

Carbohydrate-Derived Surfactants Containing an N-Acylated Amine Functionality

Fundamental Aspects and Practical Applications

This research project was part of the research school "Groningen Biomolecular Sciences and Biotechnology" (GBB) and was supported by The Netherlands Organization for Scientific Research - Technology Foundation (NWO - STW).

Cover design: Wazoo, Groningen.

Photograph: J. M. **Pestman** and H. A. van Doren; reprinted with permission from Langmuir, volume 13, 1997. Copyright 1997 American Chemical Society.

RIJKSUNIVERSITEIT GRONINGEN

Carbohydrate-Derived Surfactants Containing an N-Acylated Amine Functionality

Fundamental Aspects and Practical Applications

Proefschrift

ter verkrijging van het doctoraat in de
Wiskunde en Natuurwetenschappen
aan de Rijksuniversiteit Groningen
op gezag van de
Rector Magnificus, Dr. D. F. J. Bosscher,
in het openbaar te verdedigen op
vrijdag 20 november 1998
om 14.45 uur

door

Jolanda Monique Pestman
geboren op 22 juni 1970
te Groningen

Promotores: Prof. dr. J. B. F. N. Engberts

Prof. dr. R. M. Kellogg

Referent: Dr. H. A. van Doren

ISBN 90-367-0994-6

Voorwoord

Nu het boekje "druk-klaar" is rest mij nog een leuke taak, namelijk degenen **bedanken** die mij de afgelopen vier jaar begeleid en geholpen hebben.

Gedurende mijn vier jaar durend promotieonderzoek was ik gedetacheerd op het Nederlands Instituut voor Koolhydraat Onderzoek (NIKO-TNO), thans TNO Voeding Groningen. Hierdoor was ik verder verwijderd van mijn promotores, professor Jan Engberts en professor Dick **Kellogg**, **dan** de meeste promovendi: een half uur fietsen. Ik heb deze afstand nooit hinderlijk gevonden. Vragen die ik had werden altijd **meteen** via de telefoon of per e-mail beantwoord. Bovendien **lieten** ze me duidelijk **weten** dat ik altijd langs kon komen als er iets was. Ik wil jullie hier hartelijk voor bedanken.

Henk van Doren, mijn dagelijkse begeleider op het NIKO, zorgde ervoor dat er altijd een gezellige sfeer heerste op ons organisch lab. We werden **wel** de meest ludieke afdeling van het NMO genoemd. **Naast** hard werken was er ook altijd tijd voor "gekkigheid". We hebben veel gelachen, Sinterklaas en Sinterkerst gevierd en Henk stimuleerde dat. Bedankt!

De harde kern van onze zaal werd gevormd door **Elly Smits**, **Harry Huisman**, **André Heeres** en mijzelf. **Daarnaast waren** er **stagiaires**, Ronald Terpstra, Jantine Boerstra (die onder mijn **leiding** leerde dat het synthetiseren van suikerzepen niet zo moeilijk was, maar de zuivering **ervan** des te meer) en Froukje **Spoelma**. Tijdens de middagpauzes hebben we heel wat **kilometers gelopen**.

Ik heb een fijne tijd gehad op het NIKO. Hoewel er twee jaar lang onzekerheid was over wie **zijn** baan kon houden en van wie er **afscheid** genomen moest **worden**, bleef de sfeer goed en **waren** er nooit strubbelingen. Dat zegt veel, denk ik. Ik zou graag iedereen bij **naam willen noemen**, maar **dan** wordt dit stuk te lang. Een aantal **mensen** wil ik **er** toch even uitlichten. Heleen Oudekerk, **bedankt** voor alle koppen thee en soep, die je soms zelfs naar ons toe bracht. Bert **Kramer** en Paul van der Mey van de Technische Dienst sleutelden altijd **meteen** aan de apparaten die ik niet aan de gang **kreeg**, zo ging er weinig tijd verloren. Ook onze **buren**, Alle van Wijk en Eefjan **Timmerman** van de ene zaal naast ons en Peter Steeneken, Albert **Woortman** en Harold **Helmens** van de **andere** zaal wil ik graag vermelden. Peter, Albert en Harold **hadden wel** eens **overlast** van ons als we grote gedeeltes van ons proefschrift uitprintten, maar dat **lieten** ze niet merken, ze vulden zelfs het **papier** in de printer **aan**. Binnenkort kom ik in dienst van TNO Voeding. Ik zal het grootste deel van **mijn** tijd doorbrengen in Goningen en ik hoop de fijne **samenwerking voort** te zetten!

Regelmatig, maar toch veel minder vaak dan tijdens mijn studie, kwam ik **op** het lab in Paddepoel. Mijn vrienden daar, Nina Huck, Jan **Kevelam**, Minze **Rispens**, **Franck** Schoonbeek en **Anno Wagenaar** zorgden ervoor dat ik me er steeds thuis bleef voelen.

Ook voerde ik electronenmicroscopie experimenten uit in Paddepoel, in de vakgroep van professor Brisson. Ik wil hem hartelijk **bedanken** voor de gastvrijheid en voor de mogelijkheid om met Marc Stuart cryo-electronenmicroscopie experimenten te **doen** (in dit **geval** keek ik toe). De meeste experimenten kon ik zelf uitvoeren. Het was echter behoorlijk lastig om weer

aan de microscoop te wennen, ik **zat er maar** een aantal **weken** achter en dan weer een hele tijd niet. Wilma **Bergsma** en Jan van Breemen **schooten altijd meteen** te hulp als ik weer eens niets zag, zoals ze ook deden **toen** ik tijdens mijn **hoofdvak** EM-experimenten **uitvoerde**.

Zo ben ik al aangeland bij de **mensen** die ik **bedanken wil** voor hun bijdrage aan de resultaten beschreven in dit **proefschrift**. Jan **Kevelam** voerde de microcalorimetriemetingen uit beschreven in hoofdstuk 3. Professor Mike Blandamer developed the Turbo-Bas program used in the same chapter. I would also like to thank him for the discussions and e-mails on thermodynamics. Furthermore, as a member of the reading committee he corrected the English text thoroughly.

Jan **Herrema**, Wim **Kruizinga** en Anno **Wagenaar** namen de 300 MHz en 500 MHz NMR spectra op. Harm Draaijer, Jan **Ebels** en Jannes Hommes voerden de element analyses uit.

Ook een aantal **mensen** van het NIKO hebben een bijdrage geleverd: Ik heb een aantal verbindingen **gebruikt** die Ronald Terpstra synthetiseerde en bestudeerde (hoofdstukken 2 en 5). Caroline Elfferich had de **supervisie** over **de** biodegradeerbaarheidsmetingen en de biotoxiciteitsmetingen zoals beschreven in hoofdstuk 4. Anko Veen hielp als het apparaat dat ik gebruikte voor de biotoxmetingen weer eens kuren vertoonde. Albert Woortman deed reologie metingen (hoofdstuk 5) en Peter Sanders bedacht hoe ik met de GC olieoplosbaarheid zou kunnen **meten**, bovendien voerde hij de **GC** metingen uit (hoofdstuk 6).

Een week lang heb ik **schuimmatingen** uitgevoerd op het laboratorium van Unilever in Vlaardingen. Koos Bijma en **Danielle Philippa boden mij toen** spontaan onderdak aan. Ik had er een leuke week. Ook **dankzij** Harriet **Hommes**, Simon **Veerman** en Ilco **Brusse**. Simon en **Ilco** hebben ook de wastesten met mijn suikerzepen uitgevoerd (hoofdstuk 4).

De **leden** van de **gebruikerscommissie** (Dr. A.G.T.M. **Bastein**, Dr. R. Beck, Prof. dr. H. van Bekkum, Dr. K. Bijma, Dr. S.A. **Galema**, Dr. H. Roper, Dr. L.B.J. Vertegaal en Dr. T. Wielema) wil ik **bedanken** voor de suggesties tijdens onze **halfjaarlijkse** bijeenkomsten.

De **leden** van de leescommissie, professor E.J.R. Sudholter, professor M.J. Blandarner en professor B.L. Feringa **bedankt** voor de snelle correctie en de suggesties.

Hans Boorsma en Gerlinde **Spaan droegen** niet bij aan het boekje zelf, maar **wel** aan afleiding die ook **broodnodig** was, zoals de activiteiten van de supportersvereniging van de FC, winkelen, bijkletsen, etc.

De laatste vier **jaar** at ik **één** keer in de week bij Oom Bt. **Bij** de zelfgemaakt gehaktballen of de nasi kwam ik weer tot mezelf na een dag werken. Oom Bt, ik zal deze vaste gewoonte straks **missen!**

De laatste alinea heb ik bewaard voor degenen die mij het **dierbaarst** zijn. **Bij** mijn moeder mocht ik altijd **klagen** als het onderzoek niet zo wilde vlotten, ma wat luchtte dat op! Mijn vader **heeft** jarenlang voor taxichauffeur gespeeld, meestal zonder **morren**. Ik denk dat het gunstig is om de jongste te zijn. Rita en Trea, mijn zussen, namen me vaak mee uit eten. **Familie, bedankt** voor de gezelligheid! **André**, je gaf me **advies** als ik niet wist hoe ik de verbindingen zuiver kon **krijgen** en steunde me. Wat hebben we het fijn. **Bedankt** voor alles.

Monique

Contents

Chapter 1 Nonionic Carbohydrate-Derived Surfactants and their Use in Industry

1.1	Aim of the research: surfactants from renewable sources	1
1.2	Aggregation behavior of surfactants	2
1.3	Surfactant types	3
1.4	Types of aggregates	4
1.5	Conventional nonionic surfactants versus carbohydrate-derived surfactants	5
1.6	Commercially produced carbohydrate-derived surfactants	7
1.6.1	Alkyl glucosides	8
1.6.2	Sucrose esters	10
1.6.3	Sorbitan esters	10
1.6.4	Glucamides	11
1.6.5	Aldo(bio)namides	12
1.7	Bolaamphiphiles and gemini surfactants based on carbohydrates	12
1.8	Brief outline of the thesis	14
1.9	References	15

Chapter 2 Synthesis and Physical Properties of *N*-Acyl,*N*-alkyl- β -D-aldosylamines and *N*-Acyl,*N*-alkyl-1-amino-1-deoxy-D-alditols

2.1	Introduction	23
2.2	Historical background	25
2.3	Syntheses	26
2.3.1	<i>N</i> -Alkyl- α,β -D-glucopyranosylamines and <i>N</i> -alkyl-[4- <i>O</i> -(β -D-galactopyranosyl)- α,β -D-glucopyranosyl]amines	26
2.3.2	<i>N</i> -Alkyl-1-amino-1-deoxy-D-glucitols and <i>N</i> -alkyl-4- <i>O</i> -(β -D-galactopyranosyl)-1-amino-1-deoxy-D-glucitols	28
2.4	Acylation	28
2.5	Physical properties	31
2.6	Liquid-crystalline behavior	32
2.7	Conclusions	33
2.8	Experimental	33
2.9	References	39

Chapter 3 Aggregation Behavior of *N*-Acyl,*N*-alkyl- β -D-aldosylamines and *N*-Acyl,*N*-alkyl-1-amino-1-deoxy-D-alditols

3.1	Introduction	41
3.2	Lyotropic liquid crystalline behavior	41
3.2.1	Lyotropic mesophases formed by the carbohydrate-derived surfactants	43
3.3	Drop tensiometry	45
3.3.1	Critical micelle concentrations measured using drop tensiometry	45
3.3.2	Surface tension at the CMC and headgroup area at the air-water interface	47
3.4	Titration microcalorimetry	48
3.4.1	Description of a microcalorimetric experiment	49
3.4.2	Standard Gibbs energies and entropies of micellization	51
3.4.3	CMCs determined by titration microcalorimetry	53
3.4.4	Enthalpy of micellization obtained by titration microcalorimetry	53
3.4.5	Gibbs energy and entropy of micellization obtained by titration microcalorimetry	57
3.4.6	The effect of variations in the carbohydrate-derived surfactants on the Gibbs energies of micellization	58
3.5	Conclusions	58
3.6	Experimental	59
3.7	References	60

Chapter 4 Practical Applications of *N*-Acyl,*N*-alkyl- β -D-aldosylamines and *N*-Acyl,*N*-alkyl-1-amino-1-deoxy-D-alditols

4.1	Introduction	63
4.2	Detergency	63
4.2.1	Trends in detergency	63
4.2.2	Mechanism of detergency	66
4.2.3	Performance: mini-bottle tests	67
4.2.4	Effect of the carbohydrate-derived surfactants on performance	68
4.2.5	Effect of the carbohydrate-derived surfactants on redeposition	71
4.3	Foam formation and foam stability	74
4.3.1	Foaming properties of pure solutions of carbohydrate-derived surfactants	75
4.3.2	Influence of salts and soil on the foaming properties of the carbohydrate-derived surfactants	77
4.3.3	A practical application of NC ₂ nC ₁₂ glucitol and NC ₂ nC ₁₂ lactose	79
4.4	Biodegradability	80
4.4.1	Biochemical oxygen demand	81

4.4.2	Extent of biodegradation of the carbohydrate-derived surfactants	82
4.5	Toxicity	83
4.5.1	Acute biotoxicity tests of the carbohydrate-derived surfactants	84
4.6	Conclusions	86
4.7	Experimental	87
4.8	References	90

**Chapter 5 Bis(1-amino-1-deoxy-D-glucityl)alkanes
and Bis(*N*-tetradecanoyl-1-amino-1-deoxy-D-glucityl)alkanes**

5.1	Introduction	93
5.2	History of gemini surfactants	94
5.2.1	Adsorption at the air-water interface and critical micelle concentrations	95
5.2.2	Aggregate morphology	97
5.3	Synthesis and physical constants of bis(1-amino-1-deoxy-D-glucityl)alkanes and bis(<i>N</i> -tetradecanoyl-1-amino-1-deoxy-D-glucityl)alkanes	98
5.4	Aggregation behavior	100
5.4.1	Aggregation behavior of bis(1-amino-1-deoxy-D-glucityl)alkanes and bis(<i>N</i> -tetradecanoyl-1-amino-1-deoxy-D-glucityl)alkanes studied using the penetration technique	100
5.4.2	Aggregation behavior of bis(<i>N</i> -tetradecanoyl-1-amino-1-deoxy-D-glucityl)alkanes studied using electron microscopy	101
5.5	Viscoelastic behavior of the carbohydrate-derived gemini surfactants	104
5.6	Introduction to rheology	105
5.6.1	Rheology of a solution of bis(<i>N</i> -tetradecanoyl-1-amino-1-deoxy-D-glucityl)hexane	106
5.7	Conclusions	108
5.8	Experimental	108
5.9	References	110

**Chapter 6 Bis(*N*-decanoyl-1-amino-1-deoxy-D-glucityl)alkanes
and Bis(*N*-alkanoyl-1-amino-1-deoxy-D-glucityl)decanes**

6.1	Introduction	115
6.2	Physical properties of bis(<i>N</i> -decanoyl-1-amino-1-deoxy-D-glucityl)alkanes and bis(<i>N</i> -alkanoyl-1-amino-1-deoxy-D-glucityl)decanes	115
6.3	Aggregation behavior	118

6.3.1	Aggregation behavior of bis(<i>N</i> -decanoyl-1-amino-1-deoxy- <i>D</i> -glucityl)alkanes and bis(<i>N</i> -alkanoyl-1-amino-1-deoxy- <i>D</i> -glucityl)decanes studied using the penetration technique	118
6.3.2	Aggregation behavior of bis(<i>N</i> -decanoyl-1-amino-1-deoxy- <i>D</i> -glucityl)alkanes and bis(<i>N</i> -alkanoyl-1-amino-1-deoxy- <i>D</i> -glucityl)decanes studied using electron microscopy	119
6.4	Oil solubilization experiments	125
6.4.1	Introduction to solubilization	125
6.4.2	Experimental method	126
6.4.3	Solubilization of hexane and toluene by series 10-s-10	127
6.4.4	Solubilization of hexane and toluene by geminis m-10-<i>m</i>	129
6.4.5	Solubilization of hexane and toluene by reference compounds	130
6.4.6	Stability of the micellar solutions and emulsions	132
6.5	Conclusions	132
6.6	Experimental	132
6.7	References	135

Chapter 7 Estimates of the Bulk Prices of the Carbohydrate-Derived Surfactants and Perspectives

7.1	Introduction	137
7.2	Calculation of the bulk prices of <i>N</i> -acyl, <i>N</i> -alkyl- α,β - <i>D</i> -aldosylamines and <i>N</i> -acyl, <i>N</i> -alkyl-1-amino-1-deoxy- <i>D</i> -alditols	138
7.3	Calculated bulk prices of the carbohydrate-derived surfactants compared with bulk prices of commercially available surfactants	143
7.4	Calculated bulk price of gemini surfactant 14-10-14	144
7.5	Conclusions	145
7.6	References	145

Summary	146
----------------	-----

Samenvatting voor de Leek	149
----------------------------------	-----