

Emploi des complexes π en chromatographie sur couche mince

Dérivés polynitrés aromatiques et hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés

De nombreux auteurs ont essayé d'améliorer les séparations chromatographiques en modifiant la composition de l'adsorbant utilisé. Dans ce but on imprègne en général l'adsorbant avec un produit susceptible de réagir sur les produits à séparer, par exemple en donnant réversiblement des complexes.

SONDHEIMER ET POLLAK ont appliqué avec succès ce principe à la résolution sur colonne de dérivés de l'acide cinnamique en imprégnant l'adsorbant avec un dérivé de la théophylline¹.

Dans le domaine de la chromatographie sur couche mince, on utilise également ce principe. C'est ainsi que l'on a eu recours à l'imprégnation avec du bisulfite de sodium (séparation des aldéhydes) ou avec de l'urée (séparation d'hydrocarbures linéaires d'hydrocarbures ramifiés²). HALMEKOSKI³ utilise des molybdates et des tungstates qui forment des chélates avec les acides phénoliques. PASTUSKA⁴ prépare les plaques de Kieselgel avec une solution d'acide borique pour améliorer la séparation des sucres. Lors de la séparation d'isomères éthyléniques, on a recours aux complexes avec le nitrate d'argent^{5,6}.

Ceci nous a amenés à généraliser l'utilisation des complexes moléculaires et plus particulièrement des complexes π en chromatographie sur couche mince.

Si deux catégories de produits, A et B, respectivement acide π et base π donnent réversiblement des complexes, on peut ou bien séparer les produits A en utilisant un produit B convenablement choisi comme complexant, ou bien faire l'inverse. Deux modes opératoires sont possibles: d'une part introduire le complexant dans la plaque par imprégnation préalable (technique habituelle de l'inversion de phase) ou d'autre part introduire le complexant dans le solvant. La solubilité du complexant dans le solvant utilisé oriente évidemment vers l'une ou l'autre de ces méthodes. Les complexes π étant généralement colorés, on peut suivre le fractionnement pendant la migration des produits et au besoin procéder à des développements multiples.

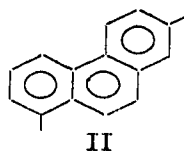
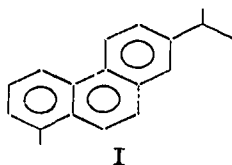
L'emploi d'un révélateur n'est pas indispensable, mais peut être utile pour augmenter la sensibilité. Nous avons choisi comme exemple le couple dérivés polynitrés aromatiques et hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés.

Nous avons ainsi mis au point deux méthodes de séparation:

(a) Dérivés nitrés aromatiques courants grâce à un solvant saturé d'une base π (analyse des explosifs, critère de pureté).

(b) Hydrocarbures à noyaux condensés en utilisant des plaques imprégnées d'un acide π (applications possibles: huiles anthracéniques, hydrocarbures cancérigènes, structure de substances naturelles par aromatisation).

Dans le cas présent, l'intérêt de la méthode est particulièrement évident: sur plaques conventionnelles, les hydrocarbures polynitrés et surtout les hydrocarbures



à noyaux condensés se séparent mal, voire pas du tout. L'emploi des "plaques π " nous a notamment permis de séparer en un simple développement le rétène (I) du pimanthrène (II).

Cette technique nous a également permis de mettre en évidence des impuretés dans les produits commerciaux considérés comme purs (anthracène, biphényle, etc.).

Partie expérimentale

Dans les deux cas nous nous sommes servis de plaques de Kieselgel G selon Stahl (Merck) de format 14 cm \times 10.5 cm, préparées manuellement, et activées 0.5 h à 110°. Les cuves sont d'un modèle courant sans "sursaturation".

(a) Dérivés nitrés

Les produits sont déposés en solution dans le chloroforme à raison de 1 % par constituant.

Solvant. Cyclohexane-chloroforme (50:50) saturé d'anthracène.

Mise en évidence. Les taches jaunes ou brunes sur fond blanc sont directement visibles. On augmente la sensibilité en examinant en lumière ultra-violette (3650Å).

Nous avons ainsi séparé en un simple développement les dérivés nitrés aromatiques suivants: *m*-dinitrobenzène (DNB), 2,4-dinitrotoluène (DNT), 2,4,6-trinitrotoluène (TNT), 2,4,6-trinitroanisole (TNA) et tétryl (Tet) (Fig. 1).

En l'absence de complexant, une séparation à peu près identique n'est obtenue qu'après trois développements successifs.

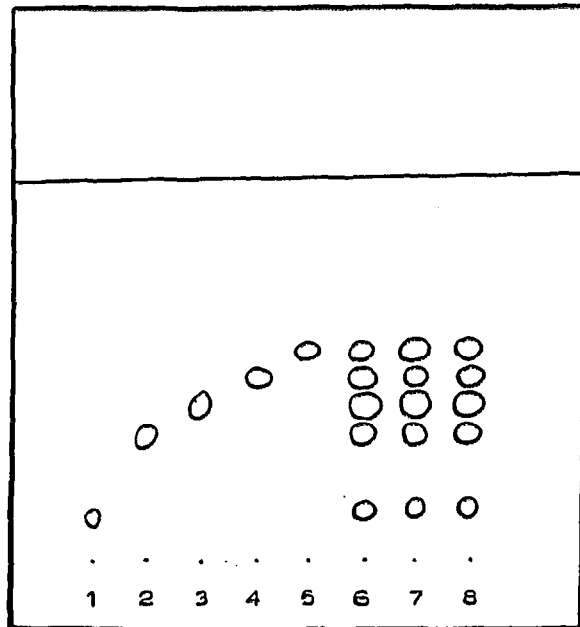


Fig. 1. Séparation de dérivés nitrés. 1 = Tet; 2 = TNA; 3 = TNT; 4 = DNB; 5 = DNT; 6,7,8 = mélange.

(b) Hydrocarbures à noyaux condensés

On commence par imprégner les plaques par ascension jusqu'au bord supérieur d'une solution benzénique de trinitrobenzène (TNB) à 3 %. On laisse sécher verticalement à l'air les plaques avant de les utiliser.

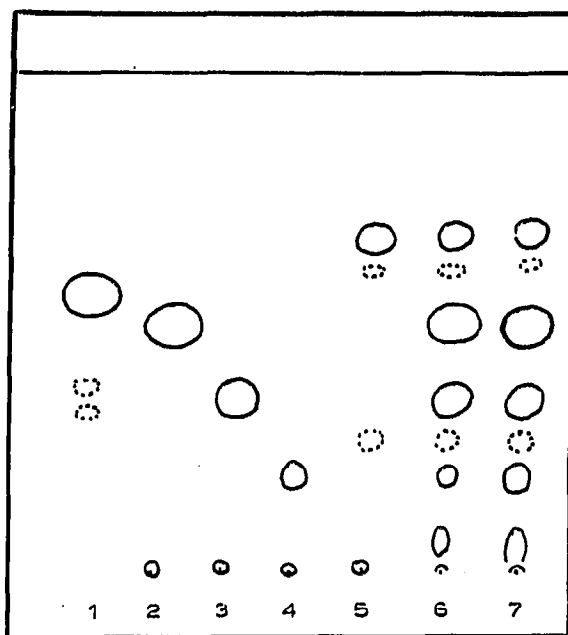


Fig. 2. Séparation d'hydrocarbures aromatiques. 1 = biphenyle (2 impuretés); 2 = naphthalène; 3 = acénaphthène; 4 = anthracène; 5 = octahydroanthracène (2 impuretés); 6,7 = mélange et pyrène.

Solvant. Selon le R_F des hydrocarbures on se sert de cyclohexane pur ou avec 5 % d'acétate d'éthyle. Il est à noter que l'on peut aussi dans une certaine mesure faire varier globalement les R_F en changeant la concentration de TNB dans le solvant d'imprégnation.

Révélation. Les hydrocarbures sont visibles sous forme de taches jaunes ou brunes sur fond blanc. La meilleure révélation est obtenue par pulvérisation d'une

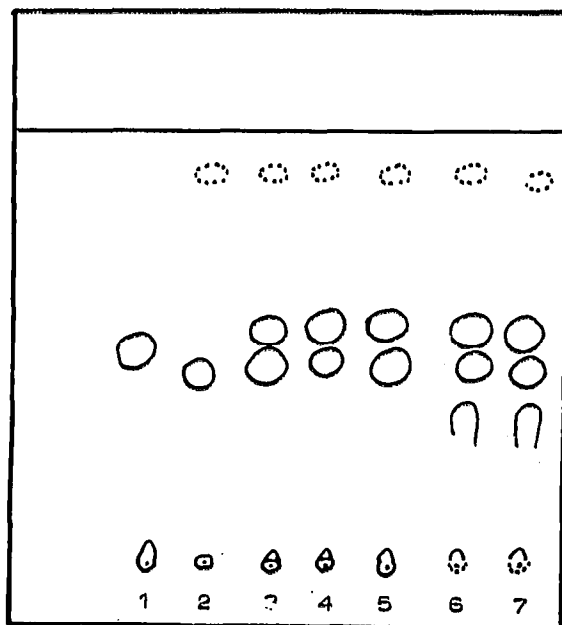


Fig. 3. Séparation d'hydrocarbures aromatiques. 1 = rétène; 2 = pimanthréne (1 impureté); 3,4,5 = mélange des deux; 6,7 = mélange des deux et chrysène.

solution de pentachlorure d'antimoine à 20 % dans le tétrachlorure de carbone, éventuellement suivie d'une deuxième pulvérisation d'acide sulfurique-paraformaldéhyde. Les taches sont alors très diversement colorées: orange à bleu-noir sur fond blanc.

Nous avons ainsi réussi à séparer les hydrocarbures suivants: pyrène, anthracène, acénaphène, octahydroanthracène, naphthalène (solvant: cyclohexane) (Fig. 2), et sur une autre plaque le chrysène, le rétène et le pimanthrène (solvant: cyclohexane-5 % acétate d'éthyle) (Fig. 3). Les R_F s'échelonnent de 0.15-0.60 avec des taches très nettes alors que sans complexant les produits donnent des R_F allant de 0.45-0.60.

Il est évident que les modalités d'application du principe décrit ici sont très variées, tant en ce qui concerne la technique d'imprégnation de la plaque que pour la nature de l'agent complexant utilisé.

*Institut de Chimie**,
Strasbourg (France)

M. FRANCK-NEUMANN
P. JÖSSANG

¹ E. SONDHEIMER ET I. E. POLLAK, *J. Chromatog.*, 8 (1962) 413.

² E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962, p. 40.

³ J. HALMEKOSKI, *Suomen Kemistilehti*, 35 (1962) 39.

⁴ G. PASTUSKA, *Anal. Chem.*, 179 (1961) 427.

⁵ B. DE VRIES, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1049.

⁶ L. J. MORRIS, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1238.

Reçu le 3 août 1963

* 2, Rue Goethe, Strasbourg.

J. Chromatog., 14 (1964) 280-283

Dünnschichtchromatographisches Verhalten herbicidwirksamer Verbindungen

Wir haben im Rahmen unserer analytischen Untersuchungen über Pesticide auch die Möglichkeiten des Nachweises, der Trennung und der Bestimmung herbicidwirksamer Verbindungen auf dünnschichtchromatographischem Wege geprüft. Die Arbeiten wurden vorerst mit *sym.*-Triazin-Derivaten und Phenoxyalkancarbonsäureester begonnen. Hierbei sollte vor allem die Leistungsfähigkeit der Methode gegenüber chemisch sehr ähnlichen Verbindungen untersucht werden.

Triazine

In die Arbeit wurden folgende *sym.*-Triazine einbezogen: 2-Methoxy-4-äthylamino-6-isopropylamino- (Atraton), 2-Methoxy-4,6-bis-(isopropylamino)- (Prometon), 2-Methylmercapto-4,6-bis-(isopropylamino)- (Prometryn), 2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)- (Simazin), 2-Chlor-4,6-bis-(isopropylamino)- (Propazin) und 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino- (Atrazin).

Als geeignetes Sprühreagenz für die O- und S-haltigen Verbindungen (Prometon, Atraton, Prometryn) erwies sich Dragendorffs-Reagenz nach MUNIER UND

J. Chromatog., 14 (1964) 283-285