

Composés anioniques substitués constitués d'un squelette formé d'un nombre discret d'unités saccharidiques

[0001] La présente invention concerne des composés anioniques destinés à un usage
5 thérapeutique et/ou prophylactique, pour l'administration de principe(s) actif(s) aux hommes ou aux animaux.

[0002] Les composés anioniques selon l'invention dont le squelette est constitué d'unités saccharidiques comportant des groupes carboxyles présentent, du fait de leur structure et de leur biocompatibilité, un intérêt certain pour l'industrie pharmaceutique,
10 notamment pour la stabilisation de principes actifs par exemple protéiques.

[0003] Il est connu de WO2008/038111 et de WO2010/041119, demandes de brevet déposées au nom d'Adocia des polysaccharides et/ou des oligosaccharides qui présentent des propriétés de créer des interactions avec des principes actifs, protéiques par exemple.

[0004] Dans ces demandes de brevets les polymères ou oligomères sont définis par leur degré de polymérisation DP qui est le nombre moyen d'unités répétitives (monomères) par chaîne de polymères. Il se calcule en divisant la masse molaire moyenne en nombre par la masse moyenne du motif répété. Ils sont également définis par la distribution de longueurs de chaînes, aussi appelée indice de polydispersité (I_p).
15

[0005] Ces polymères sont donc des composés constitués de chaînes dont les longueurs sont statistiquement variables qui présentent une grande richesse de sites d'interaction possibles avec des principes actifs protéiques. Ce potentiel d'interactions multiples pourrait induire un manque de spécificité en termes d'interaction alors qu'une molécule plus petite et mieux définie pourrait permettre d'être davantage spécifique à ce sujet.
20

[0006] Par ailleurs, une chaîne de polymère peut interagir avec différents sites présents sur un principe protéique mais peut aussi du fait de la longueur de la chaîne interagir avec plusieurs principes protéiques ce qui entraîne un phénomène de pontage. Ce phénomène de pontage peut par exemple conduire à l'agrégation des protéines ou à une augmentation de la viscosité. L'utilisation d'une petite molécule avec un squelette bien défini permet de minimiser ces phénomènes de pontage.
25

[0007] En outre, une molécule avec un squelette bien défini est en général plus facilement traçable (MS/MS par exemple) dans les milieux biologiques lors d'expériences de pharmacocinétique ou d'ADME (administration, distribution, métabolisme, élimination) par rapport à un polymère qui donne généralement un signal très diffus et bruité en spectrométrie de masse.
30

[0008] A contrario, il n'est pas exclu qu'une molécule bien définie et plus courte puisse présenter un déficit de sites d'interaction possibles avec des principes actifs protéiques.

[0009] En dépit de leur structure parfaitement définie, les composés anioniques selon l'invention constitués d'un squelette formé d'un nombre discret u compris entre 1 et 8 ($1 \leq u \leq 8$) d'unités saccharidiques identiques ou différentes ont également la propriété de créer des interactions avec des principes actifs, protéiques par exemple.

5 [00010] Ils présentent néanmoins des propriétés particulières vis-à-vis de certains principes actifs qui en font des candidats de choix pour la préparation de formulations pharmaceutiques.

10 [00011] La fonctionnalisation de ces composés anioniques par des groupements carboxyles permet avantageusement de moduler les forces d'interaction mises en jeu entre le composé anionique et le principe actif.

[00012] De par la structure définie du squelette, la fonctionnalisation est plus aisée et plus précise et la nature des composés anioniques obtenus est donc plus homogène que lorsque le squelette est de nature polymérique.

15

[00013] La présente invention vise ainsi à proposer des composés anioniques, destinés à la stabilisation, l'administration et la délivrance de principes actifs, pouvant être préparés par des méthodes relativement simples à mettre en œuvre. La présente invention a ainsi vocation à proposer des composés anioniques aptes à permettre la

20

[00014] L'invention vise aussi l'obtention de composés anioniques pouvant présenter une biodégradabilité suffisamment rapide et appropriée à leur utilisation dans la préparation d'une large catégorie de formulations pharmaceutiques, y compris pour des médicaments destinés à une administration chronique et/ou de fréquence élevée. Outre

25

[00015] Comme il sera démontré dans les exemples, les composés anioniques substitués selon l'invention permettent de préparer des solutions non turbides en présence de certaines protéines « modèles » pour la formulation comme le lysozyme ce qui n'est pas possible avec certains composés polymériques, mais sont néanmoins capables d'interagir avec des protéines modèles comme l'albumine. Cette dualité permet de moduler leurs propriétés et d'obtenir de bons candidats excipients pour la formulation

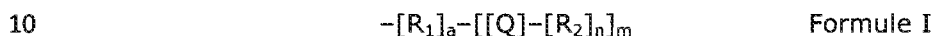
30

35

de principes actifs protéiques sans les inconvénients présentés par certains des composés décrits dans l'art antérieur.

[00016] La présente invention concerne des composés anioniques substitués, à l'état isolé ou en mélange, constitués d'un squelette formé d'un nombre discret u compris entre 1 et 8 ($1 \leq u \leq 8$) d'unités saccharidiques identiques ou différentes, liées par des liaisons glycosidiques identiques ou différentes, lesdites unités saccharidiques étant choisies dans le groupe constitué par les pentoses, les hexoses, les acides uroniques, les N-acétylhexosamines sous forme cyclique ou sous forme réduite ouverte, caractérisés en ce qu'ils sont substitués par :

a) au moins un substituant de formule générale I :



- les substituants étant identiques ou différents lorsqu'il y a au moins deux substituants, dans lequel :
- si n est égal à 0 alors le radical $-\text{Q}-$ est issu d'une chaîne carbonée en C3 à C15, éventuellement branchée ou substituée, éventuellement insaturée et/ou comportant éventuellement un ou plusieurs cycle(s) et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction L choisie parmi les fonctions amine et alcool, ledit radical $-\text{Q}-$ étant fixé sur le squelette du composé par l'intermédiaire d'un bras de liaison R_1 auquel il est lié par une fonction T ou directement lié au squelette par une fonction G,
- si n est égal à 1 ou 2 alors le radical $-\text{Q}-$ est issu d'une chaîne carbonée en C2 à C15, éventuellement branchée ou substituée, éventuellement insaturée et/ou comportant éventuellement un ou plusieurs cycle(s) et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction L choisie parmi les fonctions amine et alcool et portant n radical(aux) R_2 , ledit radical $-\text{Q}-$ étant fixé sur le squelette du composé par l'intermédiaire d'un bras de liaison R_1 auquel il est lié par une fonction T ou directement lié au squelette par une fonction G,
- le radical $-\text{R}_1-$ étant :
 - soit une liaison et alors $a = 0$, et le radical $-\text{Q}-$ est directement lié au squelette par une fonction G,
 - soit une chaîne carbonée et alors $a = 1$, en C2 à C15 éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction acide avant la réaction avec le radical $-\text{Q}-$, ladite chaîne étant liée au radical $-\text{Q}-$ par une fonction T résultant de la réaction de la fonction acide du

radical $-R_1-$ avec une fonction alcool ou amine du précurseur du radical $-[Q]-$, et ledit radical R_1 est fixé sur le squelette à l'aide d'une fonction F résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle ou une fonction acide carboxylique portée par le squelette et une fonction ou un substituant porté par le précurseur du radical $-R_1-$,

5 le radical $-R_2$ est une chaîne carbonée en C1 à C30, éventuellement branchée ou substituée, éventuellement insaturée et/ou comportant éventuellement un ou plusieurs cycle(s) et/ou un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi parmi O, N et S ; il forme avec le radical $-[Q]-$ une fonction Z résultant d'une réaction entre les fonctions alcool, amine ou acide portées par les précurseurs du radical $-R_2$ et du radical $-[Q]-$.

10

- F est une fonction choisie parmi les fonctions éther, ester, amide ou carbamate,
- T est une fonction choisie parmi les fonctions amide ou ester,
- Z est une fonction choisie parmi les fonctions ester, carbamate, amide ou éther,

15

- G est une fonction choisie parmi les fonctions ester, amide ou carbamate,
- n est égal à 0, 1 ou 2,
- m est égal à 1 ou 2,
- le degré de substitution des unités saccharidiques, j , en $-[R_1]_a-[[Q]-[R_2]_n]_m$ étant compris entre 0,01 et 6, $0,01 \leq j \leq 6$

20

b) et, éventuellement, un ou plusieurs substituants $-R'_1$,

le substituant- R'_1 étant une chaîne carbonée en C2 à C15, éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction acide sous forme de sel de cations alcalins ladite chaîne étant liée au squelette par une fonction F' résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle ou une fonction acide carboxylique portée par le squelette et une fonction ou un substituant porté par le précurseur du substituant $-R'_1$,

25

- le degré de substitution des unités saccharidiques, i , en $-R'_1$, étant compris entre 0 et 6- j , $0 \leq i \leq 6-j$ et,

30

- si $n \neq 0$ et si le squelette n'est pas porteur de charges anioniques avant substitution alors $i \neq 0$,
- $-R'_1$ identique ou différent de $-R_1-$,
- Les fonctions acides salifiables libres portées par $-R'_1-$ sont sous forme de sels de cations alcalins,

35

- * F' est une fonction choisie parmi les fonctions éther, ester, amide ou carbamate,
- F, F', T, Z et G étant identiques ou différentes,
- $i+j \leq 6$.

- 5 [00017] Dans un mode de réalisation, u est compris entre 3 et 8.
[00018] Dans un mode de réalisation, u est compris entre 3 et 5.
[00019] Dans un mode de réalisation, u est égal à 3.

[00020] Dans un mode de réalisation, L est une fonction amine.

- 10 [00021] Dans un mode de réalisation, L est une fonction alcool.

[00022] Dans un mode de réalisation, $0,05 \leq j \leq 6$.

[00023] Dans un mode de réalisation, $0,05 \leq j \leq 4$.

[00024] Dans un mode de réalisation, $0,1 \leq j \leq 3$.

- 15 [00025] Dans un mode de réalisation, $0,1 \leq j \leq 2$.
[00026] Dans un mode de réalisation, $0,2 \leq j \leq 1,5$.
[00027] Dans un mode de réalisation, $0,3 \leq j \leq 1,2$.
[00028] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq j \leq 1,2$.
[00029] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq j \leq 1,1$.

20

- [00030] Dans un mode de réalisation, $0,25 \leq i \leq 3$.
[00031] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i \leq 2,5$.
[00032] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq i \leq 2$.
[00033] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq i \leq 1,5$.

- 25 [00034] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq i \leq 1,1$.

[00035] Dans un mode de réalisation, $0,3 \leq i + j \leq 6$.

[00036] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i + j \leq 4$.

[00037] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i + j \leq 3$.

- 30 [00038] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i + j \leq 2,5$.
[00039] Dans un mode de réalisation, $1 \leq i + j \leq 2$.

[00040] Dans un mode de réalisation, $m=2$.

[00041] Dans un mode de réalisation, $m=1$.

35

[00042] Dans un mode de réalisation, $n=2$.

[00043] Dans un mode de réalisation, $n=1$.

[00044] Dans un mode de réalisation, $n=0$.

[00045] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le radical $-[Q]-$ est issu d'un alpha-acide aminé.

[00046] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le radical $-[Q]-$ est issu d'un alpha-acide aminé et $n=0$.

[00047]

[00048] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alpha-acide aminé est choisi dans le groupe comprenant l'alpha-méthyl-phénylalanine, l'alpha-méthyl-tyrosine, la O-méthyl-tyrosine, l'alpha-phénylglycine, la 4-hydroxyphénylglycine, la 3,5-dihydroxyphénylglycine, sous leurs formes L, D ou racémique.

[00049] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alpha acide aminé est choisi parmi les alpha acides aminés naturels.

[00050] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alpha acide aminé naturel est choisi parmi les acides aminés hydrophobes choisis dans le groupe comprenant le tryptophane, la leucine, l'alanine, l'isoleucine, la glycine, la phénylalanine, la tyrosine, la valine, sous leurs formes L, D ou racémique.

[00051] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alpha acide aminé naturel est choisi parmi les acides aminés polaires choisis dans le groupe comprenant l'acide aspartique, l'acide glutamique, la lysine, la sérine, la thréonine, sous leurs formes L, D ou racémique.

[00052] Dans un mode de réalisation, le précurseur du radical $-[Q]-$ est choisi parmi les diamines.

[00053] Dans un mode de réalisation, le précurseur du radical $-[Q]-$ est choisi parmi les diamines et $n = 1$ ou $n = 2$.

[00054]

[00055] Dans un mode de réalisation, les diamines sont choisies dans le groupe constitué par l'éthylène diamine et la lysine et ses dérivés.

[00056] Dans un mode de réalisation, les diamines sont choisies dans le groupe constitué par la diéthylèneglycoldiamine et la triéthylèneglycoldiamine.

[00057] Dans un mode de réalisation, le précurseur du radical $-[Q]-$ est choisi parmi les amino-alcools.

[00058] Dans un mode de réalisation, le précurseur du radical $-[Q]-$ est choisi parmi les amino-alcools et $n = 1$ ou $n = 2$

[00059] Dans un mode de réalisation, les aminoalcools sont choisies dans le groupe constitué par l'éthanolamine, l'amino-2-propanol, l'isopropanolamine, le 3-amino-1,2-propanediol, la diéthanolamine, la diisopropanolamine, la trométhamine (Tris) et le 2-(2-aminoéthoxy)éthanol.

5

[00060] Dans un mode de réalisation, le précurseur du radical $-[Q]-$ est choisi parmi les dialcools.

[00061] Dans un mode de réalisation, le précurseur du radical $-[Q]-$ est choisi parmi les dialcools et $n = 1$ ou $n = 2$.

10

[00062] Dans un mode de réalisation, les dialcools sont choisis dans le groupe constitué par le glycérol, le diglycérol et le triglycérol.

[00063] Dans un mode de réalisation, le dialcool est la triéthanolamine.

[00064] Dans un mode de réalisation, les dialcools sont choisis dans le groupe constitué par le diéthylèneglycol et le triéthylèneglycol.

15

[00065] Dans un mode de réalisation, les dialcools sont choisis dans le groupe constitué par les polyéthylèneglycols.

[00066] Dans un mode de réalisation, le précurseur du radical $-[Q]-$ est choisi parmi les trialcools.

[00067] Dans un mode de réalisation, le trialcool est la triéthanolamine.

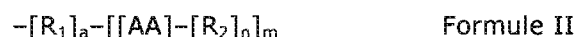
20

[00068] Dans un mode de réalisation, lorsque le radical $-[Q]-$ est choisi parmi les acides aminés, la présente invention concerne des composés anioniques substitués, à l'état isolé ou en mélange, constitués d'un squelette formé d'un nombre discret u compris entre 1 et 8 ($1 \leq u \leq 8$) d'unités saccharidiques identiques ou différentes, liées par des liaisons glycosidiques identiques ou différentes, lesdites unités saccharidiques étant choisies dans le groupe constitué par les pentoses, les hexoses, les acides uroniques, les N-acétylhexosamines sous forme cyclique ou sous forme réduite ouverte, caractérisés en ce qu'ils sont substitués par :

25

30

a) au moins un substituant de formule générale II :



* les substituants étant identiques ou différents lorsqu'il y a au moins deux substituants, dans lequel :

35

• si n est égal à 0 alors le radical $-[AA]-$ désigne un résidu d'acide aminé comprenant une chaîne carbonée en C3 à C15 directement lié au squelette par une fonction G' ,

- si n est égal à 1 ou 2 alors le radical $-[AA]-$ désigne un résidu d'acide aminé comprenant une chaîne carbonée en C2 à C15 portant n radical (aux) $-R_2$ fixé (s) sur le squelette du composé par l'intermédiaire d'un bras de liaison R_1 auquel il est lié par une fonction amide ou directement lié au squelette par une fonction G' ,
- 5 * le radical $-R_1-$ étant :
- soit une liaison et alors $a = 0$, et le résidu d'acide aminé $-[AA]-$ est directement lié au squelette par une fonction G' .
 - soit une chaîne carbonée et alors $a = 1$, en C2 à C15 éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins
- 10 une fonction acide avant la réaction avec l'acide aminé, ladite chaîne formant avec le résidu d'acide aminé $-[AA]-$ une fonction amide, et est fixée sur le squelette à l'aide d'une fonction F résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle ou une fonction acide carboxylique portée par le squelette et une fonction ou un substituant porté par le précurseur du radical $-R_1-$,
- 15 • le radical $-R_2$ est une chaîne carbonée en C1 à C30, éventuellement branchée ou substituée, éventuellement insaturée et/ou comportant éventuellement un ou plusieurs cycle(s) et/ou un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi parmi O, N et S ; il forme avec le résidu d'acide aminé $-[AA]-$ une fonction Z' résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle, acide ou amine portée par le précurseur du radical -
- 20 R_2 et une fonction acide, alcool ou amine portée par le précurseur du radical $-[AA]-$,
- F est une fonction choisie parmi les fonctions éther, ester, amide ou carbamate,
 - G' est une fonction choisie parmi les fonctions ester, amide ou carbamate,
 - Z' est une fonction choisie parmi les fonctions ester, amide ou carbamate
- 25 • n est égal à 0, 1 ou 2,
- m est égal à 1 ou 2,
 - le degré de substitution des unités saccharidiques, j, en $-[R_1]_a-[[AA]-[R_2]_n]_m$ étant compris entre 0,01 et 6, $0,01 \leq j \leq 6$
- 30 b) et, éventuellement, un ou plusieurs substituants $-R'_1$,
- le substituant $-R'_1$ étant une chaîne carbonée en C2 à C15, éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction acide sous forme de sel de cations alcalins ladite chaîne étant liée au squelette par une fonction F' résultant d'une réaction entre une

fonction hydroxyle ou une fonction acide carboxylique portée par le squelette et une fonction ou un substituant porté par le précurseur du substituant $-R'_1$,

- le degré de substitution des unités saccharidiques, i , en $-R'_1$, étant compris entre 0 et $6-j$, $0 \leq i \leq 6-j$ et,

5 ▪ si $n \neq 0$ et si le squelette n'est pas porteur de charges anioniques avant substitution alors $i \neq 0$,

- $-R'_1$ identique ou différent de $-R_1-$,
 - Les fonctions acides salifiables libres portées par le substituant $-R'_1$ sont sous forme de sels de cations alcalins,

- 10 • F' est une fonction éther, ester, amide ou carbamate,
- F , F' , G' et Z' sont identiques ou différentes,
 - * $i+j \leq 6$.

[00069] Dans un mode de réalisation, u est compris entre 3 et 8.

15 [00070] Dans un mode de réalisation, u est compris entre 3 et 5.

[00071] Dans un mode de réalisation, u est égal à 3.

[00072] Dans un mode de réalisation, $0,05 \leq j \leq 6$.

[00073] Dans un mode de réalisation, $0,05 \leq j \leq 4$.

20 [00074] Dans un mode de réalisation, $0,1 \leq j \leq 3$.

[00075] Dans un mode de réalisation, $0,1 \leq j \leq 2$.

[00076] Dans un mode de réalisation, $0,2 \leq j \leq 1,5$.

[00077] Dans un mode de réalisation, $0,3 \leq j \leq 1,2$.

[00078] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq j \leq 1,2$.

25 [00079] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq j \leq 1,1$.

[00080] Dans un mode de réalisation, $0,25 \leq i \leq 3$.

[00081] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i \leq 2,5$.

[00082] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq i \leq 2$.

30 [00083] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq i \leq 1,5$.

[00084] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq i \leq 1,1$.

[00085] Dans un mode de réalisation, $0,3 \leq i + j \leq 6$.

[00086] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i + j \leq 4$.

35 [00087] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i + j \leq 3$.

[00088] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i + j \leq 2,5$.

[00089] Dans un mode de réalisation, $1 \leq i + j \leq 2$.

[00090] Dans un mode de réalisation, $m=2$.

5 [00091] Dans un mode de réalisation, $m=1$.

[00092] Dans un mode de réalisation, $n=2$.

[00093] Dans un mode de réalisation, $n=1$.

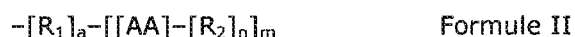
[00094] Dans un mode de réalisation, $n=0$.

10

[00095] Dans un mode de réalisation, la présente invention concerne des composés anioniques substitués constitués d'un squelette formé d'un nombre discret u compris entre 1 et 8 ($1 \leq u \leq 8$) d'unités saccharidiques identiques ou différentes, liées par des liaisons glycosidiques identiques ou différentes, lesdites unités saccharidiques étant
15 choisies dans le groupe constitué par les pentoses, les hexoses, les acides uroniques, les N-acétylhaxoamines sous forme cyclique ou sous forme réduite ouverte, caractérisés en ce qu'ils sont substitués, de façon statistique par :

20

a) au moins un substituant de formule générale II:



* les substituants étant identiques ou différents lorsqu'il y a au moins deux substituants, dans lequel :

25

- le radical $-[AA]-$ désigne un résidu d'acide aminé portant éventuellement n radical(aux) R_2 fixé sur le squelette du composé par l'intermédiaire d'un bras de liaison R_1 ou directement lié au squelette par une fonction G' ,

- $-R_1-$ étant :

→ soit une liaison et alors $a = 0$,

30

– soit une chaîne carbonée et alors $a = 1$ en C2 à C15 éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction acide avant la réaction avec l'acide aminé, ladite chaîne formant avec le résidu d'acide aminé $-[AA]-$ une liaison amide, et est fixée sur le squelette à l'aide d'une fonction F résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle ou
35 une fonction acide carboxylique portée par le squelette et une fonction portée par le précurseur de $-R_1-$,

- 5 * le radical $-R_2$ est une chaîne carbonée en C1 à C30, éventuellement branchée ou substituée, éventuellement insaturée et/ou comportant éventuellement un ou plusieurs cycle(s) et/ou un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi parmi O, N et S ; il forme avec le résidu d'acide aminé $-[AA]-$ une liaison de type ester, carbamate, amide, éther résultant d'une réaction entre une fonction portée par $-R_2$ et une fonction portée par le précurseur du radical $-[AA]-$,
- 10 • F est une fonction éther, ester, amide ou carbamate,

 • G' est une fonction ester, amide ou carbamate,

 • n est égal à 0, 1 ou 2,

 • m est égal à 1 ou 2,

 • le degré de substitution, j, en $-[R_1]_a-[[AA]-[R_2]_n]_m$ étant compris entre 0,01 et 6, $0,01 \leq j \leq 6$
- b) et, éventuellement, un ou plusieurs substituants $-R'_1$,
- 15 • $-R'_1$ étant une chaîne carbonée en C2 à C15, éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction acide sous forme de sel de cations alcalins ladite chaîne étant liée au squelette par une fonction F' résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle ou une fonction acide carboxylique portée par le squelette et une fonction portée

20 par le précurseur de $-R'_1$,
- le degré de substitution i, en $-R'_1$, étant compris entre 0 et 6-j, $0 \leq i \leq 6-j$ et,

 ▪ si $n \neq 0$ et si le squelette n'est pas porteur de charges anioniques avant substitution alors $i \neq 0$,
- $-R'_1$ identique ou différent de $-R_1-$,
- 25 ▪ Les fonctions acides salifiables libres portées par R'_1 sont sous forme de sels de cations alcalins,
- F' est une fonction éther, ester, amide ou carbamate,

 • F et F' identique ou différente,

 • $i+j \leq 6$.
- 30 [00096] Dans un mode de réalisation, u est compris entre 3 et 5.

 [00097] Dans un mode de réalisation, u est égal à 3.

 [00098] Dans un mode de réalisation, $0,05 \leq j \leq 6$.

- [00099] Dans un mode de réalisation, $0,05 \leq j \leq 4$.
- [000100] Dans un mode de réalisation, $0,1 \leq j \leq 3$.
- [000101] Dans un mode de réalisation, $0,1 \leq j \leq 2$.
- [000102] Dans un mode de réalisation, $0,2 \leq j \leq 1,5$.
- 5 [000103] Dans un mode de réalisation, $0,3 \leq j \leq 1,2$.
- [000104] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq j \leq 1,2$.
- [000105] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq j \leq 1,1$.
- [000106] Dans un mode de réalisation, $0,25 \leq i \leq 3$.
- 10 [000107] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i \leq 2,5$.
- [000108] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq i \leq 2$.
- [000109] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq i \leq 1,5$.
- [000110] Dans un mode de réalisation, $0,6 \leq i \leq 1,1$.
- [000111] Dans un mode de réalisation, $0,3 \leq i + j \leq 6$.
- [000112] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i + j \leq 4$.
- [000113] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i + j \leq 3$.
- [000114] Dans un mode de réalisation, $0,5 \leq i + j \leq 2,5$.
- [000115] Dans un mode de réalisation, $1 \leq i + j \leq 2$.
- 20 [000116] Dans un mode de réalisation, $m=2$.
- [000117] Dans un mode de réalisation, $m=1$.
- [000118] Dans un mode de réalisation, $n=2$.
- 25 [000119] Dans un mode de réalisation, $n=1$.
- [000120] Dans un mode de réalisation, $n=0$.
- [000121] Dans un mode de réalisation, le composé anionique substitué est choisi parmi les composés anioniques substitués, à l'état isolé ou en mélange, constitués d'un squelette formé d'un nombre discret u compris entre 1 et 8 ($1 \leq u \leq 8$) d'unités saccharidiques identiques ou différentes, liées par des liaisons glycosidiques identiques ou différentes, lesdites unités saccharidiques étant choisies dans le groupe constitué par les hexoses, sous forme cyclique ou sous forme réduite ouverte, caractérisés en ce qu'ils sont substitués par :
- 35 a) au moins un substituant de formule générale V :



- les substituants étant identiques ou différents lorsqu'il y a au moins deux substituants, dans lequel :
 - le radical $-[AA]-$ désigne un résidu d'acide aminé,
 - le radical $-R_1-$ étant :
- 5 – soit une liaison et alors $a = 0$, et le résidu d'acide aminé $-[AA]$ est directement lié au squelette par une fonction G_a .
- soit une chaîne carbonée et alors $a = 1$, en C2 à C15 éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction acide avant la réaction avec l'acide aminé, ladite chaîne formant avec
- 10 le résidu d'acide aminé $-[AA]$ une fonction amide, et est fixée sur le squelette à l'aide d'une fonction F_a résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle portée par le squelette et une fonction ou un substituant porté par le précurseur du radical $-R_1-$,
- F_a est une fonction choisie parmi les fonctions éther, ester ou carbamate,
 - 15 • G_a est une fonction carbamate,
 - m est égal à 1 ou 2,
 - le degré de substitution des unités saccharidiques, j , en $-[R_1]_a-[AA]_m$ étant strictement supérieur à 0 et inférieur ou égal à 6, $0 < j \leq 6$
- 20 b) et, éventuellement, un ou plusieurs substituants $-R'_1$,
- le substituant $-R'_1$ étant une chaîne carbonée en C2 à C15, éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction acide sous forme de sel de cations alcalins ladite chaîne étant liée au squelette par une fonction F'_a résultant d'une réaction entre une
 - 25 fonction hydroxyle ou une fonction acide carboxylique portée par le squelette et une fonction ou un substituant porté par le précurseur du substituant $-R'_1$,
- F'_a est une fonction éther, ester ou carbamate,
 - le degré de substitution des unités saccharidiques, i , en $-R'_1$, étant compris entre 0 et $6-j$, $0 \leq i \leq 6-j$ et,
- 30 • F_a et F'_a sont identiques ou différentes,
- F_a et G_a sont identiques ou différentes,
 - $i+j \leq 6$.
 - $-R'_1$ identique ou différent de $-R_1-$,

- Les fonctions acides salifiables libres portées par le substituant $-R'_1$ sont sous forme de sels de cations alcalins,
- lesdites liaisons glycosidiques identiques ou différentes étant choisies dans le groupe constitué par les liaisons glycosidiques de type (1,1), (1,2), (1,3), (1,4) ou (1,6), dans une géométrie alpha ou bêta,

[000122] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le radical $-[AA]-$ est issu d'un alpha-acide aminé.

[000123] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alpha-acide aminé est choisi dans le groupe comprenant l'alpha-méthyl-phénylalanine, l'alpha-méthyl-tyrosine, la O-méthyl-tyrosine, l'alpha-phénylglycine, la 4-hydroxyphénylglycine, la 3,5-dihydroxyphénylglycine, sous leurs formes L, D ou racémique.

[000124] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alpha acide aminé est choisi parmi les alpha acides aminés naturels.

[000125] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alpha acide aminé naturel est choisi parmi les acides aminés hydrophobes choisis dans le groupe comprenant le tryptophane, la leucine, l'alanine, l'isoleucine, la glycine, la phénylalanine, la tyrosine, la valine, sous leurs formes L, D ou racémique.

[000126] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alpha acide aminé naturel est choisi parmi les acides aminés polaires choisis dans le groupe comprenant l'acide aspartique, l'acide glutamique, la lysine, la sérine, la thréonine, sous leurs formes L, D ou racémique.

[000127] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I, II ou V dans lesquelles a est égal à 0.

[000128] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle G est une fonction ester.

[000129] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle G est une fonction amide.

[000130] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle G est une fonction carbamate.

5 [000131] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction ester.

[000132] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction amide.

10 [000133] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction carbamate.

15 [000134] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I, II ou V dans lesquelles a est égal à 1.

[000135] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F est une fonction éther.

20 [000136] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F est une fonction ester.

[000137] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F est une fonction amide.

25 [000138] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F est une fonction carbamate.

30 [000139] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule V dans laquelle F_a est une fonction éther.

[000140] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule V dans laquelle F_a est une fonction ester.

35 [000141] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de de formule V dans laquelle F_a est une fonction carbamate.

[000142] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle T est une fonction amide.

5 [000143] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle T est une fonction ester.

10 [000144] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle T est une fonction amide, et F est une fonction éther.

15 [000145] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle T est une fonction amide, et F est une fonction ester.

20 [000146] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle T est une fonction amide, et F est une fonction carbamate.

[000147] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle T est une fonction amide, et F est une fonction amide.

25 [000148] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle T est une fonction ester, et F est une fonction éther.

30 [000149] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle T est une fonction ester, et F est une fonction ester.

35 [000150] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle T est une fonction ester, et F est une fonction carbamate.

[000151] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle T est une fonction ester, et F est une fonction amide.

5

[000152] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F' est une fonction éther.

10 [000153] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F' est une fonction ester.

[000154] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F' est une fonction amide.

15 Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F' est une fonction carbamate.

20 [000155] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F_a est une fonction éther.

[000156] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F_a est une fonction ester.

25 [000157] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F_a est une fonction carbamate.

30 [000158] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F_a' est une fonction éther.

[000159] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F_a' est une fonction ester.

35 [000160] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F_a' est une fonction carbamate.

[000161] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F et F' sont identiques.

- 5 [000162] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F et F' sont des fonctions éther.

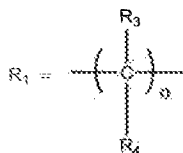
- 10 [000163] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F et F' sont des fonctions ester.

[000164] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F et F' sont des fonctions amide.

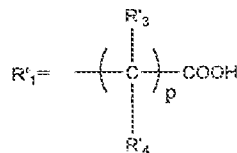
- 15 [000165] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles F et F' sont des fonctions carbamate.

- 20 [000166] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles lorsque le radical $-R_1-$ est une chaîne carbonée elle comporte éventuellement un hétéroatome choisi dans le groupe constitué de O, N et S.

- 25 [000167] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical $-R_1-$ est choisi parmi les radicaux de formules III et IV suivantes :



Formule III



Formule IV,

dans lesquelles :

- o et p identiques ou différents, supérieurs ou égaux à 1 et inférieurs ou égaux à 12, et,
- R_3, R'_3, R_4 et R'_4 identiques ou différents sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, un alkyle saturé ou insaturé, linéaire, ramifié

ou cyclique en C1 à C6, un benzyle, un alkyle-aryle en C7 à C10 et comportant éventuellement des hétéroatomes choisis dans le groupe constitué par O, N et/ou S, ou des fonctions choisies dans le groupe constitué par les fonctions acide carboxylique, amine, alcool ou thiol,

5

[000168] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical -R₁- avant rattachement au radical -[AA]- ou au radical -[Q]- est -CH₂-COOH, et après rattachement est -CH₂-.

10

[000169] Dans un mode de réalisation, les composés substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical -R₁- avant rattachement au radical -[AA]- ou au radical -[Q]-, est une chaîne carbonée en C2 à C10 portant un groupe acide carboxylique et après rattachement est une chaîne carbonée en C2 à C10.

15

[000170] Dans un mode de réalisation, les composés substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical -R₁- avant rattachement au radical -[AA]- ou au radical -[Q]-, est une chaîne carbonée en C2 à C10 portant un groupe acide carboxylique et après rattachement est une chaîne carbonée en C2 à C10.

20

[000171] Dans un mode de réalisation, les composés substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical -R₁- avant rattachement au radical -[AA]- ou au radical -[Q]-, est une chaîne carbonée en C2 à C5 portant un groupe acide carboxylique et après rattachement est une chaîne carbonée en C2 à C5.

25

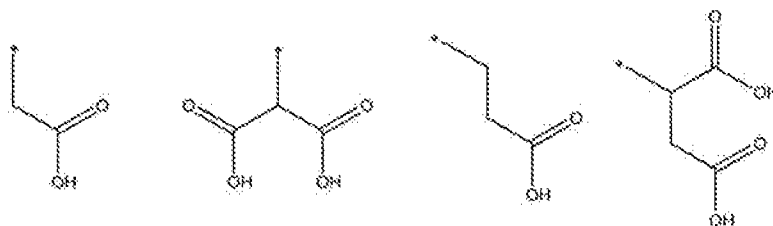
[000172] Dans un mode de réalisation, les composés substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical -R₁- avant rattachement au radical -[AA]- ou au radical -[Q]-, est une chaîne carbonée en C2 à C5 portant un groupe acide carboxylique et après rattachement est une chaîne carbonée en C2 à C5.

30

[000173] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical -R₁- avant rattachement au radical -[AA]- ou au radical -[Q]-, est choisi parmi les groupes suivants, dans lesquels

35

* représente le site de rattachement à F:



ou leurs sels de cations alcalins choisis dans le groupe constitué de Na^+ ou K^+ .

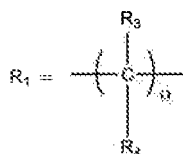
5 [000174] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical $-\text{R}_1-$ avant rattachement au radical $-\text{[AA]}-$ ou au radical $-\text{[Q]}-$, est issu de l'acide citrique.

10 [000175] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical $-\text{R}_1-$ avant rattachement au radical $-\text{[AA]}-$ ou au radical $-\text{[Q]}-$, est issu de l'acide malique.

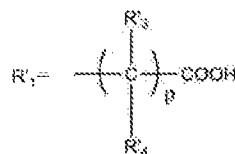
15 [000176] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V et ne sont pas porteur de substituant $-\text{R}'_1$

20 [000177] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles lorsque le substituant $-\text{R}'_1$ est une chaîne carbonée elle comporte éventuellement un hétéroatome choisi dans le groupe constitué de O, N et S.

25 [000178] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le substituant $-\text{R}'_1$ est choisi parmi les radicaux de formules III et IV suivantes :



Formule III



Formule IV,

30 dans lesquelles :

- o et p identiques ou différents, supérieurs ou égaux à 1 et inférieurs ou égaux à 12, et,

- R_3 , R'_3 , R_4 et R'_4 identiques ou différents sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, un alkyle saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique en C1 à C6, un benzyle, un alkyle-aryle et comportant éventuellement des hétéroatomes choisis dans le groupe constitué par O, N et/ou S, ou des fonctions choisies dans le groupe constitué par les fonctions acide carboxylique, amine, alcool ou thiol,

[000179] Dans un mode de réalisation, les composés substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le substituant $-R'_1$ est $-\text{CH}_2\text{COOH}$.

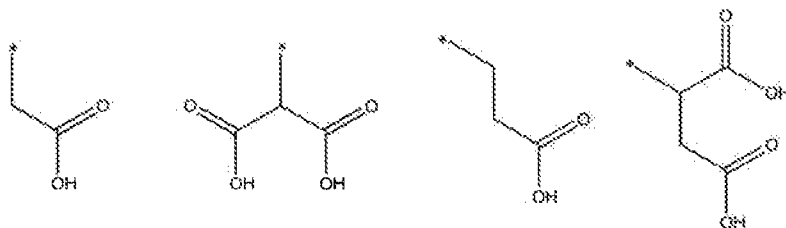
[000180] Dans un mode de réalisation, les composés substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical $-R'_1$ - avant rattachement au radical $[\text{AA}]$ - ou au radical $[\text{Q}]$ -, est une chaîne carbonée en C2 à C10 portant un groupe acide carboxylique et après rattachement est une chaîne carbonée en C2 à C10.

[000181] Dans un mode de réalisation, les composés substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical $-R'_1$ - avant rattachement au radical $[\text{AA}]$ - ou au radical $[\text{Q}]$ -, est une chaîne carbonée en C2 à C10 portant un groupe acide carboxylique et après rattachement est une chaîne carbonée en C2 à C10.

[000182] Dans un mode de réalisation, les composés substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical $-R'_1$ - avant rattachement au radical $[\text{AA}]$ - ou au radical $[\text{Q}]$ -, est une chaîne carbonée en C2 à C5 portant un groupe acide carboxylique et après rattachement est une chaîne carbonée en C2 à C5.

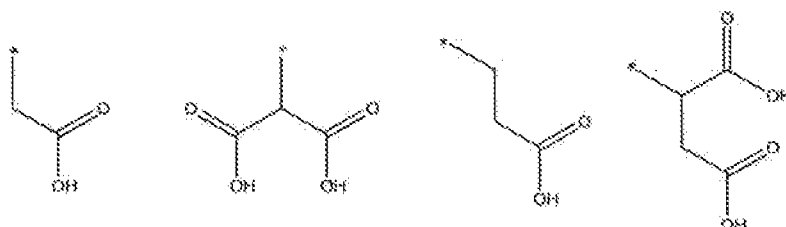
[000183] Dans un mode de réalisation, les composés substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le radical $-R'_1$ - avant rattachement au radical $[\text{AA}]$ - ou au radical $[\text{Q}]$ -, est une chaîne carbonée en C2 à C5 portant un groupe acide carboxylique et après rattachement est une chaîne carbonée en C2 à C5.

[000184] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles le substituant $-R'_1$ est choisi parmi les groupes suivants, dans lesquels * représente le site de rattachement à F:



ou leurs sels de cations alcalins choisis dans le groupe constitué de Na^+ ou K^+ .

[000185] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule V dans lesquelles le substituant $-\text{R}'_1$ est choisi parmi les groupes suivants, dans lesquels * représente le site de rattachement à F_a :



ou leurs sels de cations alcalins choisis dans le groupe constitué de Na^+ ou K^+ .

[000186] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le substituant $-\text{R}'_1$ est issu de l'acide citrique.

[000187] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II ou V dans lesquelles le substituant $-\text{R}'_1$ est issu de l'acide malique.

[000188] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle Z est une fonction ester.

[000189] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle Z est une fonction amide.

[000190] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle Z est une fonction carbamate.

[000191] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle Z' est une fonction ester.

5 [000192] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle Z' est une fonction amide.

[000193] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle Z' est une fonction carbamate.

10 [000194] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction ester, T est une fonction amide, et F est une fonction éther.

15 [000195] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction ester, T est une fonction amide, et F est une fonction ester.

20 [000196] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction ester, T est une fonction amide, et F est une fonction carbamate.

25 [000197] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction ester, T est une fonction amide, et F est une fonction amide.

30 [000198] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction ester, T est une fonction ester, et F est une fonction éther.

35 [000199] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction ester, T est une fonction ester, et F est une fonction ester.

[000200] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des

substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction ester, T est une fonction ester, et F est une fonction carbamate.

[000201] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction ester, T est une fonction ester, et F est une fonction amide.

[000202] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction amide, T est une fonction amide, et F est une fonction éther.

[000203] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction amide, T est une fonction amide, et F est une fonction ester.

[000204] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction amide, T est une fonction amide, et F est une fonction carbamate.

[000205] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction amide, T est une fonction amide, et F est une fonction amide.

[000206] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction amide, T est une fonction ester, et F est une fonction éther.

[000207] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction amide, T est une fonction ester, et F est une fonction ester.

[000208] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction amide, T est une fonction ester, et F est une fonction carbamate.

[000209] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction amide, T est une fonction ester, et F est une fonction amide.

5

[000210] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction carbamate, T est une fonction amide, et F est une fonction éther.

10

[000211] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction carbamate, T est une fonction amide, et F est une fonction ester.

15

[000212] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction carbamate, T est une fonction amide, et F est une fonction carbamate.

20

[000213] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction carbamate, T est une fonction amide, et F est une fonction amide.

25

[000214] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction carbamate, T est une fonction ester, et F est une fonction éther.

30

[000215] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction carbamate, T est une fonction ester, et F est une fonction ester.

35

[000216] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction carbamate, T est une fonction ester, et F est une fonction carbamate.

[000217] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des

substituants de formules I dans laquelle Z est une fonction carbamate, T est une fonction ester, et F est une fonction amide.

5 [000218] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle G est une fonction ester et Z est une fonction ester.

10 [000219] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle G est une fonction amide et Z est une fonction ester.

15 [000220] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle G est une fonction carbamate et Z est une fonction ester.

[000221] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle G est une fonction ester et Z est une fonction amide.

20 [000222] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle G est une fonction amide et Z est une fonction amide.

25 [000223] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle G est une fonction carbamate et Z est une fonction amide.

30 [000224] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle G est une fonction ester et Z est une fonction carbamate.

35 [000225] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle G est une fonction amide et Z est une fonction carbamate.

[000226] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des

substituants de formule I dans laquelle G est une fonction carbamate et Z est une fonction carbamate.

5 [000227] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction ester et Z' est une fonction ester.

10 [000228] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction amide et Z' est une fonction ester.

15 [000229] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction carbamate et Z' est une fonction ester.

[000230] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction ester et Z' est une fonction amide.

20 [000231] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction amide et Z' est une fonction amide.

25 [000232] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction carbamate et Z' est une fonction amide.

30 [000233] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction ester et Z' est une fonction carbamate.

35 [000234] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction amide et Z' est une fonction carbamate.

[000235] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des

substituants de formule II dans laquelle G' est une fonction carbamate et Z' est une fonction carbamate.

[000236] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles le radical $-R_2$ est un radical benzyle.

[000237] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles le radical $-R_2$ est issu d'un alcool hydrophobe.

[000238] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est choisi parmi les alcools constitués d'une chaîne alkyle insaturée et/ou saturée, ramifiée ou non ramifiée, comprenant de 4 à 18 carbones.

[000239] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est choisi parmi les alcools constitués d'une chaîne alkyle insaturée et/ou saturée, ramifiée ou non ramifiée, comprenant de 6 à 18 carbones.

[000240] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est choisi parmi les alcools constitués d'une chaîne alkyle insaturée et/ou saturée, ramifiée ou non ramifiée, comprenant de 8 à 16 carbones.

[000241] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est l'octanol.

[000242] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est le 2-éthylbutanol.

[000243] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est choisi parmi l'alcool myristylique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool cétéarylique, l'alcool butylique, l'alcool oléylique.

[000244] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est choisi dans le groupe constitué par le cholestérol et ses dérivés.

[000245] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est le cholestérol.

[000246] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est choisi parmi les dérivés du menthol.

[000247] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est le menthol sous sa forme racémique.

[000248] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est l'isomère D du menthol.

[000249] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est l'isomère L du menthol.

5 [000250] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est choisi parmi les tocophérols.

[000251] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le tocophérol est l'alpha tocophérol.

10 [000252] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alpha tocophérol est le racémique de l'alpha tocophérol.

[000253] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le tocophérol est l'isomère D de l'alpha tocophérol.

[000254] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le tocophérol est l'isomère L de l'alpha tocophérol.

15 [000255] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool hydrophobe est choisi parmi les alcools porteurs de groupe aryle.

20 [000256] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'alcool porteur de groupe aryle est choisi dans le groupe constitué par l'alcool benzylique et l'alcool phénéthylque.

[000257] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II dans lesquelles le radical $-R_2$ est issu d'un acide hydrophobe.

25 [000258] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'acide hydrophobe est choisi parmi les acides gras.

30 [000259] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les acides gras sont choisis dans le groupe constitué par les acides constitués d'une chaîne alkyle insaturée ou saturée, ramifiée ou non ramifiée, comprenant de 6 à 30 carbones.

[000260] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les acides gras sont choisis dans le groupe constitué par les acides gras linéaires.

35 [000261] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les acides gras linéaires sont choisis dans le groupe constitué par l'acide caproïque, l'acide oenanthique, l'acide caprylique, l'acide caprique, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide

palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachidique, l'acide béhénique, l'acide tricosanoïque, l'acide lignocérique, l'acide heptacosanoïque, l'acide octacosanoïque et l'acide mélissique.

[000262] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les acides gras sont choisis dans le groupe constitué par les acides gras insaturés.

[000263] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les acides gras insaturés sont choisis dans le groupe constitué par l'acide myristoléique, l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide élaidique, l'acide linoléique, l'acide alpha-linoléique, l'acide arachidonique, l'acide eicosapentaénoïque, l'acide erucique et l'acide docosahexaénoïque.

[000264] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les acides gras sont choisis dans le groupe constitué par les acides de la bile et leurs dérivés.

Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les acides de la bile et leurs dérivés sont choisis dans le groupe constitué par l'acide cholique, l'acide déhydrocholique, l'acide désoxycholique et l'acide chénodésoxycholique.

[000265] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 0, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées.

[000266] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 0, et le radical $-[AA]-$ est un résidu d'acide aminé.

[000267] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 0, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées et le radical $-[AA]-$ est un résidu de la phénylalanine.

[000268] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 0, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther et le radical $-[AA]-$ est un résidu de la phénylalanine.

[000269] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 0, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction carbamate et le radical $-[AA]-$ est un résidu de la phénylalanine.

[000270] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 0, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther et le radical $-[AA]-$ est un résidu du tryptophane.

[000271] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 0, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther et le radical $-[AA]-$ est un résidu de la leucine.

[000272] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 0, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther et le radical $-[AA]-$ est un résidu de l'alpha-phénylglycine.

[000273] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 0, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther et le radical $-[AA]-$ est un résidu de la tyrosine.

[000274] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n et a sont égaux à 0.

[000275] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n et a sont égaux à 0 et le radical $-[AA]-$ est un résidu de phénylalanine directement lié au squelette par une fonction carbamate.

[000276] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées.

5

[000277] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées et le radical $-[Q]-$ est issu d'une diamine.

10

[000278] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées, le radical $-[Q]-$ est issu d'une diamine et le radical $-R_2$ est issu d'un acide gras linéaire.

15

[000279] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[Q]-$ est issu d'une diamine et le radical $-R_2$ est issu d'un acide gras linéaire.

20

[000280] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[Q]-$ est issu de l'éthylènediamine et le radical $-R_2$ est issu d'un acide gras linéaire.

25

[000281] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[Q]-$ est issu de l'éthylènediamine et le radical $-R_2$ est issu de l'acide dodécanoïque.

30

35

[000282] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des

substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[Q]-$ est issu d'une diamine et le radical $-R_2$ est issu d'un alcool hydrophobe.

5 [000283] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[Q]-$ est issu d'une diamine et le radical $-R_2$ est issu du cholestérol.

10 [000284] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[Q]-$ est issu de l'éthylènediamine et le radical $-R_2$ est issu du cholestérol.

15

[000285] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaines carbonées, le radical $-[Q]-$ est issu d'un aminoalcool et le radical $-R_2$ est issu d'un acide gras linéaire.

20

[000286] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[Q]-$ est issu d'un aminoalcool et le radical $-R_2$ est issu d'un acide gras linéaire.

25

[000287] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[Q]-$ est issu de l'éthanolamine et le radical $-R_2$ est issu d'un acide gras linéaire.

30

[000288] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[Q]-$ est issu de l'éthanolamine et le radical $-R_2$ est issu de l'acide dodécanoïque.

35

[000289] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées.

5

[000290] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées et le radical $-R_2$ est issu d'un acide gras linéaire.

10

[000291] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther et le radical $-R_2$ est issu d'un acide gras linéaire.

15

[000292] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[AA]-$ est un résidu de la lysine et le radical $-R_2$ est issu d'un acide gras linéaire.

20

[000293] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[AA]-$ est un résidu de la lysine et le radical $-R_2$ est issu de l'acide dodecanoïque.

25

[000294] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées et le radical $-R_2$ est issu d'un alcool hydrophobe.

30

[000295] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical $-R_1-$ et le substituant $-$

35

R'₁, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther et le radical -R₂ est issu d'un alcool hydrophobe.

[000296] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical -[AA]- est un résidu de la leucine et le radical -R₂ est issu d'un alcool hydrophobe.

[000297] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical -[AA]- est un résidu de la leucine et le radical -R₂ est issu du cholestérol.

[000298] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical -[AA]- est un résidu de l'acide aspartique et le radical -R₂ est issu du benzylalcool.

[000299] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical -[AA]- est un résidu de la glycine et le radical -R₂ est issu du decanol.

[000300] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical -[AA]- est un résidu de la phénylalanine et le radical -R₂ est issu du 3,7-diméthyl octanol.

[000301] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1 et a est égal à 0.

[000302] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1 et a est égal à 0 et R₂ est une chaîne carbonée.

[000303] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1 et a est égal à 0, le radical -[AA]- est un résidu de la phénylalanine directement lié au squelette par une fonction amide et R₂ est une chaîne carbonée.

[000304] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 1 et a est égal à 0, le radical -[AA]- est un résidu de la phénylalanine directement lié au squelette par une fonction amide et R₂ est issu du méthanol.

[000305] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 2, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaînes carbonées.

[000306] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 2, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther et le radical -[Q]- est issu d'une diamine couplée à un acide aminé.

[000307] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 2, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical -[Q]- est issu d'une diamine couplée à un acide aminé et le radical R₂ est issu d'un acide gras linéaire.

[000308] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 2, le radical -R₁- et le substituant -

R'₁, identiques sont des chaines carbonées, le radical -[Q]- est issu de l'éthylènediamine couplée à un acide aminé et le radical R₂ est issu d'un acide gras linéaire.

[000309] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 2, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical -[Q]- est issu de l'éthylènediamine couplée à une lysine et le radical R₂ est issu d'un acide gras linéaire.

[000310] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 2, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical -[Q]- est issu de l'éthylènediamine couplée à une lysine et le radical R₂ est issu de l'acide dodecanoïque.

[000311] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 2, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical -[Q]- est issu de l'éthylènediamine couplée à une lysine et le radical R₂ est issu de l'acide decanoïque.

[000312] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule I dans laquelle n est égal à 2, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaines carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical -[Q]- est issu de l'éthylènediamine couplée à une lysine et le radical R₂ est issu de l'acide octanoïque.

[000313] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 2, le radical -R₁- et le substituant -R'₁, identiques sont des chaines carbonées.

[000314] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des

substituants de formule II dans laquelle n est égal à 2, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther et le radical $-R_2$ est issu d'un alcool hydrophobe.

5 [000315] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 2, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther, le radical $-[AA]-$ est un résidu d'acide aspartique et le radical $-R_2$ est issu d'un alcool
10 hydrophobe.

[000316] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 2, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction éther, le
15 radical $-[AA]-$ est un résidu d'acide aspartique et le radical $-R_2$ est issu du dodecanol.

[000317] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 2, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction ester et le
20 radical $-R_2$ est issu d'un alcool hydrophobe.

[000318] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 2, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction ester, le
25 radical $-[AA]-$ est un résidu d'acide aspartique et le radical $-R_2$ est issu d'un alcool hydrophobe.

[000319] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formule II dans laquelle n est égal à 2, le radical $-R_1-$ et le substituant $-R'_1$, identiques sont des chaînes carbonées liés au squelette par une fonction ester, le
30 radical $-[AA]-$ est un résidu d'acide aspartique et le radical $-R_2$ est issu du dodecanol.

[000320] Dans un mode de réalisation, le composé anionique substitué à l'état isolé est porteur d'un substituant de formule générale I ou II ou V.

- [000321] Dans un mode de réalisation, le composé anionique substitué à l'état isolé est porteur de deux substituants de formule générale I ou II ou V.
- [000322] Dans un mode de réalisation, le composé anionique substitué à l'état isolé est porteur de trois substituants de formule générale I ou II ou V.
- 5 [000323] Dans un mode de réalisation, le composé anionique substitué à l'état isolé est porteur de quatre substituants de formule générale I ou II ou V.
- [000324] Dans un mode de réalisation, le composé anionique substitué à l'état isolé est porteur de cinq substituants de formule générale I ou II ou V.
- [000325] Dans un mode de réalisation, le composé anionique substitué à l'état isolé est
- 10 porteur de six substituants de formule générale I ou II ou V.
- [000326] Dans un mode de réalisation, le composé anionique substitué à l'état isolé est porteur d'un substituant de formule générale I ou II ou V par unité saccharidique.
- [000327] Dans un mode de réalisation, le composé anionique substitué à l'état isolé est porteur de deux substituants de formule générale I ou II ou V par unité saccharidique.
- 15 [000328] Dans un mode de réalisation, le composé anionique substitué à l'état isolé est porteur de trois substituants de formule générale I ou II ou V par unité saccharidique.
- [000329] Dans un mode de réalisation, le composé anionique substitué à l'état isolé est porteur de quatre substituants de formule générale I ou II ou V par unité saccharidique.
- 20 [000330] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'au moins une unité saccharidique est sous forme cyclique.
- [000331] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'au moins une unité saccharidique est sous forme réduite ouverte ou oxydée ouverte.
- 25 [000332] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'au moins une unité saccharidique est choisie dans le groupe des pentoses.
- [000333] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les pentoses sont choisis dans le groupe constitué de l'arabinose,
- 30 du ribulose, du xylulose, du lyxose, du ribose, du xylose, du désoxyribose, de l'arabitol, du xylitol et du ribitol.
- [000334] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'au moins une unité saccharidique est choisie dans le groupe des hexoses.
- 35 [000335] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les hexoses sont choisis dans le groupe constitué du mannose, du glucose, du fructose, du sorbose, du tagatose, du psicose, du galactose, de l'allose, de

l'altrose, du talose, de l'idose, du gulose, du fucose, du fuculose, du rhamnose, du mannitol, du xylitol, du sorbitol et du galactitol (dulcitol).

5 [000336] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'au moins une unité saccharidique est choisie dans le groupe des acides uroniques.

[000337] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les acides uroniques sont choisis dans le groupe constitué de l'acide glucuronique, de l'acide iduronique, de l'acide galacturonique, de l'acide gluconique, de l'acide mucique, de l'acide glucarique et de l'acide galactonique.

10 [000338] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'au moins une unité saccharidique est une N-acétylhexosamine.

[000339] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que la N-acétylhexosamine est choisie dans le groupe constitué de la N-acétylgalactosamine, de la N-acétylglucosamine et de la N-acétylmannosamine.

15 [000340] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret $u=1$ d'unités saccharidiques.

[000341] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'unité saccharidique, est choisie dans le groupe constitué des hexoses sous forme cyclique ou sous forme ouverte.

[000342] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'unité saccharidique, est choisie dans le groupe constitué du glucose, du mannose, du mannitol, du xylitol ou du sorbitol.

25 [000343] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'unité saccharidique, est choisie dans le groupe constitué du fructose et de l'arabinose.

[000344] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'unité saccharidique est la N-acétylglucosamine.

30 [000345] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'unité saccharidique est la N-acétylgalactosamine.

[000346] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que l'unité saccharidique, est choisie dans le groupe constitué des acides uroniques.

35 [000347] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques sont choisies dans le groupe constitué du glucose, du mannose, du mannitol, du xylitol ou du sorbitol.

[000348] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques sont choisies dans le groupe constitué du fructose et de l'arabinose.

5 [000349] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'au moins une des unités saccharidiques est la N-acétylglucosamine.

[000350] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'au moins une des unités saccharidiques est la N-acétylgalactosamine.

10 [000351] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret $2 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes.

[000352] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes, qui composent le squelette formé d'un nombre discret $2 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques, 15 sont choisies dans le groupe des pentoses sous forme cyclique et/ou sous forme ouverte.

[000353] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes, qui composent le squelette formé d'un nombre discret $2 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques, sont choisies dans le groupe des hexoses sous forme cyclique et/ou sous forme ouverte.

20 [000354] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes, qui composent le squelette formé d'un nombre discret $2 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques, sont choisies dans le groupe constitué des acides uroniques sous forme cyclique et/ou sous forme ouverte.

25 [000355] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes, qui composent le squelette formé d'un nombre discret $2 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques, sont choisies dans le groupe des hexoses et des pentoses.

30 [000356] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes, qui composent le squelette formé d'un nombre discret $2 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques, sont choisies dans le groupe des hexoses.

35 [000357] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes, qui composent le squelette formé d'un nombre discret $2 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques, sont des hexoses choisis dans le groupe constitué du glucose et du mannose.

[000358] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes.

5 [000359] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les deux unités saccharidiques sont identiques.

[000360] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les deux unités saccharidiques sont différentes.

10 [000361] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et/ou les pentoses et liées par une liaison glycosidique de type (1,1).

[000362] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et/ou les pentoses et liées par une liaison glycosidique de type (1,2).

15 [000363] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et/ou les pentoses et liées par une liaison glycosidique de type (1,3).

[000364] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et/ou les pentoses et liées par une liaison glycosidique de type (1,4).

20 [000365] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et/ou les pentoses et liées par une liaison glycosidique de type (1,6).

25 [000366] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'un squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes choisies parmi les hexoses liées par une liaison glycosidique de type (1,1).

30 [000367] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques différentes choisies parmi les hexoses et liées par une liaison glycosidique de type (1,1) est choisi dans le groupe constitué du tréhalose et du sucrose.

[000368] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'un squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes choisies parmi les hexoses liées par une liaison glycosidique de type (1,2).

35 [000369] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes choisies parmi les hexoses liées par une liaison glycosidique de type (1,2) est le kojibiose.

[000370] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'un squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes choisies parmi les hexoses liées par une liaison glycosidique de type (1,3).

5 [000371] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes choisies parmi les hexoses liées par une liaison glycosidique de type (1,3) est choisi dans le groupe constitué du nigeriose et du laminaribiose.

10 [000372] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'un squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes choisies parmi les hexoses liées par une liaison glycosidique de type (1,4).

[000373] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes choisies parmi les hexoses liées par une liaison glycosidique de type (1,4) est choisi dans le groupe constitué du maltose, du lactose et de la cellobiose.

20 [000374] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'un squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes choisies parmi les hexoses liées par une liaison glycosidique de type (1,6).

[000375] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes choisies parmi les hexoses liées par une liaison glycosidique de type (1,6) est choisi dans le groupe constitué de l'isomaltose, du mélibiose et de la gentiobiose.

25 [000376] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes choisies parmi les hexoses liées par une liaison glycosidique de type (1,6) est l'isomaltose.

[000377] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'un squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités saccharidiques dont l'une est sous forme cyclique et l'autre sous forme réduite ouverte.

35 [000378] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette formé d'un nombre discret $u=2$ d'unités

saccharidiques dont l'une est sous forme cyclique et l'autre sous forme réduite ouverte est choisi dans le groupe constitué du maltitol et de l'isomaltitol.

[000379] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret $3 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes.

[000380] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'au moins une des unités saccharidiques identiques ou différentes, qui composent le squelette formé d'un nombre discret $3 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques, est choisie dans le groupe constitué de motifs hexose et/ou pentose reliés par des liaisons glycosidiques identiques ou différentes.

[000381] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes, qui composent le squelette formé d'un nombre discret $3 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques, sont choisies parmi les hexoses et/ou les pentoses et liées par au moins une liaison glycosidique de type (1,2).

[000382] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes, qui composent le squelette formé d'un nombre discret $3 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques, sont choisies parmi les hexoses et/ou les pentoses et liées par au moins une liaison glycosidique de type (1,3).

[000383] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes, qui composent le squelette formé d'un nombre discret $3 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques, sont choisies parmi les hexoses et/ou les pentoses et liées par au moins une liaison glycosidique de type (1,4).

[000384] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes, qui composent le squelette formé d'un nombre discret $3 \leq u \leq 8$ d'unités saccharidiques, sont choisies parmi les hexoses et/ou les pentoses et liées par au moins une liaison glycosidique de type (1,6).

[000385] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret $u=3$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes.

[000386] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils comportent au moins une unité saccharidique choisie dans le

groupe constitué des hexoses sous forme cyclique et au moins une unité saccharidique choisie dans le groupe constitué des hexoses sous forme ouverte.

[000387] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les trois unités saccharidiques sont identiques.

5 [000388] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que deux des trois unités saccharidiques sont identiques.

[000389] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques sont choisies parmi les hexoses dont deux sont sous forme cyclique et une sous forme réduite ouverte et liées
10 par des liaisons glycosidique de type (1,4).

[000390] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques sont choisies parmi les hexoses dont deux sont sous forme cyclique et une sous forme réduite ouverte et liées par des liaisons glycosidique de type (1,6).

15 [000391] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et que l'hexose central est lié par une liaison glycosidique de type (1,2) et par une liaison glycosidique de type (1,4).

[000392] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont
20 caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et que l'hexose central est lié par une liaison glycosidique de type (1,3) et par une liaison glycosidique de type (1,4).

[000393] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies
25 parmi les hexoses et que l'hexose central est lié par une liaison glycosidique de type (1,2) et par une liaison glycosidique de type (1,6).

[000394] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies
30 parmi les hexoses et que l'hexose central est lié par une liaison glycosidique de type (1,2) et par une liaison glycosidique de type (1,3).

[000395] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et que l'hexose central est lié par une liaison glycosidique de type (1,4) et par une liaison glycosidique de type (1,6).

35 [000396] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette est l'erlose.

[000397] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les trois unités saccharidiques identiques ou différentes sont des motifs hexose choisis dans le groupe constitué par le mannose et le glucose.

5 [000398] Dans un mode de réalisation, le composé anionique selon l'invention, est caractérisé en ce que le squelette est le maltotriose.

[000399] Dans un mode de réalisation, le composé anionique selon l'invention, est caractérisé en ce que le squelette est l'isomaltotriose.

10 [000400] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret $u=4$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes.

[000401] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les quatre unités saccharidiques sont identiques.

15 [000402] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que trois des quatre unités saccharidiques sont identiques.

[000403] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les quatre unités saccharidiques sont des motifs hexose choisis dans le groupe constitué par le mannose et le glucose.

20 [000404] Dans un mode de réalisation, le composé anionique selon l'invention, est caractérisé en ce que le squelette est le maltotétraose.

[000405] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et qu'un hexose terminal est lié par une liaison glycosidique de type (1,2) et que les autres sont liés entre eux par une liaison glycosidique de type (1,6).

25 [000406] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et liées par une liaison glycosidique de type (1,6).

30 [000407] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret $u=5$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes.

[000408] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les cinq unités saccharidiques sont identiques.

35 [000409] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les cinq unités saccharidiques sont des motifs hexose choisis dans le groupe constitué par le mannose et le glucose.

[000410] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et liées par une liaison glycosidique de type (1,4).

5 [000411] Dans un mode de réalisation, le composé anionique selon l'invention, est caractérisé en ce que le squelette est le maltopentaose.

[000412] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret $u=6$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes.

10 [000413] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les six unités saccharidiques sont identiques.

[000414] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et liées par une liaison glycosidique de type (1,4).

15 [000415] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les six unités saccharidiques identiques ou différentes sont des motifs hexose choisis dans le groupe constitué par le mannose et le glucose.

[000416] Dans un mode de réalisation, le composé anionique selon l'invention, est caractérisé en ce que le squelette est le maltohexaose.

20

[000417] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret $u=7$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes.

25 [000418] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les sept unités saccharidiques sont identiques.

[000419] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies parmi les hexoses et liées par une liaison glycosidique de type (1,4).

30 [000420] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les sept unités saccharidiques sont des motifs hexose choisis dans le groupe constitué par le mannose et le glucose.

[000421] Dans un mode de réalisation, le composé anionique selon l'invention, est caractérisé en ce que le squelette est le maltoheptaose.

35 [000422] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret $u=8$ d'unités saccharidiques identiques ou différentes.

[000423] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les huit unités saccharidiques sont identiques.

[000424] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les unités saccharidiques identiques ou différentes sont choisies
5 parmi les hexoses et liées par une liaison glycosidique de type (1,4).

[000425] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce que les huit unités saccharidiques sont des motifs hexose choisis dans le groupe constitué par le mannose et le glucose.

[000426] Dans un mode de réalisation, le composé anionique selon l'invention, est
10 caractérisé en ce que le squelette est le maltooctaose.

[000427] Dans un mode de réalisation, le composé anionique comportant un nombre discret de motifs saccharidiques est un composé naturel.

[000428] Dans un mode de réalisation, le composé anionique comportant un nombre
15 discret de motifs saccharidiques est un composé synthétique.

[000429] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par dégradation enzymatique d'un polysaccharide suivie d'une purification.

[000430] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont
20 caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par dégradation chimique d'un polysaccharide suivie d'une purification.

[000431] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par voie chimique, par couplage covalent de précurseurs de plus bas poids moléculaire.

[000432] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont
25 caractérisés en ce que le squelette est le sophorose.

[000433] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est le saccharose.

[000434] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont
30 caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est le lactulose.

[000435] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est
35 le maltulose.

[000436] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est le leucrose.

[000437] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est la N-acétyllactosamine.

5 [000438] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est la N-acétyllallolactosamine.

[000439] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est le rutinose.

10 [000440] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est le isomaltulose.

[000441] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est
15 le fucosyllactose.

[000442] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est le gentianose.

[000443] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est
20 le raffinose.

[000444] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est le mélézitose.

25 [000445] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est le panose.

[000446] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est
30 le kestose.

[000447] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques selon l'invention, sont caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les composés anioniques dont le squelette est le stachyose.

35 [000448] La nomenclature utilisée ci-après et dans la section exemples est une nomenclature simplifiée qui renvoie au précurseur des composés fonctionnalisés.

[000449] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine pour lequel $i = 1,0$ et $j = 0,65$.

5 [000450] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine pour lequel $i = 0,65$ et $j = 1,0$.

[000451] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine pour lequel $i = 0,35$ et $j = 0,65$.

10 [000452] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le L-tryptophane pour lequel $i = 0,65$ et $j = 1,0$.

[000453] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle
15 pour lequel $i = 1,56$ et $j = 0,09$.

[000454] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le N-méthylcarboxylate de sodium mannitol carbamate modifié par la L-phénylalanine pour lequel $i = 0,8$ et $j = 3,5$.

20 [000455] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le N-phénylalaninate de sodium mannitol hexacarbamate pour lequel $i = 0,0$ et $j = 6,0$.

[000456] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine pour lequel $i = 1,25$ et $j = 0,4$.

25 [000457] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine pour lequel $i = 0,8$ et $j = 0,65$.

[000458] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine pour lequel
30 $i = 2,65$ et $j = 0,65$.

[000459] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltopentaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine pour lequel $i = 1,0$ et $j = 0,75$.

35 [000460] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltooctaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine pour lequel $i = 1,0$ et $j = 0,65$.

[000461] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle pour lequel $i = 1,76$ et $j = 0,08$.

5 [000462] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle pour lequel $i = 1,33$ et $j = 0,29$.

[000463] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle pour lequel $i = 3,01$ et $j = 0,29$.

10 [000464] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltopentaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle pour lequel $i = 1,61$ et $j = 0,14$.

[000465] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltooctaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle
15 pour lequel $i = 1,11$ et $j = 0,09$.

[000466] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par l'aspartate de β -benzyle pour lequel $i = 1,15$ et $j = 0,53$.

20 [000467] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par l'aspartate de dilauryle pour lequel $i = 2,37$ et $j = 0,36$.

[000468] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le 2-[(2-dodécanoylamino-6-
25 dodécanoylamino)hexanoylamino]éthanamine pour lequel $i = 2,52$ et $j = 0,21$.

[000469] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le N-(2-aminoéthyl)dodécanamide pour lequel $i = 1,37$ et $j = 0,27$.

[000470] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le
30 maltotriosesuccinate de sodium fonctionnalisé par l'aspartate de dilauryle pour lequel $i = 2,36$ et $j = 0,41$.

[000471] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le glycinate de décanoyle pour lequel $i = 1,43$ et $j = 0,21$.

35 [000472] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-leucine pour lequel $i = 1,06$ et $j = 0,58$.

[000473] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le 2-aminoéthylcarbamate de cholestéryle pour lequel $i = 2,45$ et $j = 0,28$.

5 [000474] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par l' α -phénylglycine pour lequel $i = 1,12$ et $j = 0,52$.

[000475] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le 2-[(2-octanoylamino-6-octanoylamino)hexanoylamino]éthanamine pour lequel $i = 1,36$ et $j = 0,28$.

10 [000476] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-tyrosine pour lequel $i = 0,83$ et $j = 0,81$.

[000477] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le 2-aminoéthyl dodécanoate
15 pour lequel $i = 1,37$ et $j = 0,27$.

[000478] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la phénylalaninate de 3,7-diméthyl-octanoyle pour lequel $i = 1,25$ et $j = 0,39$.

[000479] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le
20 tétrasaccharide de hyaluronate de sodium fonctionnalisé par la phénylalaninate de méthyle pour lequel $i = 0,28$ et $j = 0,22$.

[000480] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le 2-[(2-décanoylamino-6-décanoylamino)hexanoylamino]éthanamine pour lequel $i = 1,43$ et $j = 0,21$.

25 [000481] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la ϵ -N-dodécanoyl-L-lysine pour lequel $i = 1,27$ et $j = 0,37$.

[000482] Dans un mode de réalisation, un composé anionique selon l'invention est le N-phénylalaninate de sodium mannitol 2,3,4,5-tétracarbamate pour lequel $i = 0$ et $j = 4$.

30

[000483] L'invention concerne également les procédés de fabrication de composés anioniques substitués, à l'état isolé ou en mélange, choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II.

35

[000484] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II sont

caractérisés en ce qu'ils peuvent être obtenus par greffage statistique des substituants sur le squelette saccharidique.

[000485] Dans un mode de réalisation, les composés anioniques substitués choisis parmi les composés anioniques substitués par des substituants de formules I ou II sont caractérisés en ce qu'ils peuvent être obtenus par greffage des substituants à des positions précises sur les unités saccharidiques par un procédé mettant en œuvre des étapes de protection/déprotection des groupements alcool ou acide carboxylique naturellement portés par le squelette. Cette stratégie conduit à un greffage sélectif, notamment régiosélectif, des substituants sur le squelette. Les groupements protecteurs incluent sans limitation ceux décrits dans l'ouvrage (Wuts, PGM et al., Greene's Protective Groups in Organic Synthesis 2007).

[000486] Le squelette saccharidique peut être obtenu par dégradation d'un polysaccharide de haut poids moléculaire. Les voies de dégradation incluent sans limitation la dégradation chimique et/ou la dégradation enzymatique.

[000487] Le squelette saccharidique peut également être obtenu par formation de liaisons glycosidiques entre des molécules monosacchariques ou oligosaccharidiques en utilisant une stratégie de couplage chimique ou enzymatique. Les stratégies de couplage comptent celles décrites dans la publication (Smooth, JT et al., Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry 2009, 62, 162-236) et dans l'ouvrage (Lindhorst, TK, Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry 2007, 157-209). Les réactions de couplage peuvent être effectuées en solution ou sur support solide. Les molécules saccharidiques avant couplage peuvent porter des substituants d'intérêt et/ou être fonctionnalisées une fois couplées entre elles de façon statistique ou régiosélective.

[000488] Ainsi, à titre d'exemples, les composés selon l'invention peuvent être obtenus selon l'un des procédés suivants :

- le greffage statistique des substituants sur un squelette saccharidique
- une ou plusieurs étapes de glycosylation entre des molécules monosaccharidiques ou oligosaccharidiques portant des substituants
- une ou plusieurs étapes de glycosylation entre une ou des molécules monosaccharidiques ou oligosaccharidiques portant des substituants et une ou des molécules monosaccharidiques ou oligosaccharidiques
- une ou plusieurs étapes d'introduction de groupements protecteurs sur des alcools ou acides naturellement portés par le squelette saccharidique suivie d'une ou plusieurs réactions de greffage des substituants et enfin une étape d'élimination des groupements protecteurs
- une ou plusieurs étapes de glycosylation entre une ou des molécules monosaccharidiques ou oligosaccharidiques portant des groupements protecteurs sur

des alcools ou acides naturellement portés par le squelette saccharidique, une ou des étapes de greffage de substituants sur le squelette obtenu puis une étape d'élimination des groupements protecteurs

- 5 ▪ une ou plusieurs étapes de glycosylation entre une ou des molécules mono-saccharidiques ou oligosaccharidiques portant des groupements protecteurs sur des alcools ou acides naturellement portés par le squelette saccharidique, et une ou des molécules mono-saccharidiques ou oligosaccharidiques, une ou des étapes de greffage de substituants puis une étape d'élimination des groupements protecteurs.

10 [000489] Les composés selon l'invention, isolés ou en mélange, peuvent être séparés et/ou purifiés de différentes manières après leur obtention, notamment par les procédés ci-dessus décrits.

[000490] On peut en particulier citer les méthodes chromatographiques, notamment dites « préparatives » ou « préparatrices » comme :

- 15 ▪ les chromatographies éclairs ou « flash chromatography », notamment sur silice, et
- Les chromatographies du type HPLC (high performance liquid chromatography) (Chromatographie liquide haute performance), en particulier RP-HPLH ou « reverse phase HPLC » (Chromatographie liquide haute performance en phase
- 20 inversée).

[000491] Des méthodes de précipitation sélective peuvent également être utilisées.

[000492] L'invention concerne également l'utilisation des composés anioniques selon l'invention pour la préparation de compositions pharmaceutiques.

25 [000493] L'invention concerne également une composition pharmaceutique comprenant l'un des composés anioniques selon l'invention tel que décrit précédemment et au moins un principe actif.

[000494] L'invention concerne également une composition pharmaceutique caractérisée en ce que le principe actif est choisi dans le groupe constitué par les protéines, les glycoprotéines, les peptides et les molécules thérapeutiques non-peptidiques.

30

[000495] On entend par principe actif un produit sous forme d'entité chimique unique et/ou sous forme d'une combinaison ayant une activité physiologique. Ledit principe actif peut être exogène c'est-à-dire qu'il est apporté par la composition selon l'invention. Il peut également être endogène, par exemple les facteurs de croissance qui vont être

35 sécrétés dans une plaie pendant la première phase de cicatrisation et qui pourront être retenus sur ladite plaie par la composition selon l'invention.

[000496] Selon les pathologies visées elle est destinée à un traitement local et/ou systémique.

[000497] Dans le cas des libérations locale et systémique, les modes d'administration envisagés sont par voie intraveineuse, sous-cutanée, intradermique, transdermique, intramusculaire, orale, nasale, vaginale, oculaire, buccale, pulmonaire etc.

5 [000498] Les compositions pharmaceutiques selon l'invention sont soit sous forme liquide, en solution aqueuse, soit sous forme de poudre, d'implant ou de film. Elles comportent en outre les excipients pharmaceutiques classiques bien connus de l'homme de l'art.

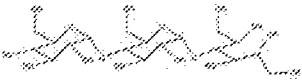
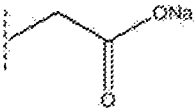
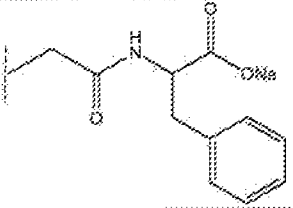
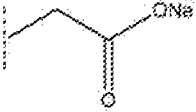
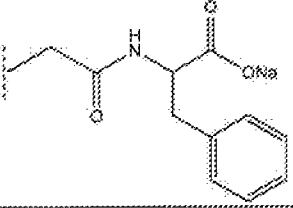
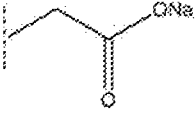
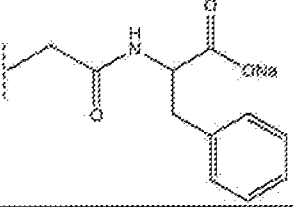
10 [000499] En fonction des pathologies et des modes d'administration les compositions pharmaceutiques pourront avantageusement comporter, en outre, des excipients permettant de les formuler sous forme de gel, d'éponge, de solution injectable, de solution buvable, de lyoc etc.

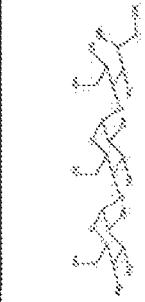
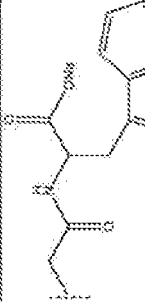
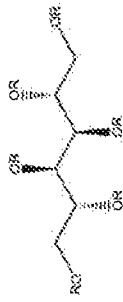
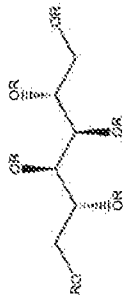
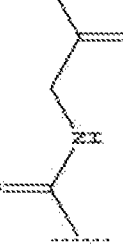
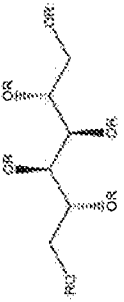
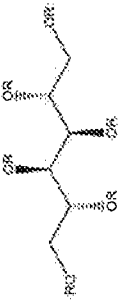
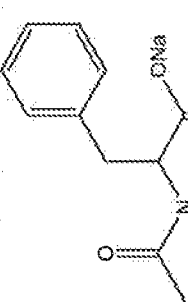
[000500] L'invention concerne également une composition pharmaceutique, caractérisée en ce qu'elle est administrable sous forme de stent, de film ou « coating » de biomatériaux implantables, d'implant.

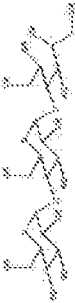
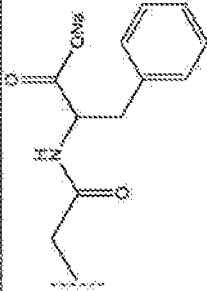
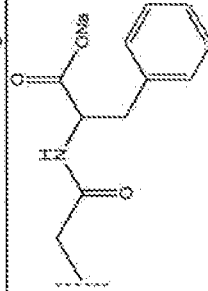
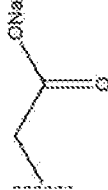
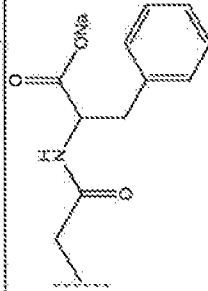
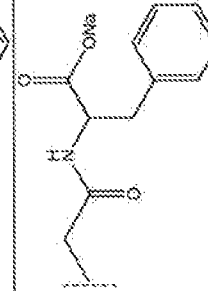
Exemples

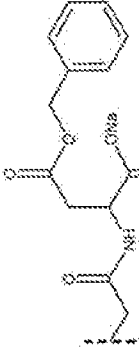
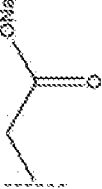
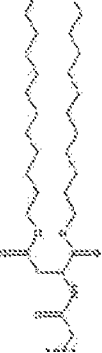
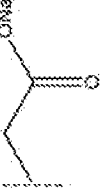
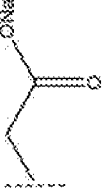
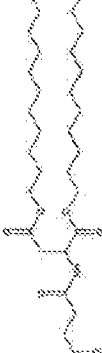
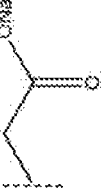
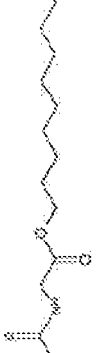
A. Préparation des composés et des contre-exemples

[000501] Les structures des composés selon l'invention sont présentées dans le Tableau 1. Les structures des contre-exemples sont
5 présentées dans le Tableau 2.

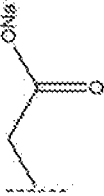
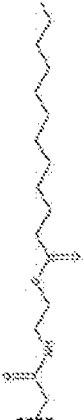
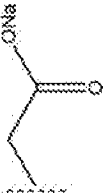
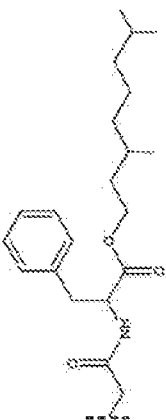
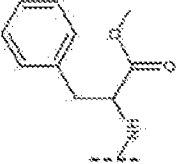
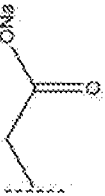
Composés	i	j	Enchaînement saccharidique	Substituant $-R'_1$	Substituant $-R_1-[[Q]-[R_2]_n]_m$
Composés 1 à 6 : $R = H, R'_1, R_1-[[Q]-[R_2]_n]_m$					
1	1,0	0,65			
2	0,65	1,0			
3	0,35	0,65			

4	0,65	1,0				
5	1,56	0,09				
6	0,8	3,5				
Composé 7 : R = R ₁ -[[Q]-[R ₂] _n] _m						
7	0	6			/	

Composés 8 à 30 : R = H, R', R ₁ -[[Q]-[R ₂]] _n] _m					
8	1,25	0,4			
9	0,8	0,65			
10	2,65	0,65			
11	1,0	0,75			

18	1,15	0,53			
19	2,37	0,36			
20	2,52	0,21			
21	1,37	0,27			
22	2,36	0,41			
23	1,43	0,21			

24	1,06	0,58				
25	2,45	0,28				
26	1,12	0,52				
27	1,36	0,28				
28	0,83	0,81				

29	1,37	0,27			
30	1,25	0,39			
Composé 31 : R = ONa, [Q]-[R ₂] _n					
31	0,28	0,22		/	
Composés 32 à 33 : R = H, R', R ₁ -[[Q]-[R ₂] _n] _m					
32	1,43	0,21			

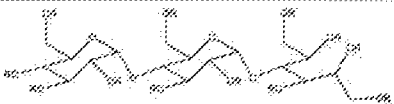
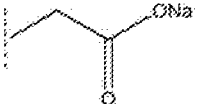
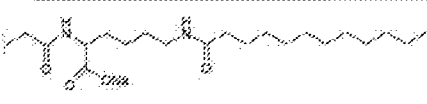
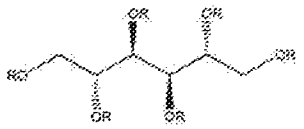
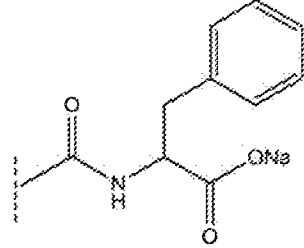
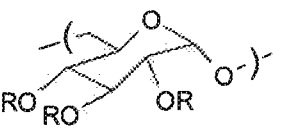
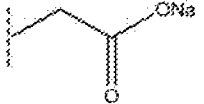
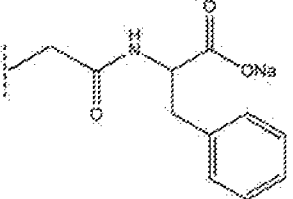
33	1,27	0,37			
Composé 34 : R = H, R ₁ -[[Q]-[R ₂] _n] _m					
34	0	4		/	 aux positions 2, 3, 4 et 5

Tableau 1

Contre-exemples	i	j	Enchaînement saccharidique	Masse molaire moyenne en poids (kg/mol)	Substituant - R ₁	Substituant - R ₁ -[[AA]-[R ₂] _n]
Contre-exemples A1, A2, B1 et B2 : R = H, R ₁ , R ₁ -[[Q]-[R ₂] _n] _m						
A1	1,0	0,65		1		

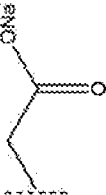
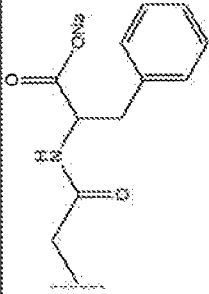
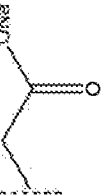
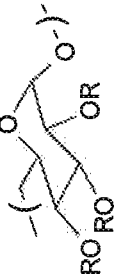
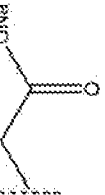
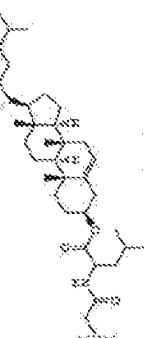
A2	0,98	0,66		5		
B1	1,64	0,05		1		
B2	1,60	0,04		5		

Tableau 2

Composé 1 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine

[000502] A 8 g (143 mmol de fonctions hydroxyles) de maltotriose (CarboSynth) dissous dans de l'eau à 65°C est ajouté 0,6 g (16 mmol) de borohydrure de sodium. Après 30 min d'agitation, 28 g (238 mmol) de chloroacétate de sodium sont ajoutés. A cette solution sont ensuite ajoutés goutte à goutte 24 mL de NaOH 10N (240 mmol) puis le mélange est chauffé à 65°C pendant 90 minutes. 16,6 g (143 mmol) de chloroacétate de sodium sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel ainsi que 14 mL de NaOH 10 N (140 mmol) au goutte à goutte. Après 1h de chauffage, le mélange est dilué avec de l'eau, neutralisé avec de l'acide acétique puis purifié par ultrafiltration sur membrane PES de 1 kDa contre de l'eau. La concentration en composé de la solution finale est déterminée par extrait sec, puis un dosage acide/base dans un mélange eau/acétone 50/50 (V/V) est effectué pour déterminer le degré de substitution en méthylcarboxylate.

[000503] D'après l'extrait sec : [composé] = 32,9 mg/g

[000504] D'après le dosage acide/base, le degré de substitution en méthylcarboxylate est de 1,65 par unité glucosidique.

[000505] La solution de maltotrioseméthylcarboxylate de sodium est acidifiée sur une résine Purolite (anionique) pour obtenir l'acide maltotrioseméthylcarboxylique qui est ensuite lyophilisé pendant 18 heures.

[000506] 10 g d'acide maltotrioseméthylcarboxylique (63 mmol de fonctions acide méthylcarboxylique) sont solubilisés dans le DMF puis refroidis à 0°C. Un mélange de phénylalaninate d'éthyle, sel d'hydrochlorure (5,7 g ; 25 mmol) dans du DMF est préparé. 2,5 g de triéthylamine (25 mmol) sont ajoutés à ce mélange. Une solution de NMM (6,3 g ; 63 mmol) et de EtOCOCl (6,8 g, 63 mmol) est ensuite ajoutée au mélange à 0°C. La solution de phénylalaninate d'éthyle est ensuite ajoutée et le mélange agité à 10°C. Une solution aqueuse d'imidazole (340 g/L) est ajoutée puis le mélange chauffé à 30°C. Le milieu est dilué avec de l'eau puis la solution obtenue est purifiée par ultrafiltration sur membrane PES de 1 kDa contre NaOH 0,1N, NaCl 0,9% et de l'eau. La concentration en composé de la solution finale est déterminée par extrait sec. Un échantillon de solution est lyophilisé et analysé par RMN 1H dans D2O pour déterminer le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalanine.

[000507] D'après l'extrait sec : [Composé 1] = 28,7 mg/g

[000508] D'après la RMN 1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalanine par unité glucosidique est de 0,65.

[000509] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,0.

Composé 2 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine

[000510] Par un procédé similaire à celui utilisé pour la préparation du Composé 1, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la phénylalanine est obtenu.

5 [000511] D'après l'extrait sec : [Composé 2] = 29,4 mg/g

[000512] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalanine par unité glucosidique est de 1,0.

[000513] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 0,65.

10

Composé 3 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine

[000514] A 8 g (143 mmol de fonctions hydroxyles) de maltotriose (CarboSynth) dissouts dans de l'eau à 65°C est ajouté 0,6 g (16 mmol) de borohydrure de sodium.

15 Après 30 min d'agitation, 15 g (131 mmol) de chloroacétate de sodium sont ajoutés. A cette solution sont ensuite ajoutés goutte à goutte 24 mL de NaOH 10 N (240 mmol). Après chauffage à 65°C pendant 90 min, le mélange est dilué avec de l'eau, neutralisé par ajout d'acide acétique puis purifié par ultrafiltration sur membrane PES de 1 kDa contre de l'eau. La concentration en composé de la solution finale est déterminée par
20 extrait sec, puis un dosage acide/base dans un mélange eau/acétone 50/50 (V/V) est effectué pour déterminer le degré de substitution en méthylcarboxylate.

[000515] D'après l'extrait sec : [composé] = 20,1 mg/g

[000516] D'après le dosage acide/base, le degré de substitution en méthylcarboxylate est de 1,0 par unité glucosidique.

25 [000517] La solution de maltotrioseméthylcarboxylate de sodium est acidifiée sur une résine Purolite (anionique) pour obtenir l'acide maltotrioseméthylcarboxylique qui est ensuite lyophilisé pendant 18 heures.

[000518] Par un procédé similaire à celui utilisé pour la préparation du Composé 1, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la phénylalanine est obtenu.

30 [000519] D'après l'extrait sec : [Composé 3] = 11,1 mg/g

[000520] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalanine par unité glucosidique est de 0,65.

[000521] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 0,35.

35

Composé 4 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le L-tryptophane

[000522] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du composé 1, 10 g d'acide maltotrioseméthylcarboxylique de degré de substitution en acide méthylcarboxylique de 1,65 par unité glucosidique sont obtenus puis lyophilisés.

[000523] 10 g d'acide maltotrioseméthylcarboxylique (63 mmol de fonctions acide méthylcarboxylique) sont solubilisés dans le DMF puis refroidis à 0°C. Une solution de NMM (7,0 g ; 69 mmol) et de EtOCOCl (7,5 g ; 69 mmol) est ensuite ajoutée. 11,5 g de L-tryptophane (Ajinomoto) (57 mmol) sont alors ajoutés et le mélange agité à 10°C. Une solution aqueuse d'imidazole (340 g/L) est ajoutée et le mélange est ensuite chauffé à 30°C. Le mélange est dilué avec de l'eau et la solution obtenue est purifiée par ultrafiltration sur membrane PES de 1 kDa contre NaCl 0,9%, NaOH 0,01 N, et de l'eau. La concentration en composé de la solution finale est déterminée par extrait sec. Un échantillon de solution est lyophilisé et analysé par RMN ¹H dans D₂O pour déterminer le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le tryptophane.

[000524] D'après l'extrait sec : [Composé 4] = 32,9 mg/g

[000525] D'après la RMN ¹H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le tryptophane par unité glucosidique est de 1,0.

[000526] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 0,65.

Composé 5 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle

[000527] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 1, 10 g d'acide maltotrioseméthylcarboxylique de degré de substitution en méthylcarboxylate de 1,65 par unité glucosidique sont obtenus puis lyophilisés.

[000528] Le leucinate de cholestéryle, sel d'acide paratoluènesulfonique est préparé à partir de cholestérol et de leucine selon le procédé décrit dans le brevet US 4,826,818 (Kenji M., et al.).

[000529] 10 g d'acide maltotrioseméthylcarboxylique (63 mmol de fonctions acide méthylcarboxylique) sont solubilisés dans le DMF puis refroidis à 0°C. Un mélange de leucinate de cholestéryle, sel d'acide paratoluènesulfonique (2,3 g ; 3 mmol) dans du DMF est préparé. 0,4 g de triéthylamine (3 mmol) sont ajoutés au mélange. Une fois le mélange à 0°C, une solution de NMM (1,9 g ; 19 mmol) et de EtOCOCl (2,1 g ; 19 mmol) est ajoutée. Après 10 minutes, la solution de leucinate de cholestéryle est ajoutée et le mélange est agité à 10°C. Le mélange est ensuite chauffé à 50°C. Une solution aqueuse d'imidazole (340 g/L) est ajoutée et le milieu est dilué avec de l'eau. La solution ainsi obtenue est purifiée par ultrafiltration sur membrane PES de 1 kDa contre NaOH 0,01N,

NaCl 0,9% et de l'eau. La concentration en composé de la solution finale est déterminée par extrait sec. Un échantillon de solution est lyophilisé et analysé par RMN ^1H dans D_2O pour déterminer le degré de substitution en méthylcarboxylates greffés par le leucinate de cholestéryle.

5 [000530] D'après l'extrait sec : [Composé 5] = 10,1 mg/g

[000531] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates greffés par le leucinate de cholestéryle par unité glucosidique est de 0,09.

[000532] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,56.

10

Composé 6 : N-méthylcarboxylate de sodium mannitol carbamate modifié par la L-phénylalanine

[000533] 8 g (131 mmol de fonctions hydroxyles) de mannitol (Fluka) sont solubilisés dans du DMF à 80°C. Après 30 minutes d'agitation du DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, 2,0 g ; 18 mmol) et 9 mL de toluène sont ajoutés au mélange qui est porté à 120°C sous agitation et distillé hétéroazéotropiquement. Après retour de la température du mélange réactionnel à 80°C, 34 g (263 mmol) d'éthyle isocyanatoacétate sont progressivement introduits. Après 1,5 h de réaction, le milieu est précipité dans un excès d'eau. Le solide est filtré et saponifié dans un mélange MeOH/THF auquel sont ajoutés 265 mL de NaOH 1 N à température ambiante. La solution est agitée une nuit à température ambiante puis concentrée à l'évaporateur rotatif. Le résidu aqueux est acidifié sur une résine Purolite (anionique) pour obtenir le mannitol acide N-méthylcarboxylique. La concentration en composé de la solution finale est déterminée par extrait sec, puis un dosage acide/base dans un mélange eau/acétone 50/50 (V/V) est effectué pour déterminer le degré de substitution en méthylcarboxylate.

25

[000534] D'après l'extrait sec : [composé] = 27,4 mg/g

[000535] D'après le dosage acide/base, le degré de substitution en méthylcarboxylate par molécule de mannitol est de 4,3.

30

[000536] La solution de mannitol acide N-méthylcarboxylique est ensuite lyophilisée pendant 18 heures.

35

[000537] 10 g de mannitol acide N-méthylcarboxylique (70 mmol de fonctions acide méthylcarboxylique) sont solubilisés dans le DMF (14 g/L) puis refroidis à 0°C. Un mélange de phénylalaninate d'éthyle, sel d'hydrochlorure (16 g ; 70 mmol) dans du DMF est préparé (100 g/L). 7,1 g de triéthylamine (70 mmol) sont ajoutés à ce mélange. Une fois le mélange à 0°C, une solution de NMM (7,8 g ; 77 mmol) et de EtOCOCI (8,3 g ; 77 mmol) est ajoutée. Après 10 minutes, la solution de phénylalaninate d'éthyle est ajoutée et le mélange est agité à 10°C. Une solution aqueuse d'imidazole (340 g/L) est ajoutée. La solution est alors chauffée jusqu'à 30°C puis diluée par ajout d'eau. La

solution obtenue est purifiée par ultrafiltration sur membrane PES de 1 kDa contre NaOH 0,1N, NaCl 0,9% et de l'eau. La concentration en composé de la solution finale est déterminée par extrait sec. Un échantillon de solution est lyophilisé et analysé par RMN ^1H dans D_2O pour déterminer le degré de substitution en N-méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalanine.

[000538] D'après l'extrait sec : [Composé 6] = 7,4 mg/g

[000539] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en N-méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalanine par molécule de mannitol est de 0,35.

[000540] Le degré de substitution en N-méthylcarboxylates de sodium par molécule de mannitol est de 3,95.

Composé 7 : N-phénylalaninate de sodium mannitol hexacarbamate

[000541] L'isocyanate de L-phénylalaninate d'éthyle est obtenu selon le procédé décrit dans la publication (Tsai, J.H. et al. Organic Syntheses 2004, 10, 544-545) à partir du chlorhydrate de L-phénylalanine d'éthyle (Bachem) et du triphosgène (Sigma).

[000542] 0,91 g (5 mmol) de mannitol (Fluka) sont dissous dans le toluène puis 8,2 g (37 mmol) d'isocyanate de L-phénylalaninate d'éthyle et 1 g (12,2 mmol) de diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 90°C pendant une nuit. Après concentration sous vide, le milieu est dilué dans le dichlorométhane puis lavé avec HCl 1 N. La phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane puis les phases organiques rassemblées, séchées et concentrées sous vide. Le N-phénylalaninate d'éthyle mannitol hexacarbamate est isolé par chromatographie flash (cyclohexane/acétate d'éthyle).

[000543] Rendement : 4,34 g (58%)

[000544] RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, ppm) : 0,75-1,25 (6H) ; 2,75-3,15 (12H) ; 3,7-4,4 (22H) ; 4,8-5,2 (4H) ; 7,1-7,35 (30H) ; 7,4-7,85 (6H).

[000545] MS (ESI): 1497,7 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) ; ($[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé: 1498,7).

[000546] A 10,7 g (7,14 mmol) de N-phénylalaninate d'éthyle mannitol hexacarbamate dissous dans un mélange tétrahydrofurane (THF)/éthanol/eau sont ajoutés 22,1 mL de NaOH 2 N et le mélange est agité à température ambiante pendant 3h. Après évaporation sous vide du THF et de l'éthanol, la phase aqueuse résiduelle est lavée avec du dichlorométhane, concentrée sous vide et acidifiée avec du HCl 2 N. La suspension est refroidie à 0°C, filtrée puis le solide blanc d'acide N-phénylalanine mannitol hexacarbamate obtenu est lavé abondamment avec de l'eau puis est séché sous vide.

[000547] Rendement : 9,24 g (97%)

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, TFA- d_1 , ppm) : 2,6-3,25 (12H) ; 3,8-4,3 (10H) ; 4,75-5,0 (4H) ; 7,0-7,75 (36H).

MS (ESI): 1329,6 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) ; ($[\text{M}+\text{H}]^+$ calculé: 1330,4).

[000548] L'acide N-phénylalanine mannitol hexacarbamate est dissous dans l'eau (50 g/L) et neutralisé par ajout progressif de soude 10N pour donner une solution aqueuse de N-phénylalaninate de sodium mannitol hexacarbamate qui est ensuite lyophilisée.

RMN ^1H (D_2O , ppm) : 2,6-3,25 (12H) ; 3,8-4,3 (10H) ; 4,75-5,0 (4H) ; 6,9-7,5 (30H).

- 5 LC/MS ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_2\text{H}$ (10 mM), ELSD, ESI en mode négatif): 1328,4 ([M-1]) ; ([M-1] calculé: 1328,3). Ce spectre de masse est présenté en Figure 1.

Composé 8 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine

- 10 [000549] Par un procédé similaire à celui utilisé pour la préparation du Composé 1, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la phénylalanine est obtenu.

[000550] D'après l'extrait sec : [Composé 8] = 10,9 mg/g

[000551] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalanine par unité glucosidique est de 0,40.

- 15 [000552] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,25.

Composé 9 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine

- 20 [000553] A 8 g (143 mmol de fonctions hydroxyles) de maltotriose (CarboSynth) dissouts dans de l'eau à 65°C est ajouté 0,6 g (16 mmol) de borohydrure de sodium. Après 30 min d'agitation, 28 g (237 mmol) de chloroacétate de sodium sont ajoutés. A cette solution sont ensuite ajoutés goutte à goutte 24 mL de NaOH 10 N (240 mmol). Après chauffage à 65°C pendant 90 min, le mélange est dilué avec de l'eau, neutralisé
25 par ajout d'acide acétique puis purifié par ultrafiltration sur membrane PES de 1 kDa contre de l'eau. La concentration en composé de la solution finale est déterminée par extrait sec, puis un dosage acide/base dans un mélange eau/acétone 50/50 (V/V) est effectué pour déterminer le degré de substitution en méthylcarboxylate.

[000554] D'après l'extrait sec : [composé] = 14,5 mg/g

- 30 [000555] D'après le dosage acide/base, le degré de substitution en méthylcarboxylate est de 1,45 par unité glucosidique.

[000556] La solution de maltotrioseméthylcarboxylate de sodium est acidifiée sur une résine Purolite (anionique) pour obtenir l'acide maltotrioseméthylcarboxylique qui est ensuite lyophilisé pendant 18 heures.

- 35 [000557] Par un procédé similaire à celui utilisé pour la préparation du Composé 1, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la phénylalanine est obtenu.

[000558] D'après l'extrait sec : [Composé 9] = 10,8 mg/g

[000559] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalanine par unité glucosidique est de 0,65.

[000560] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 0,8.

5

Composé 10 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine

[000561] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du composé 1, 8 g de maltotrioseméthylcarboxylate de sodium caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,76 sont synthétisés et lyophilisés.

[000562] 8 g (58 mmol de fonctions hydroxyles) du lyophilisat et 15 g (129 mmol) de chloroacétate de sodium sont dissouts dans l'eau à 65°C. A cette solution sont ajoutés goutte à goutte 13 mL de NaOH 10 N (130 mmol) puis le mélange est chauffé à 65°C pendant 90 minutes. 9 g (78 mmol) de chloroacétate de sodium sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel ainsi que 8 mL de NaOH 10N (80 mmol) au goutte à goutte. Après 1h de chauffage, le mélange est dilué avec de l'eau, neutralisé par l'acide acétique puis purifié par ultrafiltration sur membrane PES de 1 kDa contre de l'eau. La concentration en composé de la solution finale est déterminée par extrait sec, puis un dosage acide/base dans un mélange eau/acétone 50 / 50 (V/V) est effectué pour déterminer le degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium.

[000563] D'après l'extrait sec : [composé] = 11,7 mg/g

[000564] D'après le dosage acide/base, le degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium est de 3,30.

[000565] La solution de maltotrioseméthylcarboxylate de sodium est acidifiée sur une résine Purolite (anionique) pour obtenir l'acide maltotrioseméthylcarboxylique qui est ensuite lyophilisé pendant 18 heures.

[000566] Par un procédé similaire à celui utilisé pour la préparation du Composé 1, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la phénylalanine est obtenu.

[000567] D'après l'extrait sec : [Composé 10] = 14,9 mg/g

[000568] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalanine par unité glucosidique est de 0,65.

[000569] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 2,65.

35 **Composé 11 : Maltopentaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine**

[000570] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 1 mais conduit avec du maltopentaose (CarboSynth), 10 g d'acide

maltopentaoseméthylcarboxylique de degré de substitution en acide méthylcarboxylique de 1,75 par unité glucosidique sont obtenus puis lyophilisés.

[000571] Par un procédé similaire à celui utilisé pour la préparation du Composé 1, un maltopentaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la phénylalanine est obtenu.

[000572] D'après l'extrait sec : [Composé 11] = 7,1 mg/g

[000573] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalanine par unité glucosidique est de 0,75.

[000574] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,0.

Composé 12 : Maltooctaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine

[000575] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 1 mais conduit avec du maltooctaose (CarboSynth), 10 g d'acide maltooctaoseméthylcarboxylique de degré de substitution en acide méthylcarboxylique de 1,65 par unité glucosidique sont obtenus puis lyophilisés.

[000576] Par un procédé similaire à celui utilisé pour la préparation du Composé 1, un maltooctaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la phénylalanine est obtenu.

[000577] D'après l'extrait sec : [Composé 12] = 26,3 mg/g

[000578] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalanine par unité glucosidique est de 0,65.

[000579] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,0.

Composé 13 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle

[000580] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du composé 5, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,84 est fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle.

[000581] D'après l'extrait sec : [Composé 13] = 10,1 mg/g

[000582] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le leucinate de cholestéryle est de 0,08.

[000583] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,76.

Composé 14 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle

[000584] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du composé 5, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,62, est fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle.

[000585] D'après l'extrait sec : [Composé 14] = 29,4 mg/g

[000586] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le leucinate de cholestéryle est de 0,29.

[000587] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,33.

Composé 15 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle

[000588] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 10, 10 g d'acide maltotrioseméthylcarboxylique de degré de substitution en acide méthylcarboxylique de 3,30 par unité glucosidique sont obtenus puis lyophilisés.

[000589] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du composé 5, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 3,30 est fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle.

[000590] D'après l'extrait sec : [Composé 15] = 13,1 mg/g

[000591] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le leucinate de cholestéryle est de 0,29.

[000592] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 3,01.

Composé 16 : Maltopentaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle

[000593] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du composé 11, 10 g d'acide maltopentaoseméthylcarboxylique caractérisés par un degré de substitution en acide méthylcarboxylique de 1,75 sont synthétisés puis lyophilisés.

[000594] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du composé 5, un maltopentaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle est obtenu.

[000595] D'après l'extrait sec : [Composé 16] = 10,9 mg/g

[000596] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le leucinate de cholestéryle est de 0,14.

[000597] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,61.

Composé 17 : Maltooctaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle

[000598] Par un procédé inspiré de celui décrit dans la préparation du composé 12, 10 g d'acide maltooctaoseméthylcarboxylique caractérisés par un degré de substitution en acide méthylcarboxylique de 1,2 sont synthétisés puis lyophilisés.

[000599] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du composé 5, un maltooctaoseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle est obtenu.

[000600] D'après l'extrait sec : [Composé 17] = 14,7 mg/g

[000601] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le leucinate de cholestéryle est de 0,09.

[000602] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,11.

Composé 18 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par l'aspartate de β -benzyle

[000603] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 1, 10 g d'acide maltotrioseméthylcarboxylique de degré de substitution en acide méthylcarboxylique de 1,68 par unité glucosidique sont obtenus puis lyophilisés.

[000604] 6 g d'acide maltotrioseméthylcarboxylique (38 mmol de fonctions acide méthylcarboxylique) sont solubilisés dans le DMF puis refroidis à 0°C. Un mélange d'aspartate de β -benzyle (Bachem, 3,5 g ; 16 mmol) et de triéthylamine (16 mmol) est préparé dans de l'eau. Une solution de NMM (3,2 g ; 32 mmol) et de EtOCOCl (3,4 g, 32 mmol) est ensuite ajoutée à la solution d'acide maltotrioseméthylcarboxylique à 0°C. La solution d'aspartate de benzyle et de triéthylamine est ensuite ajoutée et le mélange agité à 30°C. Une solution aqueuse d'imidazole (340 g/L) est ajoutée après 90 minutes. Le milieu est dilué avec de l'eau puis la solution obtenue est purifiée par ultrafiltration sur membrane PES de 1 kDa contre un tampon $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ pH 10,4 150 mM, NaCl 0,9% et de l'eau. La concentration en composé de la solution finale est déterminée par extrait sec. Un échantillon de solution est lyophilisé et analysé par RMN ^1H dans D_2O pour déterminer le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par l'aspartate de β -benzyle.

[000605] D'après l'extrait sec : [Composé 18] = 15,0 mg/g

[000606] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par l'aspartate de β -benzyle par unité glucosidique est de 0,53.

[000607] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,15.

Composé 19 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par l'aspartate de dilauryle

[000608] L'aspartate de dilauryle, sel d'acide paratoluènesulfonique est préparé à partir de dodécanol et d'acide aspartique selon le procédé décrit dans le brevet US 4,826,818 (Kenji M., *et al.*).

[000609] Par un procédé inspiré de celui décrit dans la préparation du Composé 10, 10 g d'acide maltotrioseméthylcarboxylique de degré de substitution en acide méthylcarboxylique de 2,73 par unité glucosidique sont obtenus puis lyophilisés.

[000610] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du composé 5, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 2,73 est fonctionnalisé par l'aspartate de dilauryle dans le DMF. Le milieu est dilué avec de l'eau puis la solution obtenue est purifiée par dialyse sur membrane cellulose de 3,5 kDa contre un tampon $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ pH 10,4 150 mM, NaCl 0,9% et de l'eau. La concentration en composé de la solution finale est déterminée par extrait sec. Un échantillon de solution est lyophilisé et analysé par RMN ^1H dans D_2O pour déterminer le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par l'aspartate de dilauryle.

[000611] D'après l'extrait sec : [Composé 19] = 3,4 mg/g

[000612] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par l'aspartate de dilauryle est de 0,36.

[000613] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 2,37.

Composé 20 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le 2-[(2-dodécanoylamino-6-dodécanoylamino)hexanoylamino]éthanamine

[000614] L'ester méthylique du N,N-bis(dodécanoyl)lysine est obtenu selon le procédé décrit dans la publication (Pal, A et al., Tetrahedron 2007, 63, 7334-7348) à partir du méthyl ester de la L-lysine, sel d'acide chlorhydrique (Bachem) et de l'acide dodécanoïque (Sigma). Le 2-[(2-dodécanoylamino-6-dodécanoylamino)hexanoylamino]éthanamine est obtenu selon le procédé décrit dans le brevet US 2,387,201 (Weiner *et al.*) à partir de l'ester méthylique du N,N-bis(dodécanoyl)lysine et d'éthylènediamine (Roth).

[000615] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 10, 10 g d'acide maltotrioseméthylcarboxylique de degré de substitution en acide méthylcarboxylique de 2,73 par unité glucosidique sont obtenus puis lyophilisés.

[000616] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du composé 19, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en

méthylcarboxylate de sodium de 2,73 est fonctionnalisé par le 2-[(2-dodécanoylamino-6-dodécanoylamino)hexanoylamino]éthanamine.

[000617] D'après l'extrait sec : [Composé 20] = 2,4 mg/g

5 [000618] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le 2-[(2-dodécanoylamino-6-dodécanoylamino)hexanoylamino]éthanamine est de 0,21.

[000619] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 2,52.

10 **Composé 21 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le N-(2-aminoéthyl)dodécanamide**

[000620] Le N-(2-aminoéthyl)dodécanamide est obtenu selon le procédé décrit dans le brevet US 2,387,201 (Weiner *et al.*) à partir de l'ester méthylique de l'acide dodécanoïque (Sigma) et d'éthylènediamine (Roth).

15 [000621] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 1, 10 g d'acide maltotrioseméthylcarboxylique de degré de substitution en acide méthylcarboxylique de 1,64 par unité glucosidique sont obtenus puis lyophilisés.

[000622] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du composé 19, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en
20 méthylcarboxylate de sodium de 1,64 est fonctionnalisé par le N-(2-aminoéthyl)dodécanamide.

[000623] D'après l'extrait sec : [Composé 21] = 2,4 mg/g

[000624] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le N-(2-aminoéthyl)dodécanamide est de 0,27.

25 [000625] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,37.

Composé 22 : Maltotriosesuccinate de sodium fonctionnalisé par l'aspartate de dilauryle

30 [000626] 25 g (soit 0,543 mol de fonctions hydroxyles) de maltotriose sont solubilisés dans 62 mL de DMSO à 60°C puis la température est programmée à 40°C. A cette solution sont ajoutés 59,3 g (0,592 mmol) d'anhydride succinique en solution dans 62 mL de DMF et 59,9 g (0,592 mmol) de NMM, diluée dans 62 mL de DMF. Après 3h de réaction, le milieu réactionnel est dilué dans de l'eau (67 mL) et l'oligosaccharide est
35 purifié par ultrafiltration. La fraction molaire d'ester succinique formé par unité glucosidique est de 2,77 d'après la RMN ^1H dans D_2O / NaOD.

[000627] La solution de maltotriosesuccinate de sodium est acidifiée sur une résine Purolite (anionique) pour obtenir l'acide maltotriosesuccinique qui est ensuite lyophilisé pendant 18 heures.

[000628] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 19, un maltotriosesuccinate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en succinate de sodium de 2,77 est fonctionnalisé par l'aspartate de dilauryle.

[000629] D'après l'extrait sec : [Composé 22] = 12,9 mg/g

[000630] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en succinate fonctionnalisés par l'aspartate de dilauryle est de 0,41.

[000631] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 2,36.

Composé 23 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le glycinate de décanoyle

[000632] Le glycinate de décanoyle, sel d'acide paratoluènesulfonique est préparé à partir de décanol et de glycine selon le procédé décrit dans le brevet US 4,826,818 (Kenji M., *et al.*).

[000633] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 21, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,64 est fonctionnalisé par le glycinate de décanoyle.

[000634] D'après l'extrait sec : [Composé 23] = 2,4 mg/g

[000635] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le glycinate de décanoyle est de 0,21.

[000636] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,43.

Composé 24 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-leucine

[000637] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 18 mais impliquant la L-leucine (Roth), un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,64 est fonctionnalisé par la L-leucine.

[000638] D'après l'extrait sec : [Composé 24] = 2,3 mg/g

[000639] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la L-leucine est de 0,58.

[000640] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,06.

Composé 25 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le 2-aminoéthylcarbamate de cholestéryle

[000641] Le 2-aminoéthylcarbamate de cholestéryle, sel d'acide chlorhydrique, est préparé selon le procédé décrit dans le brevet WO2010053140 (Akiyoshi, K *et al.*).

- 5 [000642] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 19, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 2,73 est fonctionnalisé par le 2-aminoéthylcarbamate de cholestéryle.

[000643] D'après l'extrait sec : [Composé 25] = 2,9 mg/g

- 10 [000644] D'après la RMN ¹H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le 2-aminoéthylcarbamate de cholestéryle est de 0,28.

[000645] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 2,45.

15 **Composé 26 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par l'alpha-phénylglycine**

[000646] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 18 mais impliquant l'alpha-phénylglycine (Bachem), un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,64 est fonctionnalisé par l'alpha-phénylglycine.

- 20

[000647] D'après l'extrait sec : [Composé 26] = 9,1 mg/g

[000648] D'après la RMN ¹H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par l'alpha-phénylglycine est de 0,52.

- 25 [000649] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,12.

Composé 27 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le 2-[(2-octanoylamino-6-octanoylamino)hexanoylamino]éthanamine

[000650] L'ester méthylique du N,N-bis(octanoyl)lysine est obtenu selon le procédé décrit dans la publication (Pal, A *et al.*, Tetrahedron 2007, 63, 7334-7348) à partir du méthyl ester de la L-lysine, sel d'acide chlorhydrique (Bachem) et de l'acide octanoïque (Sigma). Le 2-[(2-octanoylamino-6-octanoylamino)hexanoylamino]éthanamine est obtenu selon le procédé décrit dans le brevet US 2,387,201 (Weiner *et al.*) à partir de l'ester méthylique du N,N-bis(octanoyl)lysine et d'éthylènediamine (Roth).

- 30 [000651] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 21, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,64 est fonctionnalisé par le 2-[(2-octanoylamino-6-octanoylamino)hexanoylamino]éthanamine.

[000652] D'après l'extrait sec : [Composé 27] = 3,8 mg/g

[000653] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le 2-[(2-octanoylamino-6-octanoylamino)hexanoylamino]éthanamine est de 0,28.

- 5 [000654] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,36.

Composé 28 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-tyrosine

- 10 [000655] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 1 mais impliquant la tyrosinate de méthyle, sel d'acide chlorhydrique (Bachem), un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,64 est fonctionnalisé par la tyrosine.

[000656] D'après l'extrait sec : [Composé 28] = 9,1 mg/g

- 15 [000657] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la L-tyrosine est de 0,81.

[000658] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 0,83.

- 20 **Composé 29 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le 2-aminoéthyl dodécanoate**

[000659] Le 2-aminoéthyl dodécanoate, sel d'acide paratoluènesulfonique est obtenu selon le procédé décrit dans le brevet US 4,826,818 (Kenji M *et al.*) à partir de l'acide dodécanoïque (Sigma) et d'éthanolamine (Sigma).

- 25 [000660] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 21, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,64 est fonctionnalisé par le 2-aminoéthyl dodécanoate.

[000661] D'après l'extrait sec : [Composé 29] = 1,8 mg/g

- 30 [000662] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le 2-aminoéthyl dodécanoate est de 0,27.

[000663] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,37.

Composé 30 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la phénylalaninate de 3,7-diméthylactanoyle

[000664] La phénylalaninate de 3,7-diméthylactanoyle, sel d'acide paratoluènesulfonique est préparé à partir de 3,7-diméthylactan-1-ol et de L-phénylalanine selon le procédé décrit dans le brevet US 4,826,818 (Kenji et al.).

[000665] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 21, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,64 est fonctionnalisé par la phénylalaninate de 3,7-diméthylactanoyle.

[000666] D'après l'extrait sec : [Composé 30] = 3,3 mg/g

[000667] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la phénylalaninate de 3,7-diméthylactanoyle est de 0,39.

[000668] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,25.

Composé 31 : Tétracosaccharide de hyaluronate de sodium fonctionnalisé par la phénylalaninate de méthyle

[000669] Une solution de hyaluronate de sodium 4-mer (Contipro Biotech) à 30 g/L est acidifiée sur une résine Purolite (anionique) pour obtenir une solution aqueuse d'acide hyaluronique dont le pH est porté à 7,1 par ajout d'une solution aqueuse (40%) d'hydroxyde de tétrabutylammonium (Sigma). La solution est ensuite lyophilisée pendant 18 heures.

[000670] 30 mg de hyaluronate de tétrabutylammonium (48 μmol de fonctions carboxylate de tétrabutylammonium) sont solubilisés dans le DMF. 5 mg de phénylalaninate de méthyle (24 μmol), 6 mg de triéthylamine (60 μmol) et 9 mg d'iodure de 2-chloro-1-méthylpyridinium (Sigma, 36 μmol) sont ajoutés à 0°C et le milieu est ensuite agité à 20°C pendant 16 heures. La solution est évaporée et le résidu analysé par RMN ^1H dans D_2O pour déterminer le taux de fonctions acides fonctionnalisées par la phénylalaninate de méthyle.

[000671] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en carboxylates fonctionnalisés par la phénylalaninate de méthyle par unité saccharidique est de 0,22.

[000672] Le degré de substitution en carboxylates de sodium par unité saccharidique est de 0,28.

Composé 32 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le 2-[(2-décanoylamino-6-décanoylamino)hexanoylamino]éthanamine

[000673] L'ester méthylique du N,N-bis(décanoyl)lysine est obtenu selon le procédé décrit dans la publication (Pal, A et al., Tetrahedron 2007, 63, 7334-7348) à partir du

méthyl ester de la L-lysine, sel d'acide chlorhydrique (Bachem) et de l'acide décanoïque (Sigma). Le 2-[(2-décanoylamino-6-décanoylamino)hexanoylamino]éthanamine est obtenu selon le procédé décrit dans le brevet US 2,387,201 (Weiner *et al.*) à partir de l'ester méthylique du N,N-bis(décanoyl)lysine et d'éthylènediamine (Roth).

5 [000674] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 21, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,64 est fonctionnalisé par le 2-[(2-décanoylamino-6-décanoylamino)hexanoylamino]éthanamine.

[000675] D'après l'extrait sec : [Composé 32] = 3,9 mg/g

10 [000676] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le 2-[(2-décanoylamino-6-décanoylamino)hexanoylamino]éthanamine est de 0,21.

[000677] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,43.

15

Composé 33 : Maltotrioseméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la ϵ -N-dodécanoyl-L-lysine

[000678] L'éthyle ester de la ϵ -N-dodécanoyl-L-lysine, sel d'acide chlorhydrique, est préparé à partir de l'acide dodécanoïque (Sigma) et de l'éthyle ester de la L-lysine, sel d'acide chlorhydrique (Bachem) selon le procédé décrit dans le brevet US4126628 (Paquet AM).

[000679] Par un procédé similaire à celui décrit dans la préparation du Composé 1, un maltotrioseméthylcarboxylate de sodium, caractérisé par un degré de substitution en méthylcarboxylate de sodium de 1,64 est fonctionnalisé par la ϵ -N-dodécanoyl-L-lysine.

25 [000680] D'après l'extrait sec : [Composé 33] = 4,2 mg/g

[000681] D'après la RMN ^1H : le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la ϵ -N-dodécanoyl-L-lysine est de 0,37.

[000682] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,27.

30

Composé 34 : N-phénylalaninate de sodium mannitol 2,3,4,5-tétracarbamate

[000683] Le 1,6-ditriisopropylsilyl mannitol est obtenu selon le procédé décrit dans la publication (Bhaskar, V et al., Journal of Carbohydrate Chemistry 2003, 22(9), 867-879).

[000684] Par un procédé similaire à celui décrit pour la préparation du composé 7, le
35 [1,6-ditriisopropylsilyl-2,3,4,5-(tétracarbamate N-phénylalaninate de sodium)]mannitol est obtenu.

[000685] Par un procédé similaire à celui décrit dans la publication (Edwards, PJ et al., Synthesis 1995, 9, 898-900), les groupements triisopropylsilyl sont déprotégés pour donner l'acide N-phénylalanine mannitol 2,3,4,5-tétracarbamate.

[000686] Par un procédé similaire à celui décrit pour la préparation du composé 7, le N-phénylalaninate de sodium mannitol 2,3,4,5-tétracarbamate est ensuite obtenu.

[000687] RMN ¹H (D₂O, ppm) : 2,6-3,25 (8H) ; 3,6-4,3 (8H) ; 4,75-5,0 (4H) ; 6,9-7,5 (24H).

Contre-exemple A1 : Dextraneméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine

[000688] Un dextraneméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine est synthétisé à partir d'un dextrane de masse molaire moyenne en poids de 1 kg/mol (Pharmacosmos, degré moyen de polymérisation de 3,9) selon un procédé similaire à celui décrit dans la demande WO2012153070.

[000689] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,0.

[000690] Le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la L-phénylalanine par unité glucosidique est de 0,65.

Contre-exemple A2 : Dextraneméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine

[000691] Un dextraneméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la L-phénylalanine est synthétisé à partir d'un dextrane de masse molaire moyenne en poids de 5 kg/mol (Pharmacosmos, degré moyen de polymérisation de 19) selon un procédé similaire à celui décrit dans la demande WO2010122385.

[000692] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 0,98.

[000693] Le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par la L-phénylalanine par unité glucosidique est de 0,66.

Contre-exemple B1 : Dextraneméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par la leucinate de cholestéryle

[000694] Un dextraneméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle est synthétisé à partir d'un dextrane de masse molaire moyenne en poids de 1 kg/mol (Pharmacosmos, degré moyen de polymérisation de 3,9) selon un procédé similaire à celui décrit dans la demande WO2012153070.

[000695] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,64.

[000696] Le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le leucinate de cholestéryle par unité glucosidique est de 0,05.

Contre-exemple B2 : Dextraneméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle

[000697] Un dextraneméthylcarboxylate de sodium fonctionnalisé par le leucinate de cholestéryle est synthétisé à partir d'un dextrane de masse molaire moyenne en poids de 5 kg/mol (Pharmacosmos, degré moyen de polymérisation de 19) selon un procédé similaire à celui décrit dans la demande WO2010041119.

[000698] Le degré de substitution en méthylcarboxylates de sodium par unité glucosidique est de 1,60.

[000699] Le degré de substitution en méthylcarboxylates fonctionnalisés par le leucinate de cholestéryle par unité glucosidique est de 0,04.

B. Essais de mesure de turbidité.

[000700] La turbidité de solutions dans lesquelles sont mis en présence une protéine « modèle », le lysozyme et soit un composé selon l'invention, soit un composé contre-exemple est analysée aux ratio molaires composé/lysozyme 0, 0,1 et 0,5.

[000701] Les solutions suivantes sont préalablement préparées : solution tampon histidine pH $6,2 \pm 0,1$ à 194 mM (30 mg/mL), solution de chlorure de sodium (NaCl) à 5017 mM (293 mg/mL), solution de lysozyme (Sigma-Aldrich, Ref L6876, CAS# 12650-88-3) à 15 mg/mL (0,35 mM), et solutions de chacun des produits à tester (pH $6,2 \pm 0,1$) i.e. composés selon l'invention et contre-exemples.

[000702] Pour chacune des solutions de composés à préparer, 3 mL d'une solution aqueuse de composé sont ajustés à pH $6,2 \pm 0,1$ à l'aide de 50 ± 25 μ L d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 0.1N.

[000703] Les solutions des composés testés sont détaillées dans le tableau 3 suivant.

Produits testés	Concentration finale des composés (mM)	pH des solutions finales
Composé 1	6,8	6,3
Contre-exemple A1	27,2	6,2
Contre-exemple A2	5,4	6,3
Composé 13	9,6	6,3
Contre-exemple B1	10,7	6,2
Contre-exemple B2	5, 3	6,3

Tableau 3

5

[000704] Les solutions à tester aux ratios molaires composé/lysozyme : 0, 0,1 et 0,5 sont ensuite préparées comme suit.

10 [000705] Par ajouts successifs dans l'eau de la solution de chlorure de sodium (NaCl) à 5017 mM, de la solution tampon histidine à 194 mM, puis de la solution de composé on obtient un mélange qui est homogénéisé sur un agitateur à rouleaux (Stuart Roller Mixer SRT9D) pendant 1 minute.

[000706] La solution de lysozyme est enfin ajoutée puis le mélange final est homogénéisé sur l'agitateur à rouleaux pendant 1 minute.

15 [000707] La turbidité (exprimée en NTU) de chacune des solutions finales à tester est mesurée au turbidimètre HACH 2100AN.

20 [000708] La turbidité de la solution composé 1/lysozyme est analysée comparativement à celle des solutions contre-exemple A1/lysozyme et contre-exemple A2/lysozyme. La turbidité de la solution composé 13/lysozyme est analysée comparativement à celle des solutions contre-exemple B1/lysozyme et contre-exemple B2/lysozyme. Les résultats sont présentés dans le tableau 4 suivant.

	Turbidité des solutions au ratio molaire 0 (NTU)	Turbidité des solutions au ratio molaire 0,1 (NTU)	Turbidité des solutions au ratio molaire 0,5 (NTU)
Solution composé 1 - lysozyme	1 0	55	4,8
Solution contre-exemple A1 - lysozyme	0	161	2480
Solution contre-exemple A2 - lysozyme	0	1293	9386
Solution composé 13 - lysozyme	0	32	395
Solution contre-exemple B1 - lysozyme	0	90	768
Solution contre-exemple B2 - lysozyme	0	1824	saturation

Tableau 4

5

[000709] La turbidité de la solution composé 1/lysozyme est inférieure à celle des solutions composé contre-exemple A1/lysozyme et composé contre-exemple A2/lysozyme, quelque soit le ratio.

10

[000710] La turbidité de la solution composé 13/lysozyme est inférieure à celle des solutions composé contre-exemple B1/lysozyme et composé contre-exemple B2/lysozyme, quelque soit le ratio.

C. Interaction avec l'albumine

15

[000711] Il est connu que les composés de l'art antérieur qui ne permettent pas d'obtenir des solutions non turbides avec le lysozyme, interagissent avec les protéines, notamment avec des protéines « modèles » comme l'albumine.

20

[000712] Afin de déterminer, suite aux résultats obtenus avec les composés selon l'invention dans le test avec le lysozyme (i.e. essais de mesure de turbidité précédemment décrit), si néanmoins il existe des protéines « modèles » avec lesquelles les composés selon l'invention peuvent interagir, un test d'interaction avec l'albumine a été effectué.

[000713] Le test effectué est un test dit de fluorescence avec l'albumine, qui permet en mesurant les variations de fluorescence de l'albumine de vérifier si une interaction existe entre le composé testé et l'albumine.

[000714] Les solutions de composé/albumine sont préparées à partir de solutions mère de composés et d'albumine du sérum (BSA) en mélangeant les volumes appropriés afin d'obtenir une concentration en BSA fixée à 0,5 mg/mL et des ratios massiques composé/BSA de 1, 5 et 10. Ces solutions sont préparées dans un tampon PBS à pH 7,4.

[000715] 200 μ L des différentes solutions composé/BSA sont introduites au sein d'une plaque 96 puits. Les mesures de fluorescence sont réalisées à température ambiante (20°C) avec un spectromètre à Fluorescence EnVision® (PerkinElmer). La longueur d'onde d'excitation est de 280 nm et la longueur d'onde d'émission est de 350 nm. Ceci correspond à la fluorescence des résidus tryptophane de l'albumine (Ruiz-P. et al., M, A. Physico-chemical studies of molecular interactions between non-ionic surfactants and bovine serum albumin, Colloids Surf. B Biointerfaces 2009). Le ratio F/F_0 (composé/BSA) / F_0 (BSA seule) permet d'évaluer l'interaction entre le composé et l'albumine. Si ce ratio est inférieur à 1 cela signifie que le composé induit une extinction partielle de la fluorescence de l'albumine liée à un changement d'environnement des résidus tryptophane. Ce changement traduit une interaction entre le composé et l'albumine. Il a été vérifié en contrôle que pour l'ensemble des composés testés, la fluorescence du composé seul est négligeable devant la fluorescence de l'albumine (fluorescence (composé) < 2 % fluorescence (albumine)). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.

Composé	Ratio massique composé/BSA	Résultat $F/F_0 < 0,5$	Résultat $F/F_0 < 0,85$
19	1	OUI	~
20	1	OUI	~
21	1	OUI	~
22	1	OUI	~
23	1	OUI	~
27	1	OUI	~
29	1	OUI	~
30	1	OUI	~
2	1	NON	NON
	5	NON	OUI
	10	NON	OUI

Tableau 5

[000716] Les résultats montrent que tous les composés interagissent avec l'albumine.

[000717] S'agissant des composés 19 à 30, ils provoquent un abaissement du ratio de fluorescence tel que $F/F_0 < 0,5$ à un ratio massique composé/BSA de 1.

[000718] S'agissant du composé 2, il abaisse le ratio de fluorescence tel que $F/F_0 < 0,85$ à un ratio massique composé/BSA de 5 et de 10.

Revendications

1. Composés anioniques substitués, à l'état isolé ou en mélange, constitués d'un squelette formé d'un nombre discret u compris entre 1 et 8 ($1 \leq u \leq 8$) d'unités saccharidiques identiques ou différentes, liées par des liaisons glycosidiques identiques ou différentes, lesdites unités saccharidiques étant choisies dans le groupe constitué par les pentoses, les hexoses, les acides uroniques, les N-acétylhexosamines sous forme cyclique ou sous forme réduite ouverte, caractérisés en ce qu'ils sont substitués par :

a) au moins un substituant de formule générale I :



- les substituants étant identiques ou différents lorsqu'il y a au moins deux substituants, dans lequel :
- si n est égal à 0 alors le radical $-[Q]-$ est issu d'une chaîne carbonée en C3 à C15, éventuellement branchée ou substituée, éventuellement insaturée et/ou comportant éventuellement un ou plusieurs cycle(s) et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction L choisie parmi les fonctions amine et alcool, ledit radical $-[Q]-$ étant fixé sur le squelette du composé par l'intermédiaire d'un bras de liaison R_1 auquel il est lié par une fonction T ou directement lié au squelette par une fonction G,
- si n est égal à 1 ou 2 alors le radical $-[Q]-$ est issu d'une chaîne carbonée en C2 à C15, éventuellement branchée ou substituée, éventuellement insaturée et/ou comportant éventuellement un ou plusieurs cycle(s) et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction L choisie parmi les fonctions amine et alcool et portant n radical(aux) R_2 , ledit radical $-[Q]-$ étant fixé sur le squelette du composé par l'intermédiaire d'un bras de liaison R_1 auquel il est lié par une fonction T ou directement lié au squelette par une fonction G,
- le radical $-R_1-$ étant :
 - soit une liaison et alors $a = 0$, et le radical $-[Q]-$ est directement lié au squelette par une fonction G,
 - soit une chaîne carbonée et alors $a = 1$, en C2 à C15 éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction acide avant la réaction avec le radical $-[Q]-$, ladite chaîne étant liée

au radical $-[Q]-$ par une fonction T résultant de la réaction de la fonction acide du radical $-R_1-$ avec une fonction alcool ou amine du radical $-[Q]-$, et ledit radical R_1 est fixé sur le squelette à l'aide d'une fonction F résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle ou une fonction acide carboxylique portée par le squelette et le précurseur du radical $-R_1-$,

5

- le radical $-R_2$ est une chaîne carbonée en C1 à C30, éventuellement branchée ou substituée, éventuellement insaturée et/ou comportant éventuellement un ou plusieurs cycle(s) et/ou un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi parmi O, N et S ; il forme avec le radical $-[Q]-$ une fonction Z résultant d'une réaction entre les fonctions alcool, amine ou acide portées par les précurseurs du radical $-R_2$ et du radical $-[Q]-$.

10

- F est une fonction choisie parmi les fonctions éther, ester, amide ou carbamate,
 - T est une fonction choisie parmi les fonctions amide ou ester,
 - Z est une fonction choisie parmi les fonctions ester, carbamate, amide ou éther,
 - G est une fonction choisie parmi les fonctions ester, amide ou carbamate,
 - n est égal à 0, 1 ou 2,
 - m est égal à 1 ou 2,
 - le degré de substitution des unités saccharidiques, j, en $-[R_1]_a-[[Q]-[R_2]_n]_m$ étant compris entre 0,01 et 6, $0,01 \leq j \leq 6$
- b) et, éventuellement, un ou plusieurs substituants $-R'_1$,

15

20

le substituant- R'_1 étant une chaîne carbonée en C2 à C15, éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction acide sous forme de sel de cations alcalins ladite chaîne étant liée au squelette par une fonction F' résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle ou une fonction acide carboxylique portée par le squelette et le précurseur du substituant $-R'_1$,

25

- le degré de substitution des unités saccharidiques, i, en $-R'_1$, étant compris entre 0 et 6-j, $0 \leq i \leq 6-j$ et,
 - si $n \neq 0$ et si le squelette n'est pas porteur de charges anioniques avant substitution alors $i \neq 0$,
- $-R'_1$ identique ou différent de $-R_1-$,
 - Les fonctions acides salifiables libres portées par R'_1 sont sous forme de sels de cations alcalins,

30

- F' est une fonction choisie parmi les fonctions éther, ester, amide ou carbamate,
- F, F', T, Z et G étant identiques ou différentes,
- $i+j \leq 6$.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le radical $-[Q]-$ est issu d'un alpha-acide aminé.

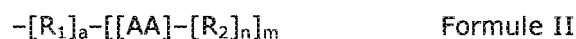
3. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le radical $-[Q]-$ est choisi parmi les diamines.

4. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le radical $-[Q]-$ est choisi parmi les amino-alcools

5. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le radical $-[Q]-$ est choisi parmi les dialcools.

6. Composés selon la revendication 2, caractérisés en ce qu'ils sont substitués par :

- c) au moins un substituant de formule générale II :



- les substituants étant identiques ou différents lorsqu'il y a au moins deux substituants, dans lequel :
- si n est égal à 0 alors le radical $-[AA]-$ désigne un résidu d'acide aminé comprenant une chaîne carbonée en C3 à C15 directement lié au squelette par une fonction G',
- si n est égal à 1 ou 2 alors le radical $-[AA]-$ désigne un résidu d'acide aminé comprenant une chaîne carbonée en C2 à C15 portant n radical (aux) $-R_2$ fixé sur le squelette du composé par l'intermédiaire d'un bras de liaison R_1 auquel il est lié par une fonction amide ou directement lié au squelette par une fonction G',
- le radical $-R_1-$ étant :
 - soit une liaison et alors $a = 0$, et le résidu d'acide aminé $-[AA]-$ est directement lié au squelette par une fonction G'.
 - soit une chaîne carbonée et alors $a = 1$, en C2 à C15 éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction acide avant la réaction avec l'acide aminé, ladite chaîne formant avec

le résidu d'acide aminé $-[AA]-$ une fonction amide, et est fixée sur le squelette à l'aide d'une fonction F résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle ou une fonction acide carboxylique portée par le squelette et le précurseur du radical $-R_1-$,

- le radical $-R_2$ est une chaîne carbonée en C1 à C30, éventuellement branchée ou substituée, éventuellement insaturée et/ou comportant éventuellement un ou plusieurs cycle(s) et/ou un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi parmi O, N et S ; il forme avec le résidu d'acide aminé $-[AA]-$ une fonction Z' résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle, acide ou amine portée par le précurseur du radical $-R_2$ et une fonction acide portée par le précurseur du radical $-[AA]-$,
- F est une fonction choisie parmi les fonctions éther, ester, amide ou carbamate,
- G' est une fonction choisie parmi les fonctions ester, amide ou carbamate,
- Z' est une fonction choisie parmi les fonctions ester, amide ou carbamate
- n est égal à 0, 1 ou 2,
- m est égal à 1 ou 2,
- le degré de substitution des unités saccharidiques, j, en $-[R_1]_a-[[AA]-[R_2]_n]_m$ étant compris entre 0,01 et 6, $0,01 \leq j \leq 6$

d) et, éventuellement, un ou plusieurs substituants $-R'_1$,

- le substituant $-R'_1$ étant une chaîne carbonée en C2 à C15, éventuellement substituée et/ou comportant au moins un hétéroatome choisi parmi O, N et S et au moins une fonction acide sous forme de sel de cations alcalins ladite chaîne étant liée au squelette par une fonction F' résultant d'une réaction entre une fonction hydroxyle ou une fonction acide carboxylique portée par le squelette et le précurseur du substituant $-R'_1$,
- le degré de substitution des unités saccharidiques, i, en $-R'_1$, étant compris entre 0 et 6-j, $0 \leq i \leq 6-j$ et,
 - si $n \neq 0$ et si le squelette n'est pas porteur de charges anioniques avant substitution alors $i \neq 0$,
- $-R'_1$ identique ou différent de $-R_1-$,
 - Les fonctions acides salifiables libres portées par le substituant $-R'_1$ sont sous forme de sels de cations alcalins,
- F' est une fonction éther, ester, amide ou carbamate,
- F, F', G' et Z' sont identiques ou différentes,
- $i+j \leq 6$.

7. Composés anioniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que le radical $-R_1-$ avant rattachement au radical [Q] ou au radical [AA] est $-CH_2-COOH$.
8. Composés anioniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que le radical $-R'_1$ est un radical $-CH_2COOH$.
9. Composés anioniques selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 6, caractérisés en ce que les acides aminés sont choisis parmi les alpha acides aminés.
10. Composés anioniques selon la revendication 9, caractérisés en ce que les alpha acides aminés sont choisis parmi les alpha acides aminés naturels.
11. Composés anioniques selon la revendication 10, caractérisés en ce que les alpha acides aminés naturels sont choisis parmi les acides aminés hydrophobes choisis dans le groupe comprenant le tryptophane, la leucine, l'alanine, l'iso-leucine, la glycine, la phénylalanine, la tyrosine, la valine, sous leurs formes L, D ou racémique.
12. Composés anioniques selon la revendication 11, caractérisés en ce que les alpha acides aminés naturels sont choisis parmi les acides aminés polaires choisis dans le groupe comprenant l'acide aspartique, l'acide glutamique, la lysine, la sérine, sous leurs formes L, D ou racémique.
13. Composés anioniques selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisés en ce que le radical $-R_2$ est issu d'un alcool hydrophobe.
14. Composés anioniques selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisés en ce que le radical $-R_2$ est issu d'un acide hydrophobe.
15. Composés anioniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisés en ce qu'au moins une unité saccharidique est sous forme cyclique.

16. Composés anioniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisés en ce qu'au moins une unité saccharidique est sous forme réduite ouverte ou oxydée ouverte.
17. Composés anioniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisés en ce qu'au moins une unité saccharidique est choisie dans le groupe des hexoses.
18. Composés anioniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret compris entre 3 et 5 unités saccharidiques.
19. Composés anioniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisés en ce que le squelette est formé d'un nombre discret $n \geq 3$ unités saccharidiques.
20. Composés anioniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les squelettes sont obtenus par dégradation enzymatique d'un polysaccharide suivie d'une purification.
21. Composés anioniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les squelettes sont obtenus par dégradation chimique d'un polysaccharide suivie d'une purification.
22. Composés anioniques selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les squelettes sont obtenus par voie chimique, par couplage covalent de précurseurs de plus bas poids moléculaire.
23. Composition pharmaceutique caractérisée en ce qu'elle comprend un composé anionique selon l'une quelconque des revendications précédentes et un principe actif est choisi dans le groupe constitué par les protéines, les glycoprotéines, les peptides et les molécules thérapeutiques non-peptidiques.