

## مروری بر ساختار، خواص و روش های سنتز آلکیل پلی گلیکوزیدها

الهام قلابودی بشرزاد\*، شیما اسمعیل نژاد، شمیم اسمعیل نژاد

شرکت شیمیایی پاک کوشش کار، تهران، ایران

Email: technical@pck-ir.com

### چکیده:

توسعه سورفکتانت های مبتنی بر کربوهیدرات ها و روغن های گیاهی نتیجه مدل سازی مفهومی محصول مبتنی بر استفاده انحصاری از منابع تجدیدپذیر است. آلکیل پلی گلیکوزیدها سورفکتانت های غیریونی هستند که از یک بخش ساکارید آب دوست و یک زنجیره آلکیل چرب آب گریز تشکیل شده اند. اگرچه علم روش های متعددی برای تشکیل پیوندهایی با این مشخصات گزارش کرده و همچنین تعداد زیادی از کربوهیدرات های مختلف مورد استفاده در چنین واکنش هایی را توصیف کرده است، اما واضح است که از دیدگاه صنعتی تنها تعداد کمی از کربوهیدرات ها معیارهای قیمت، کیفیت و در دسترس بودن را برآورده می کنند. آلکیل پلی گلیکوزیدها از مواد خام تجدیدپذیر سنتز می شوند و علاوه بر معیارهای ذکر شده در بالا، به آسانی زیست تخریب پذیر هستند و خواص عملکردی بسیار خوبی دارند. به همین دلیل است که امروزه ترکیبات APG، موفق ترین سورفکتانت های قندی هستند. آنها طیف کاربردی گسترده ای دارند و به عنوان شوینده و پاک کننده، محصولات مراقبت شخصی، امولسیون کننده های صنعتی و در زمینه های کشاورزی، ازدیاد و بهبود برداشت نفت استفاده می شوند. مقاله حاضر به بررسی آلکیل پلی گلیکوزیدها، ساختار و خواص فیزیکی- شیمیایی، زمینه های کاربردی، روش های مختلف سنتز و شناسایی APG ها خواهد پرداخت.

واژگان کلیدی: سورفکتانت، آلکیل پلی گلیکوزید، APG، سنتز

## The Fundamentals, Properties and Synthesis methods of Alkyl Polyglycosides: A Review

Elham Gholabroodi Basharзад\*, Shima Esmaeilnejad, Shamim Esmaeilnejad

Pak Cooshesh Kar (PCK) Chemical Company, Tehran, Iran

Email: [technical@pck-ir.com](mailto:technical@pck-ir.com)

The development of surfactants based on carbohydrates and vegetable oils is the result of a product concept based on the exclusive use of renewable resources. Alkyl Polyglycosides are non-ionic surfactants consisting of a hydrophilic saccharide moiety and a hydrophobic fatty alkyl chain. Although science has reported numerous ways of making such linkages and has also described a big number of different carbohydrates used in such reactions, it is clear from an industrial perspective, since only a few carbohydrates fulfill the criteria of price, quality, and availability to be an interesting raw material source. Alkyl Polyglycosides are synthesized from renewable raw materials and in addition to criteria listed above being readily biodegradable and having very good performance properties. These reasons cause to APGs be most successful sugar-based surfactants nowadays. They have a broad application spectrum and are used as detergents and cleaners, personal care products, industrial emulsifiers, in agricultural and in enhancing or improving oil recovery. The following survey on Alkyl Polyglycosides covers structure, physicochemical properties, applicational fields, various methods of synthesis and characterization of APGs.

**Key words:** Surfactant, Alkyl Polyglycoside, APG, Synthesis

## مقدمه

سورفکتانت، نام مخفف مواد فعال سطحی است. یک سورفکتانت یا ماده فعال سطحی بر اساس میزان تمایل آن به جذب در سطوح و سطح مشترک، ارزیابی می‌شود. منظور از سطح مشترک، لایه مرزی بین هر دو فاز نامحلول در یکدیگر است. مواد فعال سطحی سبب کاهش کشش سطحی و بین سطحی و انحلال دو فاز متفاوت در یکدیگر می‌شوند [۱].

سورفکتانت‌ها خواص سطحی و توده‌ای جالب و همچنین کاربردهای بسیار متنوعی دارند. امروزه آگاهی در زمینه حفاظت از محیط زیست و تقاضای محصولات طبیعی افزایش یافته‌است. لذا توجه بسیاری نسبت به استفاده از آلکیل پلی‌گلیکوزیدها (APGs) به عنوان یک سورفکتانت غیریونی و بسیار موثر مشتق شده از کربوهیدرات دیده می‌شود. آلکیل پلی‌گلیکوزیدها، از جمله مواد فعال سطحی غیریونی و امولسیون کننده همه‌کاره با منشأ طبیعی هستند.

مدل مفهومی محصول بر اساس استفاده انحصاری از منابع تجدیدپذیر منجر به توسعه سورفکتانت‌های بر پایه کربوهیدرات‌ها و روغن‌های گیاهی گردیده‌است. این سورفکتانت‌های غیر یونی از یک بخش ساکارید آب‌دوست و یک زنجیره آلکیلی چرب آب‌گریز تشکیل شده‌اند.

در حالی که روغن‌ها و چربی‌ها از دیرباز به عنوان مواد اولیه مناسب برای تولید سورفکتانت‌هایی مانند صابون، آلکیل سولفات و آلکیل اتر سولفات شناخته شده‌بودند، اخیراً در مقیاس صنعتی، استفاده از مشتقات آن‌ها به عنوان یک بخش آب‌دوست به همراه یک مولکول کربوهیدرات امکان‌پذیر شده‌است. اگرچه با پیشرفت علم، راه‌های متعددی برای ایجاد چنین پیوندهایی گزارش شده و تعداد زیادی از کربوهیدرات‌ها می‌توانند در چنین واکنش‌هایی مورد استفاده قرار گیرند، اما از دیدگاه صنعتی تنها تعداد کمی از کربوهیدرات‌ها معیارهای قیمت، کیفیت و در دسترس بودن را برآورده می‌کنند [۲].

سورفکتانت‌های قندی شامل استرهای ساکاروزی، استرهای سوربیتان، N-متیل گلوکوآمیدها و آلکیل پلی‌گلیکوزیدها بر پایه مواد خام کربوهیدراتی هستند که در بازار جهانی و در مقادیر وسیع با قیمت‌های رقابتی در دسترس هستند و شامل ساکاروز، گلوکز و سوربیتول می‌باشند.

اغلب پیشرفت‌ها در صنعت در زمینه سورفکتانت‌های قندی بر روی این مواد اولیه کربوهیدراتی متمرکز شده‌است. افزودن انتخابی گروه عاملی به ساکاروز یا سوربیتول برای تولید یک ساختار آمفیفیلیک ایده‌آل به دلیل چندعاملی بودن مولکول‌ها و تفاوت‌های نسبتاً کوچک در واکنش‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل با واکنش‌های شبه‌شیمیایی امکان‌پذیر نمی‌باشد (لغت آمفیفیل از دو کلمه یونانی آمفی به معنی دوتایی و از دو طرف و کلمه فیلوس به معنی دوست گرفته شده‌است. در واقع می‌توان ادعا کرد که آمفیفیل بودن ماده بیانگر تمایل دوگانه ترکیب می‌باشد. این ویژگی را از نقطه نظر شیمیایی - فیزیکی به عنوان دوگانگی قطبی - ناقطبی تعریف می‌کنند). لذا توجهات بیشتر به سمت کربوهیدرات گلوکز معطوف گردیده‌است. نخستین گام‌ها در غلبه بر مشکل مشتق‌سازی غیرانتخابی کربوهیدرات‌ها زمانی برداشته شد که گلوکز برای واکنش با الکل در تولید آلکیل پلی‌گلیکوزیدها کشف شد. واکنش‌های مربوط به گلوکز به دلیل عملکرد همی-استال در مولکول گلوکز و واکنش‌پذیری بالای گروه هیدروکسیل در C<sub>1</sub> بسیار انتخابی است. به همین دلیل، در زمینه‌های فنی مانند پلیمریزاسیون مواد منفجره و امولسیون سازی، گلوکز به عنوان یک ماده خام کربوهیدراتی برای مشتق‌سازی انتخابی، واکنش با الکل‌ها و در نهایت تولید آلکیل گلیکوزیدها در نظر گرفته می‌شود. آلکیل گلیکوزیدها دارای طیف کاربردی گسترده‌ای هستند و در زمینه محصولات آرایشی، به عنوان سورفکتانت در شوینده‌های صنعتی و همچنین در صنعت نفت و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بر اساس نمودارهای تولید سالانه، امروزه این ترکیب به عنوان یکی از مهم‌ترین سورفکتانت‌های قندی مورد توجه قرار گرفته‌است [۲ و ۳].

آلکیل‌پلی‌گلیکوزید، جلب شدن توجه جوامع علمی به سمت تولید سایر مواد فعال سطحی بود. بنابراین ۴۰ تا ۵۰ سال پس از کشف این ترکیب توجه کارخانه‌های مختلف به سمت آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها جلب شد و فرایندهای صنعتی برای تولید این ماده بر اساس سنتز کشف شده توسط فیشر توسعه یافت. به این منظور، کارهای اولیه فیشر که شامل واکنش گلوکز با الکل‌های آب‌دوستی مانند متانول، اتانول، گلیسرول می‌باشد، به الکل‌های آب‌گریز با زنجیره آلکیلی بلند از اکتیل C<sub>8</sub> تا هگزادسیل C<sub>16</sub> تعمیم داده شد.

ساختار این ترکیبات در واقع شامل یک زنجیره آلکیلی متصل به یک یا تعداد بیشتری گلوکز می‌باشد. بنابراین عوامل موثر در تعیین خواص و کاربرد این محصولات توسط طول زنجیر آلکیل و میانگین تعداد واحدهای گلوکز متصل به آن (درجه پلیمریزاسیون) مشخص می‌گردد.

متخصصان کمپانی رم و هاس<sup>۳</sup> (فیلادلفیا، آمریکا)، در اواخر دهه ۱۹۷۰ اکتیل/دسیل‌پلی‌گلیکوزید را در مقادیر تجاری به بازار آمریکا ارائه کردند. تولید این مواد در مقیاس انبوه، توسط کمپانی‌های بازف (آلمان) و سپیک (فرانسه)<sup>۴</sup> ادامه پیدا کرد. اما با توجه به عملکرد نامطلوب نسخه‌های کوتاه‌زنجیر به عنوان مواد فعال سطحی و بدرنگ بودن آن‌ها، کاربرد ترکیبات سنتز شده به چند بخش محدود شد و تنها در برخی بخش‌های صنعتی مانند شوینده‌های بطری مورد استفاده قرار گرفت. در سال‌های بعد، کیفیت محصولات آلکیل‌پلی‌گلیکوزید که دارای زنجیره کوتاه بودند اصلاح شد و انواع جدیدی از اکتیل/دسیل‌پلی‌گلیکوزید توسط کمپانی‌هایی مانند آکزو نوبل<sup>۵</sup> (سوئد)، بازف و هنکل<sup>۶</sup> (آلمان)، آی‌سی‌آی (انگلیس)، سپیک و یونیون کاربید (آمریکا)<sup>۷</sup> تولید شدند [۳]. در سال‌های آغازین ۱۹۸۰، چندین شرکت برنامه‌هایی جهت توسعه آلکیل‌پلی-گلیکوزیدهای با زنجیره آلکیلی طولانی‌تر دودسیل/تترادسیل (C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>) و با کاربرد مواد شوینده و مواد آرایشی

این ترکیبات، از دیدگاه مشخصات سم‌شناسی زیستی<sup>۱</sup> دارای سمیت کم و از نظر زیست‌محیطی ایمن هستند. ترکیبات APG دارای خواص سطحی جالبی هستند. آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها، مخلوطی از همولوگ‌ها، آنومرها و ایزومرها هستند. تخریب‌پذیری ترکیبات دارای زنجیره کربنی طولانی نسبت به ترکیباتی که زنجیره کربنی کوتاهی دارند، سریع‌تر است. آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدهای دارای زنجیره آلکیلی کوتاه تا متوسط در آب حل می‌شوند. آن‌ها خواص مرطوب‌کنندگی مطلوب، کاهش‌دهنده کشش سطحی، رعایت حد مجاز الکترولیت و آب سخت، پایداری بالا در محدوده وسیع pH، هم‌افزایی با سایر سورفکتانت‌ها را نشان داده و به عنوان هیدروتروپ و توزیع‌کننده عمل می‌کنند. ویژگی هم‌افزایی باعث ایجاد زمینه برای یک تاثیر افزایشی شده، به‌گونه‌ای که از جمع اثرات هر کدام از اجزا به طور مستقل بیشتر باشد [۴].

در این مقاله، پس از آشنایی با آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها و پی بردن به اهمیت آن‌ها، به بررسی ساختار، خواص عملکردی و مقایسه آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها با سایر سورفکتانت‌ها، کاربرد، معرفی مواد خام مصرفی و انواع روش‌های سنتز، مشتقات تولید شده، روش‌های شناسایی و آنالیز این ترکیب پرداخته شده است.

## تاریخچه

ترکیبات آلکیل‌پلی‌گلیکوزید از محصولات صنعتی و یک نمونه متداول از موادی هستند که در سال‌های دور، تنها از جنبه آموزشی به آنها توجه می‌گردید. آلکیل‌پلی‌گلیکوزید نخستین بار در حدود ۱۰۰ سال قبل توسط امیل فیشر<sup>۲</sup> سنتز و شناسایی شد [۵]. اما اولین ثبت اختراعی که کاربرد این ترکیبات را در مواد شوینده توصیف کرد، در حدود ۴۰ سال بعد از اولین سنتز در آلمان، چاپ شد [۶]. دلیل این تاخیر زمانی علاوه بر دشوار بودن فرایند سنتز

<sup>5</sup> Akzo Nobel

<sup>6</sup> Henkel

<sup>7</sup> Union Carbide

<sup>1</sup> Ecotoxicological

<sup>2</sup> Emil Fischer

<sup>3</sup> Rohm & Haas

<sup>4</sup> BASF (Ludwigshafen, Germany), and SEPPIC (Paris, France)

میانگین قیمت <sup>(د)</sup>	میانگین قیمت <sup>(ج)</sup>	حجم تولید <sup>(ب)</sup>	حجم تولید <sup>(الف)</sup>	
۰٫۲۵	۰٫۸	۱۴۹٫۹	۱۳۰	ساکاروز
۰٫۳	۰٫۵۵ - ۱٫۲۱	۳۰	۱۶	گلوکز
۱٫۸	۰٫۸۰ - ۱٫۷۰	۰٫۶۵۰	۸	سوربیتول

(الف) سال ۱۹۹۶ (میلیون تن در سال)

(ب) اطلاعات تخمینی و مربوط به سال‌های ۲۰۰۵-۲۰۰۶ (میلیون تن در سال)

(ج) بر اساس اطلاعات Chem. Market Rep، ۱۹۹۶، (\$/kg)

(د) بر اساس اطلاعات Chem. Market Rep، ۲۰۰۶، (£/kg)

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، با توجه به ساختار آمفیفیلی سورفکتانت معمولی با یک سر آب‌دوست و یک دم آب‌گریز، همیشه چالش اتصال مولکول کربوهیدرات به عنوان یک گروه کاملاً آب‌دوست (به‌خاطر وجود چندین گروه هیدروکسیل در ساختارش) به مشتقات چربی و روغن مانند اسیدها یا الکل‌های چرب وجود داشته‌است. با وجود این‌که چندین روش علمی برای ساخت چنین اتصالاتی گزارش شده و کربوهیدرات‌های بسیاری در واکنش‌های ذکر شده شرکت می‌کنند، چشم‌انداز صنعتی بیانگر این مطلب است که تنها تعداد محدودی کربوهیدرات شرایطی مانند قیمت، کیفیت و در دسترس بودن را برآورده کرده‌اند تا بتوانند به عنوان ماده خام مناسب مطرح شوند.

این مواد خام شامل ساکاروز بدست آمده از چغندر قند یا نیشکر، گلوکز از مشتقات نشاسته و سوربیتول از مشتقات گلوکز هیدروژنه‌شده می‌باشند (جدول ۱). لذا اغلب تحولات صنعتی در زمینه سورفکتانت‌های قندی بر استفاده از کربوهیدرات‌های اشاره شده در جدول ۱، متمرکز شده و البته این روند همچنان ادامه دارد [۲ و ۱۰].

همچنین تحقیقات نشان می‌دهد که به دلیل میل ترکیبی دوگانه این ترکیبات، یک مولکول سورفکتانت به سهولت در

آغاز نمودند. با توجه به تعداد درخواست‌های ثبت اختراع، شرکت‌های هنکل (آلمان)، هاریزون (شعبه هنکل در آمریکا)، هولز (آلمان)، کائو (ژاپن)<sup>۸</sup> و سپیک (فرانسه) تلاش‌های عمده‌ای در این زمینه انجام دادند. در سال‌های ۱۹۸۸-۱۹۸۹، شرکت هنکل در آمریکا به ساخت یک واحد پایلوت جهت تولید آلکیل‌پلی‌گلیکوزید با ظرفیت ۵۰۰۰ تن در سال پرداخت. در فاصله سال‌های ۱۹۹۰ تا ۱۹۹۲ نیز، چندین شرکت مانند هولز، آی‌سی‌آی، کائو و سپیک، تمایل خود را جهت راه‌اندازی واحدهای صنعتی تولید آلکیل‌پلی‌گلیکوزید اعلام کردند. دستیابی به موفقیت نهایی در بهره‌برداری تجاری از آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها در سال ۱۹۹۲ با افتتاح یک واحد تولید سورفکتانت‌های APG با ظرفیت ۲۵۰۰۰ تن در سال توسط شرکت هنکل در آمریکا و در سال ۱۹۹۵ با افتتاح دومین واحد صنعتی با ظرفیت برابر توسط شرکت هنکل در آلمان حاصل شد [۷]. در سال ۱۹۹۷، نرخ جهانی تولید APG، بالغ بر ۸۰۰۰۰ گردید [۸].

آخرین تجزیه و تحلیل بازار آلکیل‌پلی‌گلیکوزید نشان‌دهنده رشد جهانی سالانه ۷٫۷ درصدی در سال ۲۰۲۱ به کل تقاضای ۵۸۴۰۰۰ تنی است. پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۳۱، بازار APG با CAGR<sup>۹</sup> نزدیک به ۸ درصد گسترش یابد [۹].

## ساختار

سورفکتانت‌های قندی نتیجه نهایی مدل‌سازی مفهومی محصول بر اساس بیشترین استفاده ممکن از منابع تجدیدپذیر می‌باشند. درحالی‌که استفاده از مشتقات چربی-ها و روغن‌ها جهت تولید انواع مختلف سورفکتانت‌ها برای یک محدوده کاربردی گسترده دارای پیشینه‌ای طولانی و کاملاً تثبیت‌شده‌است، تولید سورفکتانت‌ها بر اساس چربی-ها، روغن‌ها و کربوهیدرات‌ها در مقیاس وسیع صنعتی نسبتاً جدید است.

جدول ۱. میزان در دسترس بودن مواد خام کربوهیدراتی [۲ و ۱۰]

<sup>۹</sup> Compound Annual Growth Rate (CAGR)

<sup>۸</sup> Horizon, Hüls, Kao

است. مقادیر غلظت بحرانی آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها با افزایش تعداد اتم کربن در گروه آب‌گریز، کاهش می‌یابد [۱۴].

- شکل میسل: آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها با توجه به ساختار مولکولی ممکن است میسل‌هایی با شکل‌های مختلف تشکیل دهند. آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها با زنجیره آلکیلی C<sub>8-10</sub> میسل‌های توپی یا دیسکی شکل در غلظت‌های وزنی بالاتر از  $7 \times 10^{-3}$  درصد وزنی تشکیل می‌دهند. زمانی که غلظت افزایش می‌یابد، تعداد تجمعات<sup>۱۲</sup> نیز افزایش می‌یابد، میسل‌ها تغییر شکل داده و در غلظت حدود  $5 \times 10^{-2}$  درصد وزنی، میسل‌ها شبیه استوانه می‌شوند. افزایش طول زنجیره کربنی تا C<sub>12-14</sub> منجر به کاهش قابل توجه در غلظت بحرانی میسل و افزایش طول میسل‌های استوانه‌ای شکل می‌گردد [۱۵].

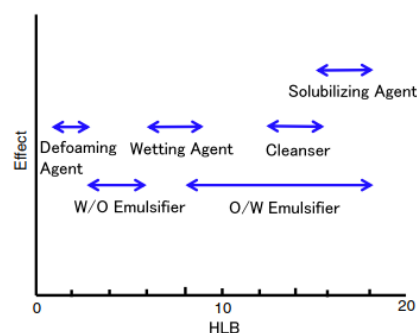
- رفتار ابری: آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها دارای نقاط ابری نرمالی هستند، اما رفتار ابری به تغییرات ساختار شیمیایی بستگی دارد. تغییر درجه گلیکوزیداسیون از ۱٫۷۵ تا ۱٫۸۵ برای آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدهای C<sub>12-14</sub> باعث افزایش دمای نقطه ابری از ۲۷ °C تا ۸۷ °C می‌گردد. نقطه ابری آن‌ها با افزودن مواد فعال سطحی آنیونی و قلیایی افزایش یافته و به وسیله نمک‌ها کاهش می‌یابد. افزودن مواد فعال سطحی کاتیونی به تشکیل میسل‌های مخلوط با آلکیل‌پلی‌گلیکوزید منجر می‌شود، بنابراین نقطه ابری در ابتدا کاهش یافته، به یک میزان حداقلی رسیده و سپس افزایش می‌یابد. این امر به واسطه تاثیر بار رخ می‌دهد [۷].

#### خواص عملکردی و مقایسه با سایر سورفکتانت‌ها

در این بخش، خواص عملکردی ترکیبات آلکیل‌پلی-گلیکوزید ارائه شده‌است و مقایسه‌ای بین خواص آن‌ها و سایر سورفکتانت‌ها صورت گرفته‌است.

هیچ‌کدام از حلال‌های قطبی یا غیرقطبی حل نمی‌شود. چون همیشه قسمتی از مولکول تمایلی به انحلال در حلال ندارد، در عوض این بخش از مولکول تمایل بسیار زیادی برای مهاجرت به سطح نشان می‌دهد. در این هنگام، گروه‌های قطبی در آب حل شده و گروه غیرقطبی خارج از آن قرار گرفته و در روغن حل می‌شود. البته این حالت از مهاجرت در صورت برقراری تعادل بین دو بخش آب‌دوست و چربی‌دوست مولکول رخ خواهد داد و در غیر این صورت، مواد تنها در یک فاز حل خواهند شد [۱۰ و ۱۲].

در مورد سورفکتانت‌ها، معیاری به عنوان فاکتور تعادل با نام فاکتور HLB خوانده می‌شود که میزان مفید بودن سورفکتانت با آن سنجیده می‌شود. با استفاده از این فاکتور که بیانگر نسبت خاصیت آب‌دوستی به چربی‌دوستی می‌باشد، می‌توان به ویژگی و کاربرد یک ماده پی برد. به عنوان مثال (طبق شکل ۱)، نسبت ۱-۳ برای سورفکتانت ضدکف، نسبت ۲-۷ برای امولسیون‌کننده نوع W/O<sup>۱۰</sup>، نسبت ۷-۹ برای مرطوب‌کنندگی، نسبت ۸-۱۸ برای امولسیون‌کننده نوع O/W<sup>۱۱</sup>، نسبت ۱۳-۱۵ برای مواد پاک‌کننده و نسبت ۱۵-۱۸ برای عنصر حل‌شونده کاربرد دارد [۱۳].



شکل ۱. بازه‌های انتخابی سورفکتانت‌ها بر اساس فاکتور HLB [۱۱]

در بررسی ساختار ترکیبات آلکیل‌پلی‌گلیکوزید، چند ویژگی حائز اهمیت می‌باشد.

- غلظت بحرانی میسل (CMC): غلظت بحرانی میسل در آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها در مقایسه با تعداد گروه‌های گلیکوزیدی به شدت تحت تاثیر طول زنجیره آلکیلی

<sup>12</sup> Aggregates

<sup>10</sup> Water suspended in oil

<sup>11</sup> Oil suspended in water

## - زیست تخریب پذیری

هستند و مولکول‌هایی با ۱۶ تا ۲۲ اتم کربن محلول در روغن هستند. به طور کلی، افزایش درجه پلیمریزاسیون حلالیت در یک محیط قطبی را افزایش می‌دهد. درحالی‌که طولانی شدن زنجیره آلکیل حلالیت را در یک محیط غیرقطبی افزایش می‌دهد [۱۷].

تست زیست تخریب پذیری نقش بسیار مهمی در ارزیابی رفتار محیطی سورفکتانت‌ها ایفا می‌کند. تست‌های متعددی برای اندازه‌گیری تجزیه زیستی به کار گرفته شده‌است. با استفاده از داده‌های بسیار مطلوب تخریب نهایی می‌توان استنباط نمود که مرحله تخریب اولیه به آسانی پیش می‌رود. این تخریب با روش آنالیزی خاص APG در آزمون تاییدی OECD تایید گردیده‌است.

## - کشش سطحی

در کاربردهای صنعتی، سورفکتانت‌های با کشش سطحی کمتر ترجیح دارد. آلکیل پلی گلیکوزیدها را می‌توان با مقادیر کشش سطحی کم و بسیار کم نسبت به فازهای هیدروکربنی فرموله کرد. در مقایسه با اتوکسیلات‌های الکل چرب، مقادیر کشش سطحی ترکیبات APG کاملاً مستقل از دما هستند. کشش سطحی آنها به طور قابل توجهی تحت تاثیر مشخصات مولکولی مانند طول زنجیره آلکیل، گروه سری قندی، شیمی فضایی، نمک اضافه شده و ساختار حلال است. وجود زنجیره آلکیلی طولانی‌تر، دو گروه سری قندی (مالتوزیدها)، آنومرهای نوع بتا باعث افزایش کشش سطحی می‌گردند. زمانی که آلکیل پلی گلیکوزیدها با ۱- اکتانول یا ۱-هگزانول به عنوان سورفکتانت فرموله می‌شوند، می‌توانند به مقادیر کشش سطحی بسیار پایین (IFT)<sup>۱۳</sup> در حدود ۰/۰۱ mN/m برسند.

تخریب بیولوژیکی نهایی با روش کانی‌سازی کامل و یا با شبیه‌سازی APGها در هر دو شرایط هوایی و بی‌هوایی بررسی شده‌است. بررسی‌های انجام شده بر زیست تخریب-پذیری APGها با استفاده از کروماتوگرافی مایع-طیف‌سنجی جرمی اسپری الکترومغناطیسی نشان داده‌است که APGهای با زنجیره آلکیل طولانی‌تر سریع‌تر از ترکیبات دارای زنجیره آلکیل کوتاه‌تر، تجزیه می‌شوند. باین‌حال، یک زنجیره قند طولانی‌تر باعث تجزیه‌پذیری زیستی آهسته‌تر APGها می‌شود [۴ و ۱۶].

## - حلالیت

به طور کلی، کاربرد سورفکتانت‌ها بر اساس ظرفیت حل شدن اجزای نامحلول در آب است. انحلال افزایش یافته، حلالیت نامیده می‌شود. حلالیت یک پدیده مهم در همگن‌سازی محسوب می‌گردد. در کل، اصول حلالیت سورفکتانت‌ها به شرح زیر می‌باشد.

با انتخاب APG با زنجیره آلکیلی طولانی‌تر، این ترکیبات در غلظت کمتر به مقادیر IFT کمتری خواهند رسید. افزودن نمک و ادغام گروه‌های عاملی (آلدئید، آمیدمتوکسی) در ساختار مولکولی بدنه APG به واسطه کاهش قابل توجه IFT، بسیار موثر بوده و یک روش پیشرفته برای طراحی مولکولی سورفکتانت‌های APG پیشنهاد می‌کند و منجر به گستردگی کاربرد این ترکیبات در بخش‌های مختلف و به عنوان مثال بهبود بازیابی نفت می‌گردد. برای یک سیستم سه‌جزئی سورفکتانت، آب و نفت، زنجیره طولانی آلکیل بر رفتار سطحی تاثیر بسیار زیادی دارد. افزایش طول زنجیره آلکیل باعث افزایش

۱- افزایش طول زنجیره سورفکتانت، توان حلالیت سیستم را افزایش می‌دهد.

۲- انشعاب زنجیره سورفکتانت باعث کاهش توان حلالیت می‌گردد.

۳- در یک طول زنجیره مشخص، حلالیت میسل‌ها با انواع مختلف بار به این صورت تغییر می‌کند:

غیریونی < کاتیونی < آنیونی [۴].

ترکیبات با درجه پلیمریزاسیون (DP) ۱ تا ۵ حاوی زنجیره‌های آلکیلی با طول ۶ تا ۱۴ کربن، در آب محلول

<sup>13</sup> Low interfacial tension (IFT)

طور طبیعی یافت می‌شود، فراهم کند. خواص کف‌کنندگی آلکیل پلی‌گلیکوزیدها به طول زنجیره آلکیلی بستگی دارد. ارتفاع کف با افزایش طول زنجیره آلکیل، کاهش می‌یابد. حداکثر مقدار بدست آمده مربوط به آلکیل پلی‌گلیکوزید C<sub>9</sub> است و پس از آن، میزان کف شروع به کاهش می‌کند [۴]. ارتفاع کف و پایداری آن در ترکیبات APG در جدول ۲ ارائه شده است.

حلالیت سورفکتانت در فاز نفت می‌شود. ظرفیت جذب جامد APGها به طول زنجیره آلکیلی بستگی دارد و با افزایش آن، میزان جذبش افزایش می‌یابد [۱۸].

### - خواص کف‌کنندگی

تولیدکننده کف، باید کفی ضخیم با پایداری طولانی و مقاومت الکترولیت بالا در سطوح مختلف آب سخت که به

جدول ۲. ارتفاع کف، نیمه‌عمر کف، زمان مرطوب‌کنندگی و پایداری امولوسیون ترکیبات APG [۴]

ردیف	نام	ارتفاع کف (mm)	نیمه‌عمر کف (min)	زمان مرطوب‌کنندگی (s)	پایداری امولوسیون (s)
۱	C <sub>8</sub> APG	۲۰	۳۱	۶۷	۲۳۰
۲	C <sub>9</sub> APG	۶۰	۱۹	۶۱	۲۱۰
۳	C <sub>10</sub> APG	۳۶	۱۵	۵۱	۲۸۸
۴	C <sub>12</sub> APG	۵۰	۲۱۰	۵۳	۳۱۰
۵	C <sub>14</sub> APG	۱۸	۹۰	۵۷	۴۲۶

تنظیم خاصیت کف موردنظر در یک سیستم هستند. آلکیل پلی‌گلیکوزیدها عموماً نسبت به سایر سورفکتانت‌های کاتیونی، قدرت کف‌کنندگی کمتری دارند، اما در مقایسه با سایر سورفکتانت‌های غیریونی بهتر هستند [۲۰].

### - توان مرطوب‌کنندگی

توان مرطوب‌کنندگی سورفکتانت، یکی از مهمترین مشخصات سطحی آن محسوب می‌گردد. در شستشوی منسوجات در صنایع نساجی، توان مرطوب‌کنندگی یک سورفکتانت می‌تواند میزان نفوذ یا انتشار مواد شیمیایی قلیایی و رنگ‌ها در داخل الیاف را تسریع کند. بنابراین باعث بهبود خاصیت پاک‌کنندگی یا رنگ‌گیری می‌گردد. علاوه بر این، خاصیت مرطوب‌کنندگی در بسیاری از فرایندهای کاربردی مانند شناورسازی، رنگ‌آمیزی، پوشش‌دهی و روان‌کاری حائز اهمیت است. اضافه نمودن این ترکیبات به آب، توانایی محلول‌های آبی را برای مرطوب ساختن و پخش شدن بر روی سطوح جامد بهبود می‌دهند. زمان مرطوب‌کنندگی آلکیل پلی‌گلیکوزیدها در جدول ۲ ارائه شده است.

از دیدگاه پایداری، ترتیب قرار گرفتن آلکیل پلی‌گلیکوزیدها معکوس می‌گردد. با افزایش طول زنجیره آلکیلی، تمایل به تشکیل کف پایداری نیز افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار پایداری برای آلکیل پلی‌گلیکوزید C<sub>12</sub> می‌باشد. در شرایطی که نیاز به پایداری بیشتر کف تولیدشده می‌باشد، استفاده از مخلوط C<sub>9</sub> و یک آلکیل پلی‌گلیکوزید با زنجیره آلکیلی طولانی (C<sub>12</sub> یا C<sub>14</sub>) پیشنهاد می‌گردد [۱۹]. امروزه مصرف‌کنندگان، پاک‌کننده‌های همه‌منظوره با تولید کم یا متوسط کف را ترجیح می‌دهند. ظرفیت کف‌کنندگی پاک‌کننده‌های حاوی APG به راحتی با استفاده از مقادیر کمی صابون کاهش و با اضافه نمودن مقادیر کمی سورفکتانت آنیونی، افزایش می‌یابد. عملکرد کف محصولات بسته به کاربرد آنها متفاوت می‌شود. در صنعت مواد شوینده و پاک‌کننده، نیاز به سیستم‌هایی با قابلیت تولید کف نسبتاً کم یا بدون کف می‌باشد. از سوی دیگر، در صنعت آرایشی و بهداشتی، میزان کف محصولات مراقبتی بدن و مو باید بهینه شود تا مصرف‌کننده حس مثبت و خوشایندی را تجربه نماید. پارامترهایی مانند کشش سطحی، خاصیت کشسانی سطحی<sup>۱۴</sup>، ویسکوزیته سطحی و غیره مسئول

<sup>14</sup> Surface elasticity



ترکیبات مشخصی که هیدروتروپ نامیده شدند، افزایش می‌یابد. این ترکیبات به عنوان "عامل جفت‌کننده" نیز استفاده می‌شوند، به این مفهوم که با افزودن هیدروتروپ، مناطق مختلف نمودار فازی مانند منطقه روغنی در آب و منطقه آبی در روغن به ترتیب به هم متصل می‌شوند [۲۱]. هیدروتروپ‌ها معمولاً باعث افزایش حلالیت سورفکتانت‌های غیر یونی در محلول‌های آبی قلیایی می‌شوند و به همین دلیل، فرمولاسیون عناصر چند کاربردی که هم به عنوان هیدروتروپ و هم به عنوان سورفکتانت عمل می‌کنند، تسهیل می‌گردد. ترکیباتی که در مقایسه با بخش آب‌گریز دارای بخش آب‌دوست بزرگتری هستند، به عنوان ترکیبات هیدروتروپ مناسب شناخته می‌شوند [۲۱]. با گذشت زمان، استفاده از ترکیبات آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها به عنوان هیدروتروپ در فرمولاسیون مواد پاک‌کننده گسترش یافته و این موضوع به مشخصات زیست‌محیطی، سم‌شناسی و فناوریانه ترکیبات APG مربوط می‌گردد. مطالعات نشان داده‌است که اثر هیدروتروپی ترکیبات APG در یک کاربرد مشخص به شدت به ساختار و همچنین غلظت آن بستگی دارد.

همچنین با توجه به استاندارد کیفیت IPP<sup>۱۶</sup>، ترکیبات APG به تنهایی دارای عملکرد پاک‌کنندگی بسیار خوبی هستند و می‌توان عملکرد آنها را با افزودن مقادیر اندکی سورفکتانت آنیونی و یا تقویت‌کننده‌های پلیمری افزایش داد تا پاک‌کننده‌های همه‌منظوره و سازگار با محیط‌زیست فرمول‌بندی شوند [۴].

#### - امولوسیون‌سازی

حضور یک عنصر امولوسیون‌کننده باعث تثبیت و پایداری سیستم امولوسیون ناپایدار برای مدت زمانی مشخص می‌گردد. لذا سیستم تنها قادر به انجام برخی وظایف خود خواهد بود. امولوسیون‌کننده در سطح مشترک مایع/مایع امولسیون جذب شده و به عنوان یک لایه سطحی

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، زمان مرطوب‌کنندگی ترکیبات APG با افزایش طول زنجیره آلکیلی، کاهش می‌یابد و حداقل زمان مرطوب‌کنندگی مربوط به زنجیره آلکیلی C<sub>10</sub> می‌باشد [۱۹]. این ترکیبات دارای خاصیت مرطوب‌کنندگی و نفوذ عالی هستند و از این رو به‌طور گسترده در فرمولاسیون حفاظت از محصولات استفاده می‌شوند. در روش‌های پیشین، سورفکتانت‌های غیر یونی مانند نونیل‌فنول‌ها با توان مرطوب‌کنندگی بالا در محصولات بهداشتی گیاهی استفاده می‌گردید. اما در روش‌های جدید به دلیل سمی بودن محصول ناشی از تجزیه‌زیستی نونیل‌فنول، آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها به عنوان جایگزین آن‌ها انتخاب شده‌اند. اخیراً مشاهده شده‌است که یک مخلوط آبی حاوی ترکیبات آلیفاتیک APG با اضافه نمودن الکل چرب اتوکسیله شده (AE)، سریعتر سطح گیاه را مرطوب می‌کند و به نفوذ مواد آبی پخش شده بر روی سطوح مومی یا روغنی کمک می‌کند. حتی در غلظت‌های کم، مخلوط‌های AE/APG خاصیت مرطوب‌کنندگی بهتری را نسبت به سورفکتانت خالص نشان می‌دهند و توان مرطوب‌کنندگی آن‌ها چندان تحت تاثیر سختی و pH آب قرار نمی‌گیرد [۲۰].

همچنین ترکیبات APG با فرمولاسیون جدید به همراه الکل‌های چرب اتوکسیله دارای خاصیت مرطوب‌کنندگی و توان نفوذ عالی می‌باشند و دامنه پذیرش قابل مقایسه‌ای در غلظت‌های بالای الکترولیت، pH و درجه سختی نشان می‌دهند و برای فرمولاسیون محصولات حفاظتی، بسیار مناسب می‌باشند [۴].

#### - خواص هیدروتروپیک

اصطلاح هیدروتروپ نخستین بار در سال ۱۹۱۶، توسط شخصی به نام نبرگ<sup>۱۵</sup> مطرح گردید. تحقیقات وی نشان داد که حلالیت ترکیبات آلی در آب با اضافه نمودن

<sup>16</sup> Integrated Product Policy (IPP)

<sup>15</sup> Neuberg

جهت‌گیری می‌کند. قدرت امولسیون‌کنندگی ترکیبات APG در برابر روغن پارافین سبک در جدول ۲ نشان داده شده‌است.

امولسیون‌کننده‌های دارای ترکیبات APG حاوی تعدادی گروه هیدروکسیل آزاد هستند که به مولکول آب متصل شده و باعث ایجاد رطوبت اضافی در پوست و کاهش بروز حساسیت‌های پوستی بالقوه در مقایسه با امولسیون‌کننده‌های غیر یونی پلی‌اتوکسی رایج می‌گردند [۴].

در کل، توان امولسیون‌کنندگی آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها به طول و ماهیت بخش آب‌گریز سورفکتانت بستگی دارد. جدول ۲ نشان می‌دهد که حلالیت امولسیون تشکیل شده با افزایش طول زنجیره آلکیلی، افزایش می‌یابد. با افزایش طول زنجیره آلکیلی، حلالیت سورفکتانت در فاز نفت افزایش یافته و یک امولسیون به شدت پایدار را تشکیل می‌دهد [۴]. امولسیون‌کننده مخلوط C<sub>12/14</sub> به عنوان پایه نفت/آب در امولسیون خودبه‌خودی همه‌کاره معرفی شده است که می‌تواند انواع مختلف نفت و مواد فعال آرایشی رایج مورد استفاده شامل فیلترهای شیمیایی و معدنی مادون بنفش را امولسیون کند. یک سیستم امولسیونی باید برخی الزامات مانند ثبات فیزیکی بالا، عملکرد رئولوژیکی و حسی رضایت‌بخش و پتانسیل آبرسانی پوست را برآورده سازد تا برای داروها و مواد آرایشی، ترکیب مناسبی باشد [۲۲]. آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدهای با زنجیره بلند نسبت به ترکیبات دارای زنجیره متوسط (C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>) در امولسیون‌های رایج با الکل چرب یا استئارات گلیسیریل به عنوان امولسیون‌کننده همراه و تنظیم‌کننده قوام، پایداری بهتری نشان می‌دهند [۷].

علاوه بر این، ترکیبات APG میکروامولسیون‌های دمای ثابت با پتانسیل چربی‌دهی خوب و هیدراسیون کنترل‌شده پوست تشکیل می‌دهند و طبق تاییدیه‌های FDA<sup>۱۷</sup> اثبات شده‌است که امولسیون آن‌ها برای فرآورده‌های غذایی بسیار مناسب بوده و در صنعت داروسازی هم کاربردهای بسیار زیادی دارند [۴].

## کاربرد

امروزه آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها بر اساس طول زنجیره آلکیلی و خواص شیمیایی- فیزیکی خود، دارای کاربردها و کارایی‌های متفاوتی در محصولات مختلف هستند. به طور خلاصه می‌توان گفت که این محصولات دارای کاربرد در زمینه‌های زیر می‌باشند.

- مواد شوینده و پاک‌کننده‌ها
- محصولات مراقبت فردی
- محصولات شیمیایی مراقبتی در کشاورزی
- امولسیون‌کننده‌ها

به عنوان مثال، کاربرد اصلی آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدهای C<sub>12-14</sub> در مواد شوینده ظروف، پاک‌کننده‌ها و محصولات بهداشتی و کاربرد اصلی آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدهای C<sub>8-10</sub> در مواد شیمیایی کشاورزی، شستشوی سطوح و مواد شوینده صنعتی می‌باشد. همچنین تحقیقات نشان داده‌است که آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدهای C<sub>12-14</sub> به عنوان امولسیون‌کننده در فرمولاسیون‌های ویژه و بخصوص در میکروامولسیون‌ها استفاده می‌شوند [۲۱]. جدول ۳ به کاربردهای مربوط به استفاده از آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها در مواد شوینده بر اساس طول زنجیره کربنی اشاره می‌کند [۲].

جدول ۳. کاربرد آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها در مواد شوینده بر اساس

طول زنجیره آلکیلی [۲]

طول زنجیره آلکیلی	نوع محصول
C <sub>12/14</sub>	مواد شوینده دستی ظروف
C <sub>12/14</sub> , C <sub>8/10</sub>	پاک‌کننده‌ها
C <sub>12/14</sub> , C <sub>8/10</sub>	پاک‌کننده‌های همه‌منظوره
C <sub>8/10</sub>	پاک‌کننده حمام
C <sub>8/10</sub>	پاک‌کننده سرویس بهداشتی
C <sub>8/10</sub>	پاک‌کننده شیشه
C <sub>12/14</sub>	فرمولاسیون مراقبت سطوح و کف
C <sub>12/14</sub>	مواد شوینده مایع لباسشویی
C <sub>12/14</sub>	مواد شوینده پودری/اکستروده

تکنولوژی تولید محصولات با مواد خامی چون آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدها که ترکیباتی با کاربردهای

<sup>17</sup> Food and Drug Administration, USA

استفاده از این ترکیبات در صنعت نفت، توسط سایر محققین نیز دنبال شده‌است. به عنوان مثال، در سال ۲۰۲۰، دوواله و همکارانش<sup>۲۰</sup> به انتشار نتیجه تحقیقات خود در زمینه تاثیر آلکیل پلی گلیکوزیدها بر افزایش برداشت نفت (EOR)<sup>۲۱</sup> پرداختند که طی آن، نقش موثر این ترکیبات و به طور خاص اثر لوریل گلیکوزید در افزایش برداشت نفت اثبات گردید [۲۴ و ۲۵].

چندمنظوره می‌باشند، هر روز پیشرفته‌تر می‌گردد. در جدول ۴، به مهم‌ترین مشخصات آلکیل پلی گلیکوزیدها و کاربردهای آن‌ها، به صورت خلاصه اشاره شده‌است [۲]. علاوه بر کاربردهای ذکر شده، در سال ۲۰۰۸، ایگلور و همکارانش<sup>۱۸</sup> تاثیر ترکیبات APG را در اصلاح برداشت نفت (IOR)<sup>۱۹</sup> مورد مطالعه قرار دادند و متوجه شدند که این ترکیبات قادر هستند با کاهش کشش سطحی باعث اصلاح برداشت نفت شوند [۲۳].

جدول ۴. آلکیل پلی گلیکوزیدها در محصولات مراقبت فردی [۲]

مشخصات	کاربردها
سورفکتانت غیر یونی بر اساس مواد خام تجدیدپذیر	سورفکتانت همراه یا پایه برای انواع محصولات مراقبت شخصی و پاک‌کننده
زیست تخریب پذیری آسان و بسیار خفیف	شامپو
ایمن از نظر زیست محیطی	محصولات بهداشتی کودک
کف کنندگی خوب	روغن حمام
افزایش ویسکوزیته	موانع شوینده مصنوعی
توان پاک‌کنندگی بالا	محصولات مراقبتی دندان
اصلاح‌کننده رئولوژی	تغلیظ‌کننده شامپو
جذب انتخابی بر مو	لوسیون‌های حالت‌دهنده مو
تاثیر بر روی استحکام و برهم‌کنش‌های رشته‌های مو	ژل‌های حالت‌دهنده و فرکننده‌های مو
پایداری در مقادیر قلیایی pH	نرم‌کننده‌های مو
امولسیون‌کننده	شامپو برای موهای نازک یا آسیب‌دیده
	آب‌کشی مو
	رنگ مو
	حلالیت عطر
	کرم‌ها و لوسیون‌های مخصوص پوست‌های حساس
	آماده‌سازی مجدد چربی
	پاک‌کننده صورت

خود شامل سه دسته آنیونی، کاتیونی و آمفوتری می‌باشد [۱۲].

دلایل اصلی بالا بودن حجم تولید سورفکتانت‌های غیر یونی، موارد زیر می‌باشد.

- مواد خام مورد استفاده در سنتز این ترکیبات ارزان و در دسترس است.
- ساخت این مواد نسبتاً آسان است.

### بررسی مواد خام مصرفی و روش‌های سنتز

سورفکتانت‌ها یا مواد فعال سطحی با دو دیدگاه طبقه‌بندی می‌شوند. یک دیدگاه به طبقه‌بندی آنها بر اساس حلالیت آنها و نوع حلال مورد نیازشان می‌پردازد که با این دیدگاه به دو دسته آب‌دوست و چربی دوست تقسیم می‌گردند. در دیدگاه دوم، سورفکتانت‌ها بر اساس بار الکتریکی خود به دو گروه کلی یونی و غیر یونی تقسیم می‌شوند. گروه یونی

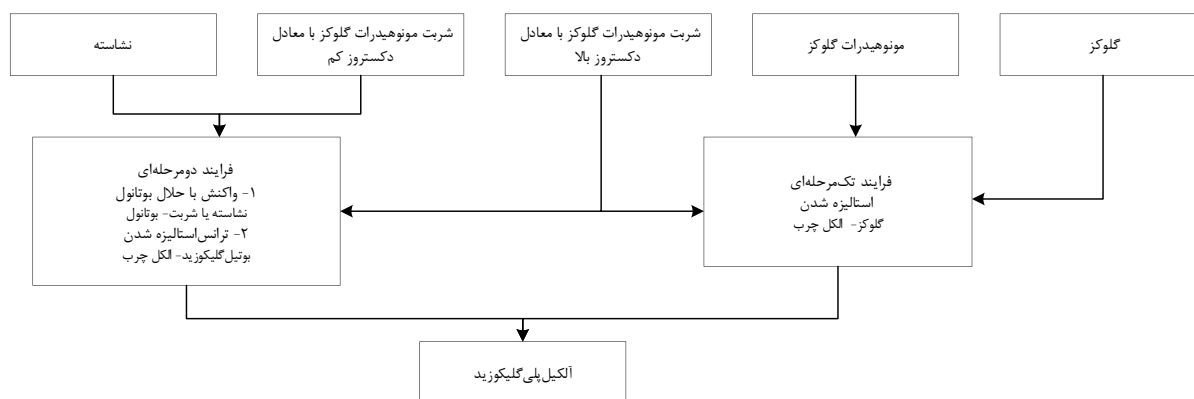
<sup>20</sup> Do vale et al

<sup>21</sup> Enhanced oil recovery (EOR)

<sup>18</sup> Iglauer et al

<sup>19</sup> Improved oil recovery (IOR)

مناسبتی هستند که می‌توانند از نشاسته ذرت، گندم یا سیب‌زمینی استخراج شوند. کربوهیدرات‌های پلیمری شامل نشاسته یا شربت‌های گلوکزی با سطوح تجزیه پایین هستند، در حالی که کربوهیدرات‌های مونومری می‌توانند به صورت اشکال مختلف گلوکز مانند گلوکز بدون آب، مونوهیدرات گلوکز (دکستروز) یا شربت گلوکز بسیار تجزیه‌شده باشند. انتخاب مواد اولیه علاوه بر هزینه مواد خام بر هزینه‌های تولید نیز تاثیر می‌گذارد [۷]. منابع کربوهیدراتی مختلف برای سنتز ترکیبات APG در شکل ۲ خلاصه شده‌است.



شکل ۲. منابع کربوهیدراتی مختلف برای سنتز ترکیبات APG [۷]

یک ترکیب هسته‌دوست (نوکلئوفیل) مثل الکل، کربوهیدرات یا پروتئین واکنش می‌دهند. این واکنش به صورت انتخابی بوده و تنها یک گروه هیدروکسیل کربوهیدرات وارد واکنش شده و سایر گروه‌های عامل باید محافظت شوند [۹].

واکنش‌های تشکیل پیوند گلیکوزی<sup>۲۲</sup> انتخابی نیاز به روش‌های فعال‌سازی ویژه، استفاده از گروه‌های محافظ یا کاتالیست انتخابی توسط آنزیم‌ها دارند. خلاصه‌ای از روش‌های مختلف جهت سنتز گلیکوزیدها در شکل ۳ نشان داده شده‌است که در آن، اثر گروه‌های مجاور بر فضاگزینی<sup>۲۳</sup> واکنش در نظر گرفته نشده‌است [۳].

• ساختار و انواع متنوعی دارند، بنابراین احتمال ساختن ماده‌ای که کارکرد مورد نظر مصرف‌کننده را داشته باشد بیشتر است.

از دیدگاه شیمیایی، مواد فعال سطحی غیر یونی به پنج دسته الکل‌ها، آلکانول‌آمین‌ها، اکسیدهای آمین، استرها و اترها تقسیم می‌گردند. ترکیبات آلکیل پلی گلیکوزید زیرمجموعه اترها محسوب می‌شوند. همان‌طور که گفته شد، آلکیل پلی گلیکوزیدها از دو بخش آب‌دوست و آب‌گریز تشکیل می‌شوند. بخش آب‌دوست آن از کربوهیدرات مشتق شده و بخش آب‌گریز آن از الکل‌های چرب طبیعی یا سنتزی یا مخلوطی از این دو بدست می‌آید. کربوهیدرات‌های مونومری و پلیمری، هر دو از مواد اولیه

الکل‌های چرب نیز از منابع طبیعی تجدیدپذیر یا منابع پتروشیمی مشتق می‌گردند. طول زنجیره آلکیلی ترکیبات APG به مواد خام مورد استفاده بستگی دارد، به عنوان مثال از روغن نارگیل یا روغن هسته خرما، برای تهیه الکل چرب با محدوده کربن  $C_{12/14}$  و از روغن حیوانی و روغن کلزا برای تهیه الکل چرب با محدوده کربن  $C_{16/18}$  استفاده می‌گردد [۷].

سنتز گلیکوزیدها که یکی از رایج‌ترین واکنش‌های صورت گرفته در طبیعت می‌باشد از دیرباز مورد توجه مجامع علمی بوده‌است. در هنگام سنتز گلیکوزیدها، ترکیبات ساکاریدی یا پلی ساکاریدی که دارای چندین گروه عاملی می‌باشند با

<sup>23</sup> Stereoselectivity

<sup>22</sup> Glycosylation

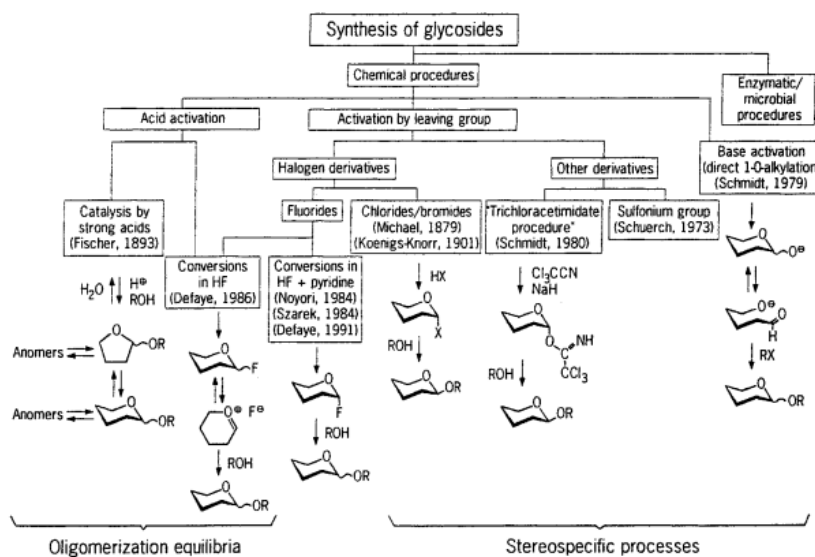
درواقع، با توجه به انتخاب‌پذیری بالای واکنش‌های آنزیمی می‌توان آنها را جایگزین مراحل پیچیده حفاظتی و حفاظت‌زدایی شیمیایی نمود که در آنها تشکیل انتخابی گلیکوزیدها مورد نیاز است. با این وجود، استفاده از آنزیم‌ها در سنتز گلیکوزیدها هنوز به اندازه کافی مورد بررسی قرار نگرفته و در حال حاضر در مقیاس آزمایشگاهی محدود شده‌است. به دلیل مشکلات در دسترس بودن سیستم‌های آنزیمی مناسب و هزینه‌های بالای آن، روش‌های سنتز آنزیمی آلکیل گلیکوزیدها هنوز برای ارتقاء به سطح صنعتی آماده نبوده و روش‌های شیمیایی ترجیح داده می‌شوند [۲۶].

بستر کاتالیست اسیدی منجر می‌شود (واکنش پیوند گلیکوزی فیشر و واکنش‌های در بستر HF با مولکولهای کربوهیدرات محافظت نشده) و واکنش‌هایی که از نظر سنتیکی کنترل شده و برگشت‌ناپذیر می‌باشند، مانند اغلب واکنش‌های جانشینی از نوع فضاگزین در بستر کربوهیدرات فعال مناسب [۲۷].

فرایندهایی که به ایجاد محصولات انحصاری به جای مخلوط‌های واکنش پیچیده منجر گردد، بویژه زمانی که با تکنیک‌های گروه محافظ ترکیب می‌گردد. کربوهیدرات‌ها ممکن است با گروه‌های ترک‌کننده (به عنوان مثال، هالیدها، گروه سولفونیوم یا گروه تری کلرواستیمیدات) یا با فعال‌سازی پایه در کربن آنومریک فعال شوند [۲۸ و ۲۹].

در کل، روش‌های تشکیل پیوند گلیکوزی شیمیایی به دو دسته تقسیم می‌شوند.

- فرایندهایی که به ایجاد کمپلکس تعادلی الیگومرها در واکنش‌های تبادل گلیکوزیل در



شکل ۳. مروری بر روش‌های سنتز گلیکوزیدها [۳]

تاریخچه روش‌های مصنوعی که در نهایت منجر به تولید گلیکوزیدها گردید از سال ۱۸۷۰ آغاز شد. در این زمان، کالی [۳۰] سنتز "استوکلووهیدروز" را به واسطه واکنش گلوکز با استیل کلرید گزارش نمود. در سال ۱۸۷۹، آرتور مایکل [۳۱] موفق به تهیه آریل گلیکوزیدهای مشخص

با قابلیت تبلور آسان گردید که در این مسیر از مواد واسط کالی و فنولات بهره گرفت. کاربرد حیاتی سنتز مایکل در طیف وسیعی از کربوهیدرات‌ها و آگلیکون‌های هیدروکسیلیک در سال ۱۹۰۱ و در زمانیکه کونینگ و نور [۲۶] یک فرایند تشکیل پیوند گلوکوزی فضاگزین پیشرفته

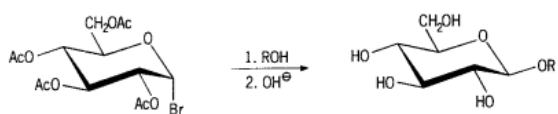
<sup>26</sup> W. Koenigs and E. Knorr

<sup>24</sup> M. A. Colley

<sup>25</sup> Arthur Michael

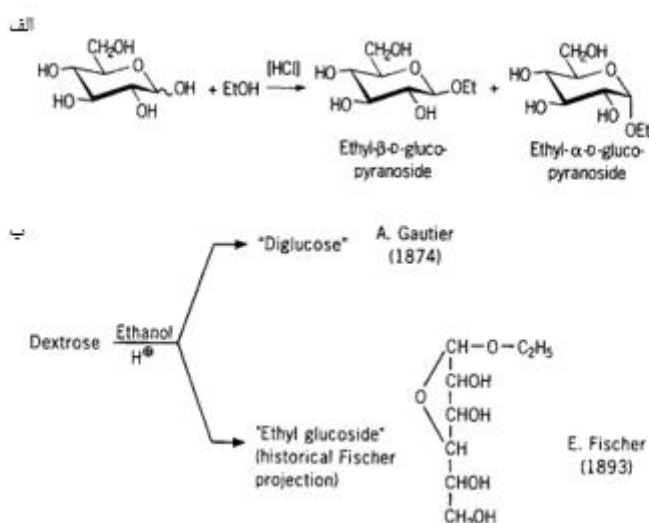
روش امروزه به نام روش "پیوند گلوکزی فیشر" شناخته می‌شود. البته اولین تلاش گزارش شده توسط گوتیه<sup>۲۷</sup> [۳۳] که در سال ۱۸۷۴ موفق به تبدیل دکستروز با اتانول بی‌آب در حضور اسید هیدروکلریک گردید، حائز اهمیت می‌باشد. در آن زمان، به دلیل آنالیز عنصری گمراه کننده، گوتیه باور داشت که "دی گلوکز" بدست آمده است. بعدها فیشر نشان داد که ترکیب دی گلوکز گوتیه عمدتاً اتیل گلیکوزید بوده است و ساختار اتیل گلیکوزید را طبق شکل ۵-ب نشان داد.

را معرفی نمودند، بروز نمود. این واکنش در حضور کاتالیست‌های جیوه یا نقره انجام می‌شود (شکل ۴).



شکل ۴. سنتز فضاگزین گلیکوزید مطابق روش کونینگ و نور [۳]

یک دیدگاه کاملاً متفاوت برای سنتز آلکیل گلیکوزید توسط امیل فیشر [۵] در سال ۱۸۹۳ مطرح شد. وی متوجه شد که واکنش گلیکوز با الکل‌ها در بستر کاتالیست اسیدی (شکل ۵-الف) به تولید آلکیل گلیکوزید می‌انجامد. این



شکل ۵. سنتز اتیل گلیکوزید بر اساس روش الف (فیشر و ب) فرمولاسیون قدیمی اصلاح شده به نام گوتیه و فیشر [۳]

هر روش تولید مناسبی برای استفاده در مقیاس صنعتی باید دارای چندین شرط باشد [۳].

- توانایی تولید محصولات با خواص عملکردی مناسب تحت شرایط فنی مقرون به صرفه (مهمترین شرط)
- به حداقل رساندن تعداد واکنش‌های جانبی
- به حداقل رساندن میزان اتلافات
- به حداقل رساندن میزان انتشارات

این فناوری باید به اندازه کافی انعطاف پذیر باشد تا ویژگی‌ها و کیفیت محصول را با نیازهای بازار پویا تطبیق دهد. تا آنجا که به تولید صنعتی آلکیل پلی گلیکوزیدها مربوط

در سال ۱۹۱۱، فیشر و هلفریچ<sup>۲۸</sup> [۳۴] به ارائه نخستین گزارش خود در رابطه با سنتز آلکیل گلیکوزید با زنجیره طولانی پرداختند که طی این گزارش مشخص شد ترکیب حاصل شده دارای خواص سورفکتانت می‌باشد. در سال‌های بعد، با تلاش سایر گروه‌های تحقیقاتی، در این روش سنتز اصلاحاتی به کار گرفته شد تا خواص این سورفکتانت‌های قندی بیشتر بررسی گردند. نیاز به اقتصادی شدن باعث توسعه روش مستقیم شد. این هدف از طریق بهینه نمودن دما، فشار و زمان واکنش و همچنین نسبت مول‌های الکل‌های چرب به گلوکز تامین خواهد شد [۸].

<sup>28</sup> B. Helferich

<sup>27</sup> A. Gautier

در سنتز غیرمستقیم، فرآیند ترانس‌استالیزه شدن دو مرحله‌ای در صورت استفاده از الیگوگلیکوز و پلی‌گلیکوز اعمال می‌شود و نسبت به سنتز مستقیم، تجهیزات بیشتری را شامل می‌شود. در مرحله اول کربوهیدرات با یک الکل با زنجیره کوتاه (به عنوان مثال،  $n$ - بوتانول یا پروپیلن گلیکول) واکنش می‌دهد. کربوهیدرات‌های پلیمری نیاز به پلیمریزاسیون دارند. در مرحله دوم آلکیل‌گلیکوزید با زنجیره کوتاه با یک الکل با زنجیره بلند ( $C_{12/14}OH$ ) ترانس‌استالیزه می‌شود تا آلکیل‌پلی‌گلیکوزید نهایی (الکل‌های چرب طبیعی) را تشکیل دهد. پلیمریزاسیون لازم برای مواد اولیه گلیکوز پلیمری نیاز به دماهای بالا (بیش از ۱۴۰ درجه سانتیگراد) دارد و این موضوع بسته به الکل مورد استفاده باعث ایجاد فشارهای بالاتری می‌شود که در نتیجه باعث اعمال شرایط سخت‌گیرانه‌تر در مورد تجهیزات و بالارفتن هزینه تولید می‌گردد [۳۶].

در ادامه، فرآیند یک مرحله‌ای برای ساخت دودسیل/تترادسیل پلی‌گلیکوزید به تفصیل مورد بحث قرار گرفته است. در این مورد، گلوکز در الکل چرب اضافی (۲ تا ۶ مول) معلق شده است. واکنش در دمای ۱۲۰-۱۰۰ درجه سانتیگراد در حضور یک کاتالیزور اسیدی، معمولاً اسید سولفونیک، انجام می‌شود. پس از حذف آب به عنوان محصول جانبی تحت خلاء (یک برابر نسبت به گلوکز)، مخلوط محصول شامل آلکیل مونو، آلکیل الیگو و آلکیل‌پلی‌گلیکوزید خواهد بود. میانگین درجه پلیمریزاسیون معادل (DP) برای چنین آلکیل‌پلی‌گلیکوزیدی تا حد زیادی به نسبت گلوکز به الکل در مخلوط واکنش بستگی دارد و می‌تواند با استفاده از درصد مولی  $p$  از اجزای الیگومری مربوطه در مخلوط گلیکوزید محاسبه گردد که در شکل ۶ نشان داده شده است [۳۷].

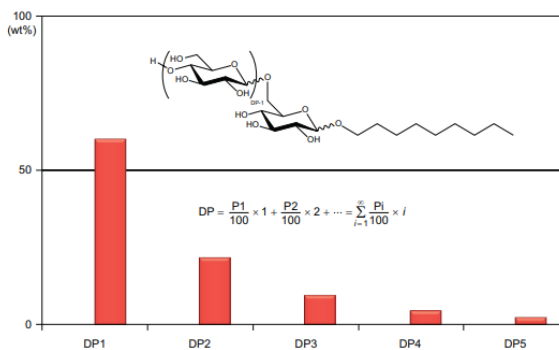
می‌شود، فرایندهایی که بر اساس روش فیشر می‌باشد، با موفقیت به تصویب رسیدند و با توسعه کار طی دهه ۹۰، کارایی این مسیر سنتز به حدی افزایش یافت که در نهایت به‌ویژه با توجه به کیفیت محصول و اقتصاد فرایند، برای کاربردهای صنعتی جذاب گردید. واحدهای تولیدی پیشرفته بر اساس روش فیشر، تجسم فناوری‌های کم‌اتلاف و تقریباً بدون انتشارات هستند. مزیت دیگر روش سنتز فیشر این است که نسبت آلکیل مونوگلیکوزیدها به آلکیل الیگوگلیکوزیدها<sup>۲۹</sup> را به صورت حیرت‌انگیز و در محدوده وسیعی می‌توان کنترل نمود. این کار با مشخص نمودن مقدار گلوکز و الکل چرب در یک مخلوط واکنش امکان‌پذیر می‌باشد. بنابراین، ویژگی‌های عملکردی مربوطه مانند خاصیت آب‌دوستی می‌تواند برای تامین الزامات برخی کاربردهای خاص بدون نیاز به خالص‌سازی بیشتر مخلوط محصول نهایی یا جدا نمودن یک جزء تطبیق داده شود [۳].

در یک فرآیند فنی، می‌توان از شکل پلیمری گلوکز مانند نشاسته یا شربت گلوکز با معادل دکستروز (DE) کم یا گلوکز مونومر (بی‌آب یا به عنوان مونوهیدرات) استفاده کرد. البته استفاده از گلوکز بی‌آب توصیه می‌گردد. زیرا در این شرایط، واکنش‌های جانبی که ممکن است در حضور آب رخ دهد، به حداقل خواهد رسید [۳۵]. الکل‌های چرب را می‌توان از منابع پتروشیمی (الکل‌های چرب مصنوعی) یا از منابع طبیعی و تجدیدپذیر مانند چربی‌ها و روغن‌ها، پس از تقسیم تری‌گلیسیرید با متانول و هیدروژنه شدن متیل‌استرهای اسید چرب مربوطه به دست آورد (الکل‌های چرب طبیعی). روغن نارگیل و روغن هسته خرما به دلیل ترکیب اسیدهای چرب آن، مواد اولیه‌ای هستند که برای تولید مخلوط دودکانول/تترادکانول ترجیح داده می‌شوند و نسبت متداول الکل‌های تشکیل شده به صورت مداوم ۷۰:۳۰ است که میزان هگزادکانول تشکیل شده کمتر از ۵ درصد است.

<sup>۲۹</sup> الیگو به معنی تعداد مولکول کم (بین سه تا ده مولکول) می‌باشد.

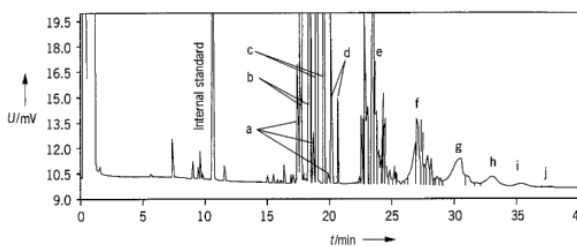
می‌رسد. این مرحله با تجزیه آهسته آلکیل پلی‌گلیکوزید دنبال می‌شود. در جریان تخریب، که شامل مراحل دی‌آکیلاسیون و پلیمریزاسیون است، پلیمر گلوکوزی که از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است، به طور بازگشت‌ناپذیری در غلظت‌های افزایش یافته تشکیل می‌شود. مخلوط‌های واکنشی که زمان واکنش آن‌ها از زمان واکنش بهینه فراتر رود، ممکن است به عنوان واکنش‌دهنده زیادی معرفی گردد و اگر واکنش خیلی زود خاتمه یابد، مخلوط واکنش حاصل حاوی مقدار قابل توجهی گلوکز باقیمانده خواهد بود (شکل ۸). اسیدهایمانند اسید سولفوریک، اسید پاراتولوئن سولفونیک، اسید آلکیل‌بنزن سولفونیک و اسید سولفوسوکینیک برای استفاده به عنوان کاتالیست مناسب هستند [۳۸]. سرعت واکنش به قدرت اسیدی و غلظت اسید در الکل بستگی دارد. واکنش‌های ثانویه با کاتالیزور اسیدی مانند تشکیل پلیمرهای گلوکز، عمدتاً در فاز قطبی (مقادیر کمی از آب) مخلوط واکنش ناهمگن انجام می‌گیرد و می‌توان میزان وقوع این واکنش‌ها را با استفاده از اسیدهای آب‌گریز مانند اسیدهای آلکیل‌بنزن سولفونیک کاهش داد. پلیمرهای گلوکز به واسطه طول زنجیره آلکیلی عمدتاً در فازی که قطبیت کمتری در مخلوط واکنش دارد، حل می‌شوند [۳].

پس از واکنش، کاتالیست اسیدی به کمک یک پایه مناسب مانند هیدروکسید سدیم یا اکسید منیزیم خنثی می‌شود. مخلوط واکنش خنثی شده به صورت یک محلول زردرنگ و حاوی کمتر از یک درصد گلوکز باقیمانده و ۵۰ تا ۸۰ درصد الکل چرب است که بستگی به مقدار الکل چرب اضافی مورد استفاده دارد. الکل چرب طی یک فرایند تقطیر تحت خلاء پیوسته تا یک درصد یا کمتر، جدا می‌گردد. به منظور به حداقل رساندن تشکیل محصولات ناخواسته پیرولیز یا اجزای دچار تغییر رنگ شده طی تقطیر، تنش حرارتی و زمان ماند محصول هدف تا حد ممکن پایین نگه داشته می‌شوند. هیچ مونوگلیکوزیدی نباید وارد محلول تقطیر شده گردد، زیرا محلول تقطیر شده به عنوان الکل چرب خالص به واکنش بازگردانده می‌شود. با بکارگیری تقطیر



شکل ۶. درجه پلیمریزاسیون آلکیل پلی‌گلیکوزیدها [۳۷]

در ادامه این روند، چندین روش تحلیلی برای شناسایی و مشخص نمودن اجزای منفرد در آلکیل پلی‌گلیکوزید توسعه یافته‌است. در شکل ۷، طیف‌سنجی دما بالای آنالیز GC مربوط به دودسیل / تترادسیل پلی‌گلیکوزید به عنوان مثال نشان داده شده‌است.



شکل ۷. طیف‌سنجی دما بالای آنالیز GC مربوط به دودسیل /

تترادسیل پلی‌گلیکوزید [۳]

- a) C<sub>12/14/16</sub> furanosides, b) C<sub>12</sub> monoglycosides, C) C<sub>14</sub> monoglycosides, d) C<sub>16</sub> monoglycosides, e) Di glycosides, f) Tri glycosides, g) tetra glycosides, h) Penta glycosides, i) hex glycosides, j) heptaglycosides

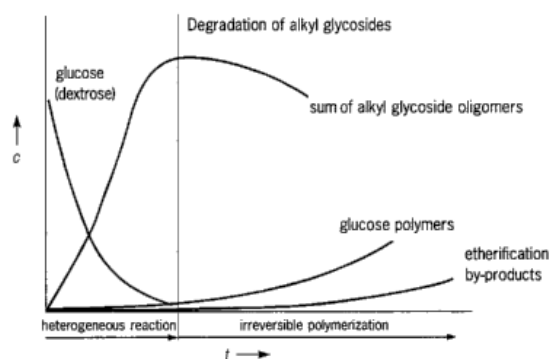
در شرایط سنتز کاتالیست اسیدی آلکیل پلی‌گلیکوزید، محصولات ثانویه مانند پلیمرهای گلوکز، اترها و ناخالصی‌های رنگی تشکیل می‌شود. پلیمرهای گلوکز، موادی با ساختار نامشخص هستند که در جریان سنتز از طریق پلیمریزاسیون گلیکوپیرانوزها تشکیل می‌شوند. نوع و غلظت محصولات واکنش‌های ثانویه به پارامترهای فرایندی مانند دما، فشار، زمان واکنش و کاتالیست بستگی دارد که باید به طور دقیق مشخص و کنترل گردد.

واکنش‌های تشکیل پیوند گلیکوزی فیشر را می‌توان به عنوان فرآیندی توصیف کرد که در آن، در مرحله اول، دکستروز نسبتاً سریع واکنش می‌دهد و به تعادل الیگومری



بوتانول ۳۰ می‌باشد. در آزمایشگاه، این فرایند با حل نمودن گلوکز در بوتانول و در حضور اسید ضعیفی مانند اسید پاراتولوئن سولفونیک (PTSA) انجام می‌شود. در این مرحله آب تولید می‌شود، بنابراین حذف آزنوتروپیک در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت انجام می‌شود. سپس الکل چرب (به مقدار مولی) با PTSA اضافی، به آرامی اضافه می‌شود. در حالی که دما تا ۱۲۰-۱۱۵ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد. این مرحله تحت خلاء ۳۰۰ میلی‌متر جیوه برای حذف بوتانول اضافی انجام می‌شود. هنگامی که حذف کامل شد، هیدروکسید سدیم برای خنثی کردن کاتالیزور اضافه می‌شود. مخلوط حاصل ممکن است حاوی الکل چرب اضافی باشد که از طریق تقطیر تحت خلاء در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد یا استخراج با هگزان و استون (تا کمتر از ۱٪) حذف می‌گردد. سپس محصول برای حذف گلوکز واکنش نداده در آب حل می‌شود و با دی‌اتیل‌اتر استخراج می‌شود. اگرچه روش غیرمستقیم از نظر هزینه مواد اولیه بیشتر بودن تجهیزات مورد نیاز در روش غیرمستقیم، روش مستقیم را ترجیح می‌دهند. در این فرآیند، گلوکز با الکل چرب از طریق استالیزه شدن در حضور یک کاتالیزور اسیدی سریعاً واکنش می‌دهد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، در روش مستقیم به گلوکز بدون آب نیاز است. زیرا در این شرایط، میزان واکنش‌های جانبی که می‌تواند در حضور آب رخ دهد به حداقل می‌رسد. سپس محصول جهت تشکیل APG خنثی می‌شود. در روش مستقیم، یک تکنولوژی تقطیر ویژه برای حذف الکل چرب اضافی و سپس حل شدن در آب به منظور حذف گلوکز و رنگبری به منظور تصفیه اجرا می‌شود [۳۶]. در شکل ۹، مراحل اصلی فرایند سنتز آلکیل گلیکوزید به دو روش مستقیم (الف) و غیرمستقیم (ب) به صورت خلاصه نشان داده شده است.

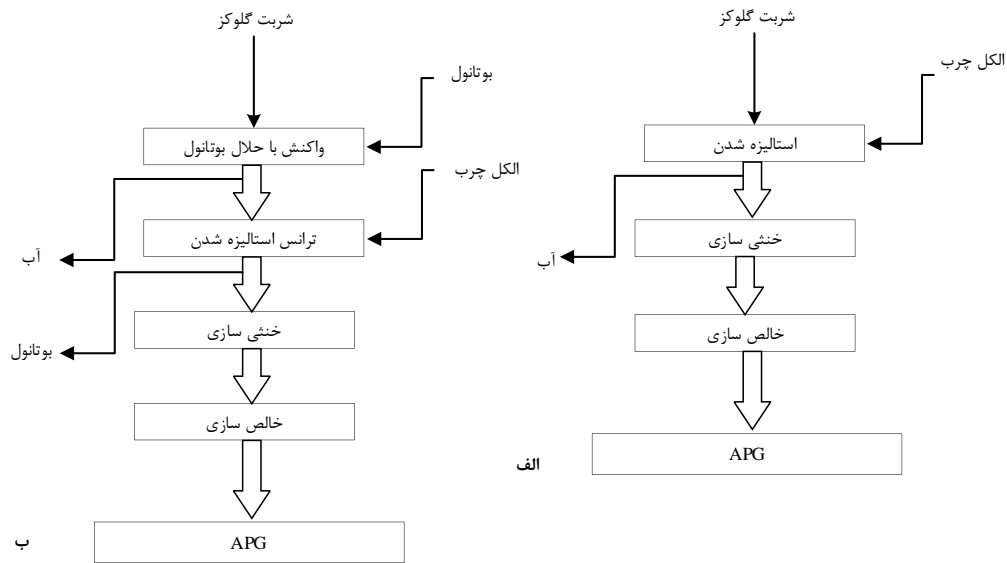
چند مرحله‌ای در مورد پلی‌گلیکوزید دودسیل / تترادسیل، این الزامات تا حد زیادی تامین می‌گردد. توجه به این نکته ضروری است که با کاهش میزان الکل چرب، میزان ویسکوزیته تا حد مشخصی افزایش می‌یابد و این مسئله به صورت قابل توجهی انتقال جرم و حرارت را در مرحله انتهایی تقطیر مختل می‌نماید. بر این اساس، تبخیرکننده‌های مسیر کوتاه یا لایه نازک ترجیح داده می‌شوند. در این تبخیرکننده‌ها، به منظور بالا بردن بازدهی تبخیر ویژه، کاهش زمان ماند محصول، و ایجاد خلاء مناسب در همان زمان، فیلم متحرک مکانیکی فراهم می‌شود. محصول نهایی پس از تقطیر، پلی‌گلیکوزید خالص به صورت جامد و با نقطه ذوب در محدوده ۷۰ تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد است [۷].



شکل ۸. واکنش تشکیل پیوند گلیکوزی (دودسیل پلی‌گلیکوزید) [۳]

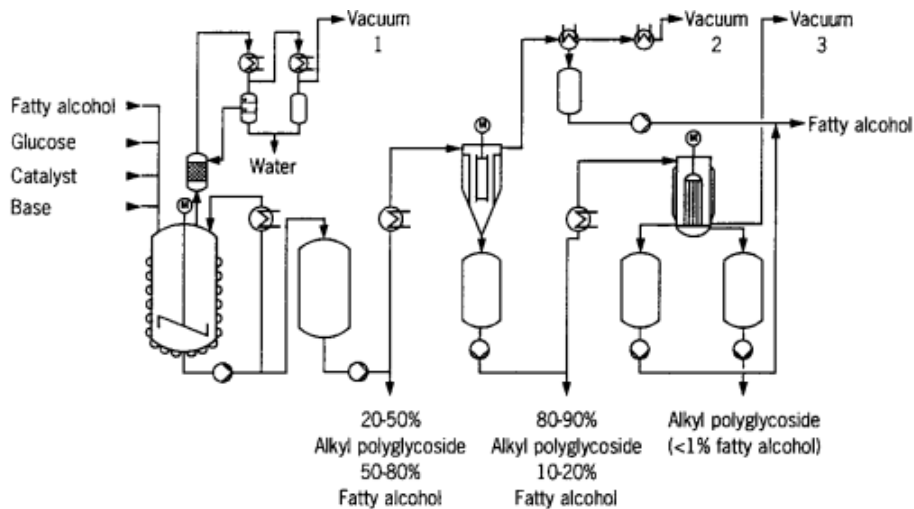
به طور خلاصه می‌توان گفت که از دیدگاه صنعتی، واکنش تشکیل پیوند گلیکوزی فیشر از دو مسیر مستقیم و غیرمستقیم بین گلوکز و الکل‌های چرب انجام می‌گیرد. در مراحل اولیه توسعه، مسیر غیرمستقیم بسیار متداول بود. زیرا در این روش از شربت گلوکز یا نشاسته که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه هستند، استفاده می‌گردید. در حالی که استالیزه شدن مستقیم، به دلیل نیاز به گلوکز خشک و بدون آب روش پرهزینه‌ای محسوب می‌گردد. مرحله نخست در روش غیرمستقیم، واکنش با حلال

<sup>30</sup> Butanolysis



شکل ۹. خلاصه مراحل اصلی فرایند برای سنتز آلکیل گلیکوزید به روش مستقیم (الف) و روش غیرمستقیم (ب) [۳۷]

در شکل ۱۰ نیز مراحل تولید صنعتی پلی گلیکوزید دودسیل / تترادسیل به صورت خلاصه ارائه شده است.



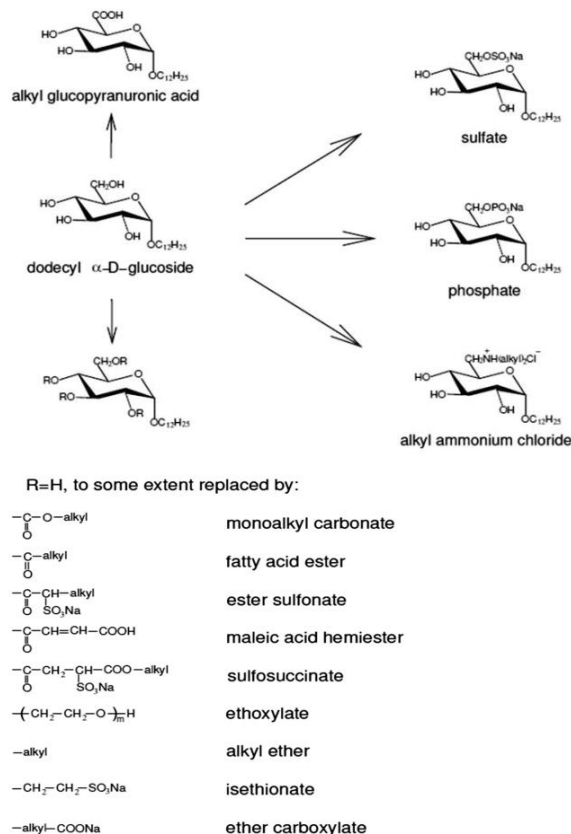
شکل ۱۰. فرایند صنعتی واکنش مستقیم گلوکز با الکل چرب (دودکانول، تترادکانول) [۳]

تحریک‌کنندگی کم، کف زیاد و جنبه‌های زیست‌تخریب‌پذیری عالی می‌باشد. این امر باعث شده بسیاری از محققان در تلاش برای کشف مزایای بیشتر آن‌ها به منظور اکولوژی بهتر باشند. طیف وسیعی از مشتقات آلکیل پلی گلیکوزید را می‌توان با جانشینی هسته‌دوستی به دست آورد. در میان مشتقات مختلف آلکیل پلی گلیکوزید، استرهای آلکیل پلی گلیکوزید آنیونی (AGEs) و مخلوط‌های سورفکتانت غیریونی AGE می‌توانند خاصیت مرطوب‌کنندگی را افزایش دهند و ممکن است میزان مواد

### مشتقات تولید شده با استفاده از APG

رشد پایدار به منظور زندگی بهتر بر کره خاکی، انگیزه‌ای به محققان داده است تا مواد سازگار با محیط زیست، با کارایی بالا و مقرون‌به‌صرفه تولید کنند. در این راستا، APG و مشتقات آن به‌عنوان ترکیبات شیمیایی بسیار امیدوارکننده در زمینه سورفکتانت‌ها و شوینده‌ها شناخته شده‌اند و این به دلیل خواص ویژه آن‌ها یعنی هم‌افزایی آن‌ها با سایر مولکول‌های سورفکتانت،

پلیمریزاسیون (DP) ۱/۱ تا ۱/۵، سه گروه از مشتقات APG تهیه می‌گردد. مشتقات ترکیبات APG با تبدیل شیمیایی گروه هیدروکسیل اولیه در اتم C<sub>6</sub> گلوکز انجام می‌شود. به منظور جلوگیری از تشکیل مخلوط و آنالیز پیچیده، استفاده از ترکیبات APG با درجه پلیمریزاسیون پایین (DP = ۱/۱) پیشنهاد می‌شود. مشتقات مختلف APG در شکل ۱۱ نشان داده شده است [۳۹].



شکل ۱۱. مشتقات APG [۴۰]

شیمیایی - فیزیکی و کاربردهای آلکیل پلی گلیکوزیدها، یک مشخصه مهم محسوب می‌گردد و با تعیین نوع، مقدار، توزیع آلکیل مونو و الیگو گلیکوزیدها، طول زنجیره آلکیلی و توزیع پیوند الکلی در مخلوط محاسبه می‌گردد. پیچیدگی فرمولاسیون ترکیبات APG برای توسعه محصول، کنترل محصول، بررسی تجزیه پذیری، مطالعات زیست محیطی و میزان سمیت، به روش‌های تحلیلی موثر نیاز دارد. چندین روش مناسب مانند کروماتوگرافی گازی (GC)، کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) - طیفسنجی جرمی برای تفکیک

معدنی را در خاک افزایش دهند. آلکیل پلی گلیکوزیدهای فسفات علاوه بر زیست تخریب پذیری مطلوب، در مواد شوینده و خواص مرطوب کنندگی عملکرد بهتری نشان می‌دهند. آلکیل پلی گلیکوزیدهای سولفون نیز جایگزین خوبی برای نونیل فنل اتوکسیلات هستند [۳۲]. با استفاده از APG های دارای زنجیره های آلکیلی (R) ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۱۶ کربنه (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>) و با میانگین درجه

## روش‌های شناسایی و آنالیز

ترکیبات آلکیل پلی گلیکوزیدهای تجاری در دسترس، مخلوط‌های پیچیده‌ای با اجزای متفاوت از نظر درجه پلیمریزاسیون و طول زنجیره آلکیلی هستند. آلکیل مونوگلیکوزید با مقدار بیش از ۵۰ درصد، مهمترین گروه در این ترکیبات هستند و در ادامه، دی گلیکوزید و سایر الیگومرهای بالاتر تا هپتاگلیکوزید قرار می‌گیرد. در مخلوط محصول غلظت الیگومرهای مجزا (مونو، دی، تری و سایر گلیکوزیدها) به نسبت گلوکز به الکل در مخلوط واکنش بستگی دارد. درجه پلیمریزاسیون با توجه به خواص

طیف‌سنجی جرمی و آشکارساز رزونانس مغناطیس هسته-ای (NMR)<sup>۳۵</sup> می‌باشد. روش تشخیصی آمپرسنجی پالسی (PAD)<sup>۳۶</sup> در ارتباط با الکتروفورز موینه‌ای (CE)<sup>۳۷</sup> مورد استفاده قرار می‌گیرد تا APG‌های دارای شبکه پیچیده را بدون آماده‌سازی نمونه آنالیز نماید. دستگاه آشکارساز CE به همراه تشخیص الکتروشیمیایی (ED) از اولین گزارش ساخت چنین دستگاهی توسط ویلینگ‌فورد و اوینگ در سال ۱۹۸۷ تا کنون، به‌طور پیوسته رشد کرده‌است. همچنین ثابت شده‌است که جداسازی CE با راندمان بالا مکمل خوبی برای حساسیت بالای ED است. علاوه بر این، ED همراه خوبی برای CE است، زیرا سلول تشخیص را می‌توان با کاهش حساسیت یا بدون افت حساسیت، کوچک نمود [۴۱].

#### جمع‌بندی

از آنجا که آگاهی در مورد کیفیت آب و حفظ محیط زیست همواره رو به افزایش است، طراحی سورفکتانت با مشخصات محیطی مناسب ضروری به نظر می‌رسد. در همین راستا، زیست‌تخریب‌پذیری به یک خصیصه بسیار مهم برای سورفکتانت‌ها تبدیل شده است. ترکیبات آلکیل‌پلی‌گلیکوزید دارای ویژگی زیست‌تخریب‌پذیری به همراه فعالیت افزایش‌یافته هستند و می‌توان گفت تنها محصولاتی هستند که منحصراً از منابع تجدیدپذیر تشکیل شده‌اند. این ویژگی به همراه مشخصات دیگری مانند عملکرد برجسته، چند کاربردی بودن، داشتن قیمت رقابتی و ایمنی بالای محصول، از دلایلی می‌باشد که باعث می‌گردد سورفکتانت‌های APG جذاب به نظر رسیده و به عنوان موفق‌ترین سورفکتانت‌های قندی مطرح گردند. همچنین، از آنجا که بخش آب‌دوست ترکیبات آلکیل‌پلی‌گلیکوزید کربوهیدرات هستند، تغییرات ساختاری تقریباً نامحدودی را امکان‌پذیر خواهند کرد که این مسئله

فرمولاسیون این ترکیبات وجود دارد. آنالیز GC این ترکیبات به واسطه فراریت پایین مواد مورد تجزیه، تنها بعد از سیلیلاسیون امکان‌پذیر می‌باشد. سیلیلاسیون [۴۰] نوعی روش آماده‌سازی قبل از انجام آنالیز GC است که سبب جایابی گروه‌های فعال با سایر گروه‌ها، فراریت نمونه و ارزیابی بهتر آن می‌گردد.

اما از آنجا که این روش مشتق‌سازی کاری زمان‌بر و پیچیده است، بنابراین آنالیز GC به عنوان یک روش آنالیز متداول و سریع روش مناسبی نمی‌باشد. به نظر می‌رسد روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما به واسطه جداسازی ناقص اجزا، در تعیین مقدار آنها مشکل ایجاد می‌شود [۲۴]. امروزه، استفاده از روش کروماتوگرافی مایع به همراه طیف‌سنجی جرمی (HPLC-MS) رو به گسترش می‌باشد. چرا که این روش نه تنها برای انجام آنالیز نیازی به مشتق‌سازی ندارد، بلکه باعث بدست آمدن میزان حساسیت و انتخاب‌پذیری بالای ترکیبات می‌گردد. هومولوگ‌های مختلف می‌توانند بدون جداسازی کروماتوگرافی کامل، آنالیز و تحلیل شوند و این روش یک روش مناسب برای تعیین مشخصات کیفی و کمی می‌باشد. ترکیبات آلکیل‌پلی‌گلیکوزید نمی‌توانند دارای گروه‌های رنگ‌زا یا رنگ‌ساز گردند. بنابراین به‌کارگیری روش اشعه فرابنفش مستقیم یا آشکارسازهای فلئورسانت غیرممکن خواهد بود. پس از جداسازی به روش HPLC، آشکارسازهای متنوعی برای تشخیص شبکه پیچیده APG در شوینده‌هایی مانند شامپو یا مایع دستشویی به کار گرفته شده‌اند. این آشکارسازها شامل آشکارساز فرابنفش بعد از مشتق‌سازی پس‌ازستون<sup>۳۱</sup>، طیف‌سنجی فرورسرخ نزدیک<sup>۳۲</sup>، آشکارساز ضریب‌شکست<sup>۳۳</sup>، آشکارساز پراکندگی نور تبخیری (ELSD)<sup>۳۴</sup>، آشکارساز الکتروشیمیایی (ED)،

<sup>35</sup> Nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometer

<sup>36</sup> Pulsed amperometric detection (PAD)

<sup>37</sup> Capillary electrophoresis

<sup>31</sup> Post-column derivatizations

<sup>32</sup> Near infrared spectrometer

<sup>33</sup> Refractive index detector

<sup>34</sup> Evaporative light scattering detector (ELSD)

from Tert-butyl Glycosides and Fatty Acid, *Asian Journal of Pharmaceutics*, Jul -Sep, **2018**, 12 (3).

[14] Sakamoto. K, Lochhead. R.Y, Maibach. H.I, Yamashita. Y, *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*, Elsevier Inc, **2017**, 231-244.

[15] Włodzimierz Sulek. M, Wasilewski. T, Tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglycosides, *Wear* **260**, **2006**, 193-204.

[16] Pantelic. I, Cuckovic. B, Alkyl Polyglucosides: An emerging class of sugar surfactants, *Woodhead Publishing*, **2014**, 1-52.

[17] Włodzimierz Sulek. M, Ogorzaek. M, Wasilewski. T, Klimaszewska. E, Alkyl Polyglucosides as Components of Water Based Lubricants, *J Surfact Deterg*, **2013**, 16: 369-375.

[18] Iglauer. S, Wu. Y, Shuler. P, Tang. Y, Goddard. W. A. Analysis of the Influence of Alkyl polyglycoside surfactant and cosolvent structure on interfacial tension in aqueous formulations versus n-octane, *Tenside Surf. Det.* **47**, **2010**, 2.

[19] El-Sukkar. M. M. A, Nagla A. Syed, Ismail Aiad, W. I. M. El-Azab, Synthesis and Characterization of some Alkyl Polyglycosides surfactants, *J Surfact Deterg*, **2008**, 11:129-137.

[20] Jurado. E. Vicaria. A, Fernandez, P. Chachalis, J. Francisco, Wetting Power in Aqueous Mixtures of Alkylpolyglucosides and Ethoxylated Fatty Alcohols, *J Surfact Deterg*, **2010**, 13:497-501.

[21] Matero. Å. Mattsson, M. Svensson, Alkyl Polyglucosides as Hydrotropes, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 1, No. 4, **1998**.

[22] Savic. S, Lukic. M, Jaksic. I, Reichl. S, Tamburic. S, Müller-Goymann. CH, An alkyl polyglycoside-mixed emulsifier as stabilizer of emulsion systems: The influence of colloidal structure on emulsions skin hydration potential, *Journal of Colloid and Interface Science*, **358**, **2011**, 182-191.

[23] Iglauer. S, Wu. Y, Shuler. P, Tang. Y, Goddard. W.A, Alkyl polyglycoside surfactant-alcohol cosolvent formulations for improved oil recovery, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **339**, **2009**.

[24] Li. G, Chen. L, Ruan. Y, Guo. Q, Liao. X, Zhang. B, Alkyl polyglycoside: a green and efficient surfactant for enhancing heavy oil recovery at high-temperature and high-salinity condition, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, **2019**, 9:2671-2680.

[25] Oliveira do Valea. T, Santoro de Magalhães. R, Fernando de Almeida. P, Borges Torres Lima Matos. J, Alexandre Chinalia, F, The impact of

عرصه را برای مطالعه روابط فعالیت ساختاری آن‌ها و فرموله کردن سورفکتانت‌های جدید با ویژگی‌های مطلوب از نظر عملکرد فراهم می‌کند.

بنابراین، ترکیبات آلکیل پلی گلیکوزید به عنوان سورفکتانت سبز می‌توانند برای توسعه پایدار صنعت سورفکتانت مناسب بوده و جایگزین مناسبی برای محصولات شیمیایی مورد استفاده فعلی باشند.

## منابع

[1] Holmberg. K, Jönsson. B. Kronberg. B. Lindman. B. Surfactants and polymers in aqueous solution, *John Wiley & Sons*, **2003**.

[2] Hill. K, Rhode. R. Sugar-based surfactants for consumer products and technical applications, *Fett/Lipid* **101**, **1999**, Nr. 1, S. 25-33.

[3] Rybinski. W, Hill. K. Alkyl Polyglycosides-Properties and Applications of a new Class of surfactants, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1328-1345.

[4] Geetha. D, Tyagi. R. Alkyl Poly Glucosides (APGs) Surfactants and Their Properties\_ A Review, *Tenside Surf. Det.* **49**, **2012**, 5.

[5] Fischer. E. *Ber. Dtsch.Chem. Ges.* **26**, **1893**, 2400-2412.

[6] H TH Böhme, Use of high molecular weight synthetic glucosides as an emulsifying, cleaning and wetting agent, *Germany patent 593422*, **1931**.

[7] Hill. K, von Rybinski. W, Stoll. G, Weinheim. B. Alkyl Polyglycosides\_ Technology, Properties, and Applications, *Wiley-VCH*, New York, **1997**.

[8] Knepper. T.P, Luis Berna. J, Surfactants: properties, production, and environmental aspects, *Comprehensive analytical chemistry*, Volume 40, Chapter 1, 1-49, **2003**.

[9] Buttler. J.R, Bechtold. T, Pham. T. Efficient and simple method for the quantification of alkyl polyglycosides by hydrolysis and photometric determination of reducing sugars, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 15, Issue 9, **2022**.

[10] Kjellin. M, Johansson. I. surfactants from renewable resources, *John Wiley and sons*, **2010**, 285-300.

[11] Lichtenthaler. F. W. Carbohydrates as renewable raw materials: a major challenge of green chemistry, *Methods and Reagents for Green Chemistry*, *John Wiley & Sons*, **2007**, 23-63.

[12] Salager. J. L. Surfactants types and uses: Laboratory of formulation interfaces rheology and process, *FIRP Booklet*, E300-A, **2002**.

[13] Pawignya. H, Djoko Kusworo, T, Pramudono. B, Synthesis of Alkyl Polyglycoside Surfactants

- [34] Fischer. E, Helferich. B, Justus Liebigs Ann. Chem. **1911**, 383, 68 - 91.
- [35] Stubbs. Sh, Yousaf. S, Khan. I, A review on the synthesis of bio-based surfactants using green chemistry principles, *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2022**, 30:407-426.
- [36] Holmberg. K, Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability, second edition, *surfactant science series*, New York, **2003**.
- [37] Hayes. D. G., Solaiman. D. K.Y, Ashby. R.D, Biobased Surfactants Synthesis, Properties, and Applications, Second Edition, *Acad Pr*, **2019**.
- [38] Hill. K and et al, Process for the production of alkyl glycosides, *US patent 5,698,684*, **1997**.
- [39] Balamurugan. S, Lakshmanan. P, Piramuthu. L, Geetha. D, Novelty of glycoside surfactant derivatives for sustainable development: A new perspective, *Vietnam J. Chem.*, **2023**, 61(2): 135-146.
- [40] Olive oils and olive-pomace oils Determination of the  $\beta$ -glyceryl Mon palmitate content, *Iranian National Standardization Organization (INCO) 14657*, 1st. Edition, **2008**.
- [41] Hübner. J, Nguyen. A, Turcu. F, Melchior. D, Kling. H, Gäb. S, Schmitz. O. J, Analysis of alkyl Polyglucosides in industrial products by capillary electrophoresis with pulsed amperometric detection, *Anal Bioanal Chem*, **2006**, 384: 259-264.
- alkyl polyglycoside surfactant on oil yields and its potential effect on the biogenic souring during enhanced oil recovery (EOR), *Fuel* 280, **2020**.
- [26] Drucekhammer. D.G, Hennen. W.J, Pederson. R.L, Barbas, C.F, Gautheron, Ch. M, Krach. T, Wong. Ch. H, Enzyme Catalysis in Synthetic Carbohydrate Chemistry, *Synthesis*, **1991**, (7): 499-525.
- [27] Defaye. J, Pederson. C, Hydrogen fluoride, solvent and reagent for carbohydrate conversion technology, *Workshop conference on Carbohydrates as Organic Raw Materials, Sugar industry*, **1991**, Vol 116, Num 4, pp 271-276.
- [28] Arthur. W. Schuerch. C, reverse anomeric effect and the synthesis of  $\alpha$ -glycosides, *Journal of the American Chemical Society*, **1973**, 95(4), 1333-1335.
- [29] Schmidt. R. R, Michel. J, Facile Synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -O-Glycosyl Imidates; Preparation of Glycosides and Disaccharides, *Angewandte*, September **1980**.
- [30] Colley. M. A., *Ann. Chim. Phys.* IV 21, **1870**, 363.
- [31] Michael. A, *Am. Chem. J.* 1, **1879**, 305.
- [32] Koenigs. W, Knorr. E, Ueber einige Derivate des Traubenzuckers und der Galactose, **1901**, 34(1), 957-981.
- [33] Gautier. A, *Bull. SOC. Chim.* 22, **1874**, 145.