapide de la concentration en pentosides d'alkyle dans le milieu réactionnel facilitera la dissolution du glucose, accélérant de ce fait la formation des glucosides d'alkyle. La concentration en DMSO devrait pouvoir être diminuée par rapport à celle requise pour la glycosidation du glucose seul.

Enfin, au vu des bons rendements en glucosides de décyle obtenus par glycosidation du glucose dans le sulfolane, l'étude de la transglycosidation de la cellulose et du xylane dans le sulfolane permettrait d'évaluer l'aptitude de ce solvant à promouvoir la transglycosidation des polysaccharides membranaires pariétaux. Le sulfolane a déjà été employé dans un procédé de délignification du peuplier tremble, pour sa capacité à solubiliser les composés aromatiques. La lignine pourrait donc être extraite en grande partie au cours de la réaction de transglycosidation. La filtration du milieu réactionnel conduirait alors à un résidu principalement constitué de cellulose. Le sulfolane contenant la lignine solubilisée pourrait être séparé de la solution alcoolique de glucosides d'alkyle par décantation liquide du milieu réactionnel. Le résidu cellulosique serait ensuite valorisé dans un procédé de production de glucose par saccharification et hydrolyse en milieu acide. Après séparation du sulfolane, la lignine pourrait enfin être valorisée dans la production de synthons phénoliques, précurseurs dans la synthèse de résines et de molécules à forte valeur ajoutée telles que la vanilline.

La réaction de transglycosidation dans le sulfolane constituerait alors la première étape d'un procédé de bioraffinerie du végétal dans lequel chaque constituant pariétal serait valorisable séparément et complètement.



---

## DEVELOPPEMENT DE METHODOLOGIES DE SYNTHÈSE DE TENSIOACTIFS GLYCOSIDIQUES A PARTIR DE BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

---

### Résumé

Les PolyGlycosides d'Alkyle (APGs) sont des agro-tensioactifs synthétisés selon la réaction de glycosidation acido-catalysée de Fischer entre un sucre et un accepteur de glycosyle, tel qu'un alcool gras. A l'échelle industrielle, cette voie de synthèse présente plusieurs contraintes favorisant la dégradation des APGs et imposant un équipement spécifique synonyme d'augmentation du coût de production. Dans une première partie, les sulfoxydes et les sulfones ont été utilisés comme solvants dans la synthèse d'APGs sans catalyseur et à pression atmosphérique. La réaction de glycosidation est induite par les acides organiques produits par caramélisation partielle du sucre. La faible solubilité des solvants soufrés dans les alcools gras à température ambiante a facilité la récupération et le recyclage de ces solvants. Un milieu réactionnel biphasique décanol - sulfolane a permis l'obtention d'un rendement en xylosides de décyle supérieur à 80 % en un temps de réaction remarquablement court. La synthèse d'APGs par conversion directe de la biomasse lignocellulosique a été réalisée sous activation thermique, sans solvant ou en présence de diméthylsulfoxyde, et sous irradiation micro-ondes. L'efficacité de chaque mode d'activation à promouvoir la réaction de transglycosidation a été discutée en fonction de l'origine botanique et de la composition chimique des matières végétales.

**Mots-clés :** PolyGlycosides d'Alkyle, tensioactifs, glycosidation, diméthylsulfoxyde, sulfolane, micro-ondes, xylane, hémicelluloses, biomasse

---

## DIRECT CONVERSION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS INTO GLYCOSIDIC SURFACTANTS

---

### Abstract

Alkyl PolyGlycosides (APGs) are biobased surfactants which are synthesized by acid-catalyzed Fischer's glycosidation of a carbohydrate source and a glycosyl acceptor such as a long-tailed alcohol. Industrial APGs production suffers from various drawbacks which impose more stringent demand on equipment, increase the production costs and favor APGs degradation reactions. Firstly, sulfoxides and sulfones have been efficiently used for the catalyst-free synthesis of APGs under atmospheric pressure. The reaction was induced by organic acids produced by partial carbohydrate caramelisation. Interestingly some of the sulfur-containing solvents have been easily recovered and recycled as they were not soluble in fatty alcohols at room temperature. A decanol-sulfolane biphasic reaction medium has been designed for the production of decyl-D-xylosides in short reaction times and yields up to 83 %. The direct conversion of lignocellulosic materials into APGs has been studied under thermal activation, without solvent or in the presence of dimethylsulfoxide, and under microwave irradiations. The efficiency of each activation mode has been discussed as a function of the botanical origin and the chemical composition of lignocellulosic substrates.

**Keywords :** Alkyl PolyGlycosides, surfactants, glycosidation, dimethylsulfoxide, sulfolane, microwaves, xylan, hemicelluloses, biomass

**Discipline :** Chimie organique

**Institut de Chimie Moléculaire de Reims** - UFR Sciences Exactes et Naturelles, UMR CNRS 7312 Case postale 44 - BP 1039, 51687 Reims Cedex 2