

STRUCTURE DE LA RESINE PROTECTRICE DE LA
TIGE D'ALFA DU SUD TUNISIEN (*Stipa tenacissima*)

par Mohamed Moncef EL GAIED et Youssef DÉRBALI
(Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles,
Département de Chimie, Faculté des Sciences,
Campus Universitaire, EL-Menzah, TUNIS)

RESUME : La composition et la structure de la résine de *Stipa tenacissima* sont déterminées par IR, RMN du proton, RMN du carbone-13, par CPV et par couplage CPV-Spectrométrie de masse. Dix hydrocarbures saturés à chaîne linéaire allant de C_{24} à C_{33} ont pu être décelés.

L'alfa, cultivé dans le sud tunisien, secrète une résine protectrice de la tige. La poussière collectée par aspiration, lors du battage et du broyage de l'alfa en vue de sa transformation en pâte à papier est traitée par le trichloreéthylène qui, après évaporation, laisse un dépôt rougeâtre constituant la résine*.

Purifiée par chromatographie sur colonne, la résine perd ses goudrons et retrouve un aspect clair, cristallisé.

Les premières investigations de détermination de structure ont révélé la nature hydrocarbonée saturée de la résine purifiée : absence de fonctions en IR et massif caractéristique, vers les champs forts, en RMN du proton (Fig. 1). La cryoscopie, dans le benzène, a permis de déterminer une masse moléculaire de

* Nous remercions les responsables techniques de l'Usine de papier de KASSERINE (S.N.C.T.) qui nous ont aimablement fourni un échantillon de la récolte de 1975.

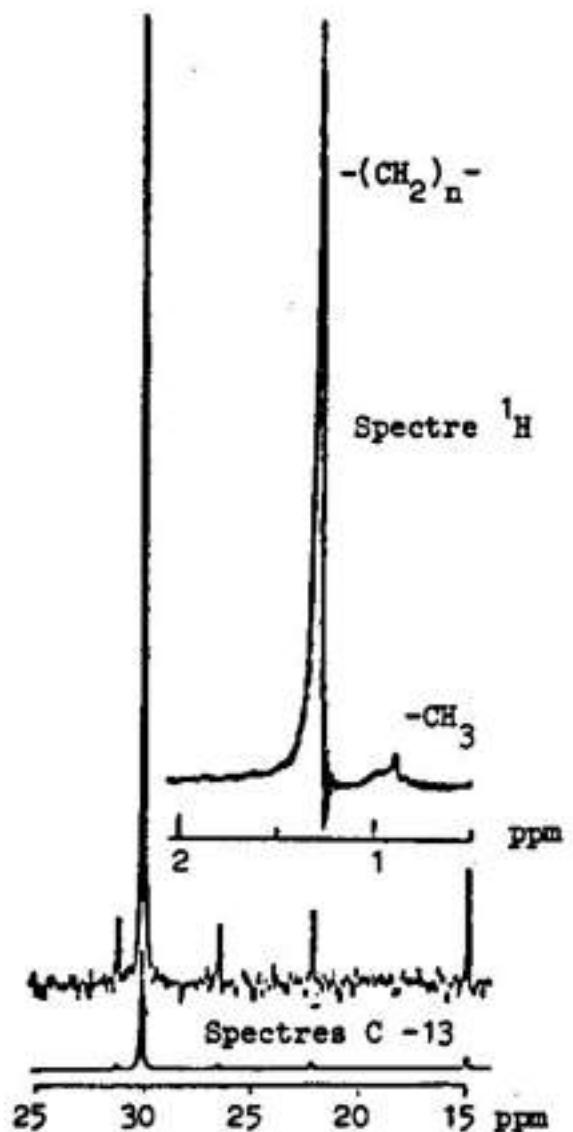


Figure 1.

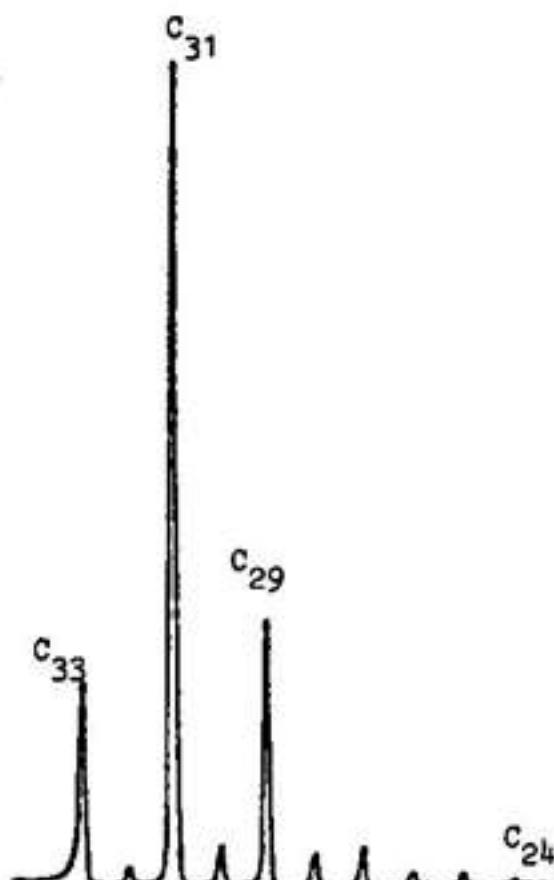
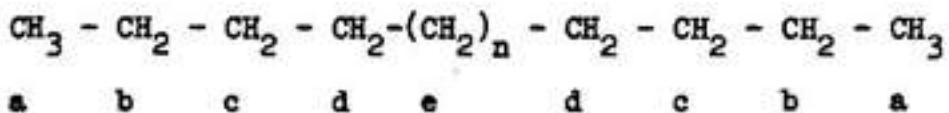


Figure 2.

l'ordre de 400. L'échantillon possède un point de fusion bas ($F^\circ = 65^\circ C$).

Des investigations plus poussées ont permis de déterminer la multiplicité des hydrocarbures et leur pourcentage, ainsi que le caractère linéaire des chaînes hydrocarbonées.

En effet en RMN du carbone-13, la valeur des déplacements chimiques des différents types de carbone d'une chaîne de la forme



peut être calculée à l'aide de la relation de GRANT et PAUL (1), améliorée par LINDEMAN et ADAMS (2) :

$$\delta_{C(K)} = B_S + \sum_{M=2}^4 D_M A_{S,M} + Y_S N_{K,3} + \Delta_S N_{K,4}$$

où B_S , A_{SM} , Y_S et Δ_S : constantes exprimées en ppm et données dans le tableau I.

$N_{K,i}$: nombre d'atomes de carbone éloignés de i liaisons de $C(K)$.

S : nombre d'atomes de carbone liés au carbone $C(K)$

D_M : nombre d'atomes de carbone liés à $C(K)$ et portant M substituants carbonés.

TABLEAU. I .

B_1	$A_{1,2}$	$A_{1,3}$	$A_{1,4}$	Y_1	Δ_1	B_2	$A_{2,2}$	$A_{2,3}$	$A_{2,4}$	Y_2
6,80	9,56	17,83	25,48	-2,99	0,49	15,34	9,75	16,70	21,43	-2,69
Δ_2	B_3	$A_{3,2}$	$A_{3,3}$	$A_{3,4}$	Y_3	B_4	$A_{4,2}$	$A_{4,3}$	$A_{4,4}$	Y_4
0,25	23,46	6,60	11,14	14,70	-2,07	27,77	2,26	3,96	7,35	0,68

Les valeurs des déplacements chimiques enregistrées (Fig. 1) et calculées sont en très bon accord (tableau II.).

TABLEAU. II .

Type	a	b	c	d	e
Valeur					
Enregistrée	14,3	23	32,2	30	30,1
Calculée	13,9	22,7	32,4	29,7	30

La chromatographie en phase vapeur a permis de mettre en évidence la présence de dix hydrocarbures notables (Fig. 2). Une coinjection, en CPV, d'échantillons authentiques en C_{24} , C_{30} et C_{32} révéla la présence des hydrocarbures en C_{24} à C_{33} où les composés en C_{29} , C_{31} et C_{33} sont les plus abondants (tableau.III).

TABLEAU. III .

$C_n H_{2n+2}$	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
avec $n=1$										
Abondance	très									
	1	1	1	3	2	20	3	54	1	15
relative	faible									
en %										

Le couplage CPV - spectrométrie de masse confirme, sans ambiguïté, les structures supposées. Le spectre de masse de l'hydrocarbure en C_{31} , le plus abondant, est donné sur la figure 3.

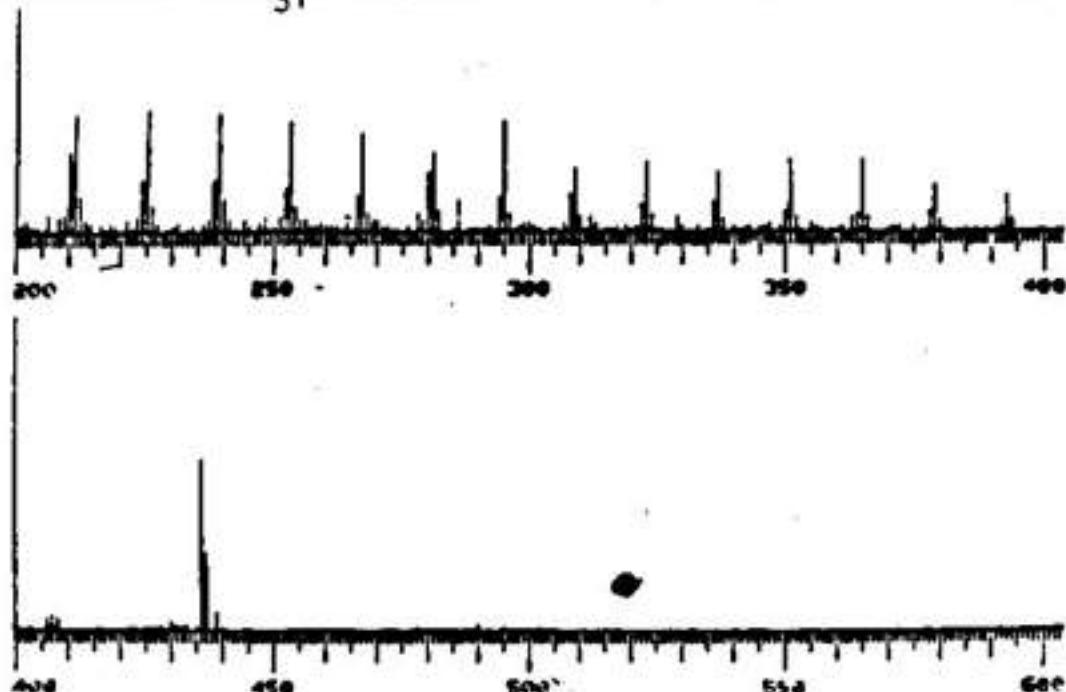


Figure 3.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Les spectres RMN ^1H ont été effectués sur JEOL C-HL 60 ; les spectres de RMN ^{13}C ont été effectués sur un BRUCKER 90, au laboratoire de chimie de l'Ecole Normale Supérieure de PARIS^{**}. Le tétraméthylsilane (TMS) sert de référence interne ; les déplacements chimiques sont exprimés en (ppm). Les solvants utilisés pour les spectres de RMN ^1H et ^{13}C sont respectivement CDCl_3 et C_6D_6 .

La chromatographie, sur colonne, a été effectuée avec un produit MERCK : Gel de silice 40, granulométrie 0,2 - 0,5 nm (35 - 70 mesh ASTM) ; l'éluant étant le trichloreéthylène.

La chromatographie en phase vapeur (CPV) est effectuée sur une colonne S 14, 8 %, 27 m, Ø : 0,25 mm ; la température étant programmée entre 150 et 320°C à raison de 4°C/mn ; les hydrocarbures étant solubilisés dans le cyclohexane. La chromatographie en phase vapeur ainsi que le couplage CPV - spectrométrie de masse ont été réalisés au laboratoire de chimie analytique physique de l'Ecole Polytechnique à PALAISEAU^{***}.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.M. GRANT et E.G. PAUL, J.Am.Chem.Soc., 86, 2984, (1964).
- (2) L.P. LINDEMAN et J.Q. ADAMS, Anal.Chem., 43, 1245, (1971).

^{**} Nous remercions chaleureusement M.M. M.JULIA (Professeur, Directeur du Laboratoire) J.Y. LALLEMAND et M^{elle} C.DEROUET.

^{***} Nous remercions vivement M.M. H.P. GERVAIS, P. ARPINO et J.M. SCHITTER.