

Short Communications

Analyse fonctionnelle par chromatographie en couche mince

La chromatographie en couche mince¹ permet la comparaison, par migration différentielle, de quelques microgrammes de produits variés. L'obtention de spots de mêmes R_F sur la même plaque est une condition nécessaire, mais non suffisante, de l'identité de deux produits. Pour augmenter le pouvoir de conviction de telles comparaisons, il est courant de les multiplier sur divers dérivés; par exemple, s'il s'agit d'alcools, on compare également les acétates, etc., soit sur divers adsorbants, soit avec divers systèmes éluants.

Nous désirons attirer l'attention sur un mode opératoire extraordinairement simple qui semble susceptible d'aider considérablement de telles comparaisons, ainsi que de faciliter l'analyse fonctionnelle de micro-quantités d'une substance inconnue. Il s'agit de réaliser les réactions de modification fonctionnelle directement sur les quelques microgrammes de produit servant à la préparation de la chromatoplaque. Deux modes opératoires sont possibles:

Premier mode opératoire

On dépose, au même endroit de la plaque, une micro-goutte du produit à analyser et une ou plusieurs micro-gouttes de réactif spécifique; pour améliorer le mélange des deux, on a intérêt à déposer une micro-goutte du réactif avant et une après le produit à analyser; après quelques minutes de contact, on élue comme d'habitude et on révèle. Par exemple, ayant à identifier dans une essence une fraction paraissant

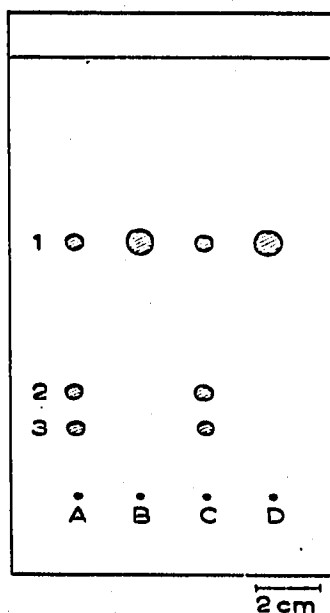


Fig. 1. Époxydation par l'acide *p*-nitroperbenzoïque. A et B: α -terpinéol pur; C et D: le produit à identifier. 1 = α -terpinéol; 2 et 3 = époxydes de l' α -terpinéol.

identique à l' α -terpinéol, nous avons déposé sur une plaque (Fig. 1) de l' α -terpinéol pur (taches A et B) et le produit à identifier (taches C et D); sur les taches A et C, nous avons déposé une solution d'acide *p*-nitroperbenzoïque² dans l'éther (solution à 1 %) — après quelques minutes, nous avons procédé à l'éluion. Dans ces conditions, l' α -terpinéol donne deux spots nouveaux dûs à des époxydes (d'après leur polarité), bien séparés par la chromatoplaque. On renforce donc considérablement la présomption d'identité du produit, d'abord par la coïncidence des R_F des époxydes et d'autre part, par celle de leurs colorations avec divers révélateurs.

Cette première technique avait d'ailleurs déjà été proposée par MILLER ET KIRCHNER³, mais elle n'a guère été mentionnée depuis. Les désavantages en sont:

- (1) l'impossibilité d'utiliser une réaction un peu lente,
- (2) l'éluion centrifuge du premier produit déposé par la solution du second, ce qui conduit nécessairement à un mélange et à une réaction incomplets.

Deuxième mode opératoire

Ces inconvénients sont évités si l'on réalise la réaction dans le tube capillaire servant à déposer les solutions sur la chromatoplaque.

On remplit, à la longueur désirée, un capillaire de la solution du produit à identifier et un autre de la solution du réactif. Par capillarité, on transfère l'un dans l'autre, puis on mélange par déplacement dans le tube. On peut laisser le mélange en contact aussi longtemps que l'on veut: le solvant, même volatil, s'évapore peu d'un capillaire. Si l'on désire chauffer, on scelle à la microflamme les deux extrémités du capillaire. On peut ensuite au moment choisi utiliser directement le contenu du capillaire pour le porter sur la chromatoplaque. La comparaison avec un témoin traité dans les mêmes conditions est d'autant plus probante que la réaction utilisée est *moins* univoque: plus nombreux sont les produits formés simultanément, et séparés sur la chromatoplaque, plus est convaincante l'identification ou la différenciation.

Dans le cas d'un produit inconnu, on peut aussi effectuer rapidement sur des quantités minimales des essais de réactions caractéristiques d'un groupe fonctionnel; on vérifie la présence du groupe fonctionnel suspecté par la variation de la polarité et l'apparition de taches nouvelles sur la plaque.

D'innombrables réactions sont utilisables dans ces modes opératoires, parfois plusieurs à la suite dans le même tube. La seule limitation apparente est la nécessité d'utiliser un réactif en solution et ne donnant pas de produit de décomposition interférant avec la chromatographie. Mentionnons les principales applications possibles, dont nous avons utilisé un certain nombre: oxydations par l'acide chromique, l'acide *p*-nitroperbenzoïque, l'hypobromite de sodium, les tétr oxydes d'osmium ou de ruthénium; réductions par les hydrures mixtes, le chlorure chromeux; saponification par la potasse; acétylation par l'anhydride acétique et la pyridine; méthylation par le diazométhane; déshydratation par l'acide sulfurique concentré ou l'oxychlorure de phosphore avec la pyridine; désamination par l'acide nitreux; équilibres par un acide fort; synthèses diéniques, etc. Dans tous les cas, il est inutile de procéder à l'isolement des produits de réaction. Le mélange réactionnel est directement appliqué sur la plaque.

Avant de conclure, il nous paraît indispensable de tenir compte du postulat de MARTIN⁴ qui semble en contradiction avec l'analyse fonctionnelle sur chromatoplaque. En effet, selon ce postulat, le R_M d'une substance [$R_M = \log (1/R_F - 1)$]

est égal à la somme des R_M de ses groupements fonctionnels plus une constante pour le système solvant; ce qui revient à dire que deux substances ayant les mêmes R_F forment des dérivés ayant également les mêmes R_F et que la formation de dérivés n'ajoute rien à la caractérisation.

Il n'est pas dans notre intention de discuter le postulat de MARTIN, maintes fois vérifié en chromatographies sur papier et en couche mince⁴. Nous voudrions montrer simplement qu'en pratique, ce postulat ne diminue nullement l'intérêt de la méthode que nous préconisons: dans l'analyse fonctionnelle sur chromatoplaque, deux substances à mêmes R_F se différencieront au moins par leurs différences de réactivité vis-à-vis des réactifs utilisés ou par les colorations de leurs dérivés, traités par divers révélateurs. Par exemple, le géraniol (2 doubles liaisons) et le citronnellol (1 double liaison), à R_F très voisins, se sépareront facilement par époxydation, le premier formant un dioxyde, le deuxième un monoxyde à R_F nettement différent; le géraniol et l' α -terpinéol, difficiles à distinguer par leurs R_F , se différencient nettement par l'acétylation pyridinée qui laisse intact l' α -terpinéol, ou la déshydratation par le mélange POCl_3 -pyridine qui ne touche pas le géraniol.

En conclusion, l'analyse fonctionnelle par chromatographie en couche mince nous semble une méthode de caractérisation sûre qui mérite l'emploi le plus courant tant en recherche que dans les laboratoires d'enseignement, surtout jointe à l'utilisation des plaques sélectives⁵.

Faculté de Pharmacie et Institut de Chimie de
Strasbourg (France)

C. MATHIS
G. OURISSON

¹ J. G. KIRCHNER, J. M. MILLER ET G. J. KELLER, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 420.

² M. VILKAS, *Bull. Soc. Chim. France*, (1959) 1401.

³ J. M. MILLER ET J. G. KIRCHNER, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 1107.

⁴ J. GREEN ET S. MARCINKIEWICZ, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 35.

⁵ C. B. BARRETT, M. S. DALLAS ET F. B. PADLEY, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1050.

Reçu le 19 avril 1963

J. Chromatog., 12 (1963) 94-96

Application du détecteur à capture électronique en chimie des radiations

La distribution finale des produits radiolytiques stables résultant de l'irradiation de composés par des rayonnements ionisants est déterminée en partie par des réactions radicalaires. Une technique courante en chimie des radiations consiste à intercepter les radicaux libres au fur et à mesure de leur formation et à observer les variations des rendements en produits finaux en l'absence de réactions radicalaires. A cet effet on ajoute au système irradié un composé ayant une affinité élevée pour les radicaux et susceptible d'entrer en compétition avec les réactions de recombinaison, de disproportionnement et d'arrachement d'hydrogène qui sont les manifestations les plus courantes de la réactivité des radicaux libres.

J. Chromatog., 12 (1963) 96-98