

ANALYSE DE TANINS SYNTHÉTIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE

J. AURENGE, G. BARBE-RICHAUD ET L. GELPI

Progil-LCR, Avenue J. Jaurès, Décines, Isère (France)

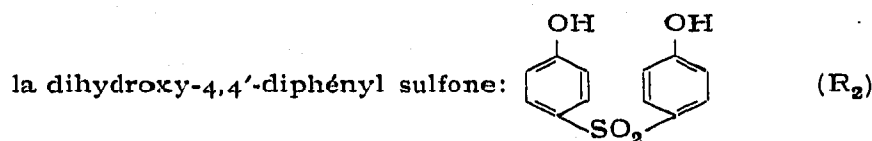
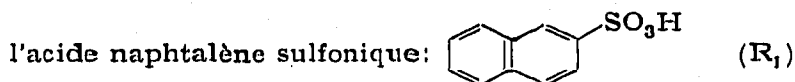
(Reçu le 11 octobre 1965)

INTRODUCTION

Les tanins synthétiques sont des produits de polycondensation formaldéhydique de composés à fonctions phénoliques et sulfoniques.

L'activité tannante est liée à la présence des composés phénoliques condensés, au degré de cette condensation ainsi qu'au degré de sulfonation; le mélange et l'interaction des produits phénoliques avec les composés sulfoniques constituent le tanin définitif dit de "remplacement".

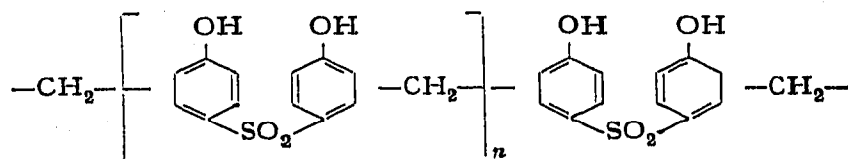
Nous avons plus spécialement étudié les tanins de remplacement à base de naphthalène et de dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone. Les matières premières de synthèse de ces tanins sont les suivantes:



le formaldéhyde: HCHO

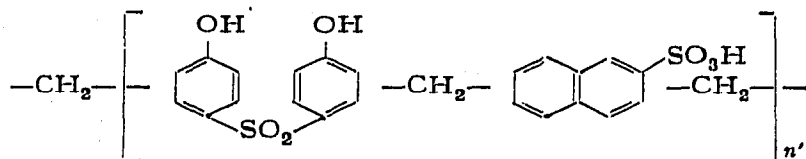
Le schéma simplifié de la synthèse des tanins de ce type est le suivant:

(1) Polycondensation de la dihydro-4,4'-diphényl sulfone en présence de formol. On obtient un résol de sulfone dont les motifs sont du type suivant:



(*n* a plusieurs valeurs)

(2) Condensation de l'acide naphthalène sulfonique sur le résol en présence de formaldéhyde: on obtient ainsi un tanin définitif dont les motifs sont du type suivant:



REICH¹ admet une structure analogue: $R_1-(CH_2-R_1)_n$; $R_1-(CH_2-R_2)_n$; $R_2(CH_2-R_2)_n$. Il existerait en outre des radicaux méthylol ($-CH_2OH$) fixés sur le noyau aromatique de certaines chaînes.

Les études analytiques de ces mélanges complexes sont relativement rares.

Des études par chromatographie sur papier sur des tanins naturels ont déjà été réalisées; citons entre autres ROUX ET EVELYN² qui séparèrent des composés flavoniques et des tanins naturels au moyen d'un ternaire *n*-butanol-acide acétique-eau. ROUX ET MAIHS³ adaptèrent différents révélateurs au cas de ces tanins naturels. Par ailleurs FREEMAN⁴ a utilisé un éluant alcalin à base de *n*-butanol et ammoniacque pour la séparation de phénols alcools simples.

Pour étudier certains points particuliers de la fabrication des tanins synthétiques REICH a utilisé un couple similaire (*n*-butanol-ammoniacque, 3:1) pour séparer les dérivés méthylol du dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone^{1,5} ainsi que le ternaire *n*-butanol-acide acétique-eau (4:1:5) pour l'étude de la condensation formaldéhydrique du β -naphтол et des acides β -naphтол sulfoniques.

Les séparations précitées correspondent à des stades particuliers de la synthèse des tanins. Elles ne sont pas effectuées sur le produit final complexe: la chromatographie en couche mince nous a permis de résoudre ce problème, au moins en partie.

MISE EN OEUVRE DES ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE

Étude de la révélation

Dans le domaine des composés flavoniques et des tanins naturels ROUX ET MAIHS³ préconisaient les révélateurs suivants: alun ferrique, nitrate d'argent ammoniacal, benzidine diazotée, acide toluène sulfonique; REICH¹ de son côté utilisait un réactif ferrique. Sur chromatoplaque ces réactifs nous ont apporté des résultats médiocres. Par contre, l'absorption U.V. à 2540 Å sur support fluorescent (silice Merck GF 254) visualise très finement les composés.

Étude du support

Les supports déjà essayés étaient la cellulose dans le cas de la chromatographie sur papier et la poudre de polyamide dans le cas de la chromatographie sur colonne⁵. Nous avons essayé un adsorbant commun et bien adapté à la technique de CCM: la silice (silice Merck GF 254); il nous a donné toute satisfaction. L'activation est menée à 110° pendant 30 min.

Étude de l'éluion

Les essais réalisés avec des éluants pour chromato d'adsorption (chloroforme, acétate d'éthyle, éther...) n'ont donné aucune séparation. Par contre, la chromatographie de partage a pu résoudre le problème.

Éluion monodimensionnelle alcaline. L'éluant de REICH (*n*-butanol-ammoniacque, 3:1) ne convenait pas pour la chromatographie en couche mince sur silice, les produits

n'étant pas assez élués. Nous avons augmenté le pouvoir éluant de cette formule par adjonction d'un pourcentage d'eau. Le mélange obtenu étant hétérogène une addition d'éthanol a été nécessaire. Le solvant définitif adopté a la composition suivante: *n*-butanol-éthanol-ammoniaque RP-eau (75:10:15:10). Durée de la chromatographie 1 h 30; élution sur 15 cm.

Élution monodimensionnelle acide. L'éluant de ROUX, MAIHS ET EVELYN^{2,3} donne des résultats intéressants en chromatographie sur couche mince de silice, nous l'avons adopté. Il se compose de la phase supérieure du mélange: *n*-butanol-acide acétique RP-eau (4:1:5). Durée de la chromatographie: 2 h; élution sur 15 cm.

Élution bidimensionnelle. La chromatographie avec solvant acide est entreprise d'abord, suivie dans une direction perpendiculaire d'une chromatographie avec l'éluant alcalin.

APPLICATION

Nous avons soumis simultanément à la séparation chromatographique:

-Deux tanins A et B de condensation différente. Lors de la synthèse de ceux-ci le pourcentage initial en formaldéhyde était plus élevé pour le tanin A que pour le tanin B. On pouvait donc s'attendre à un degré de réticulation (ou de condensation) plus élevé pour le tanin A, ce que, nous le verrons plus bas, la chromatographie a confirmé.

-Les matières premières de synthèse (dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone, acide naphthalène sulfonique).

-Les produits intermédiaires que l'on peut obtenir par condensation formaldéhydrique: d'une part du dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone sur lui-même (résol de sulfone), d'autre part de l'acide naphthalène sulfonique sur lui-même.

La chromatographie sépare différents constituants qui ne sont pas obligatoirement des produits simples; nous verrons d'ailleurs que les constituants ou groupes de constituants séparés sont différents en élution acide et alcaline; c'est la technique bidimensionnelle qui donnera la meilleure résolution.

Élution alcaline

Sur la Fig. 1 qui rend compte de cette séparation, on peut souligner les points suivants:

(a) dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone: 2 constituants dont 1 principal ($R_F = 0.5$),

(b) acide naphthalène sulfonique: 2 constituants dont 1 principal ($R_F = 0.5$),

Les produits de départ de la synthèse ne sont donc pas purs.

(c) acide naphthalène sulfonique condensé: 10 constituants ($0 \leq R_F \leq 0.5$) dont celui de l'acide de départ ($R_F = 0.5$),

(d) résol de sulfone: 9 constituants ($0 \leq R_F \leq 0.5$) dont la sulfone de départ ($R_F = 0.5$).

Ces deux derniers produits condensés peuvent être considérés comme des produits intermédiaires dans la synthèse des tanins, leur complexité illustre celle que peut avoir un tanin terminé.

(e), (f) tanins A et B: séparation de 9 et 11 constituants ($0 \leq R_F \leq 0.5$) dont la sulfone et l'acide sulfonique de départ.

Remarquons que la comparaison de ces deux tanins est malaisée à partir des résultats de cette élution, ceci a justifié la recherche d'un éluant acide.

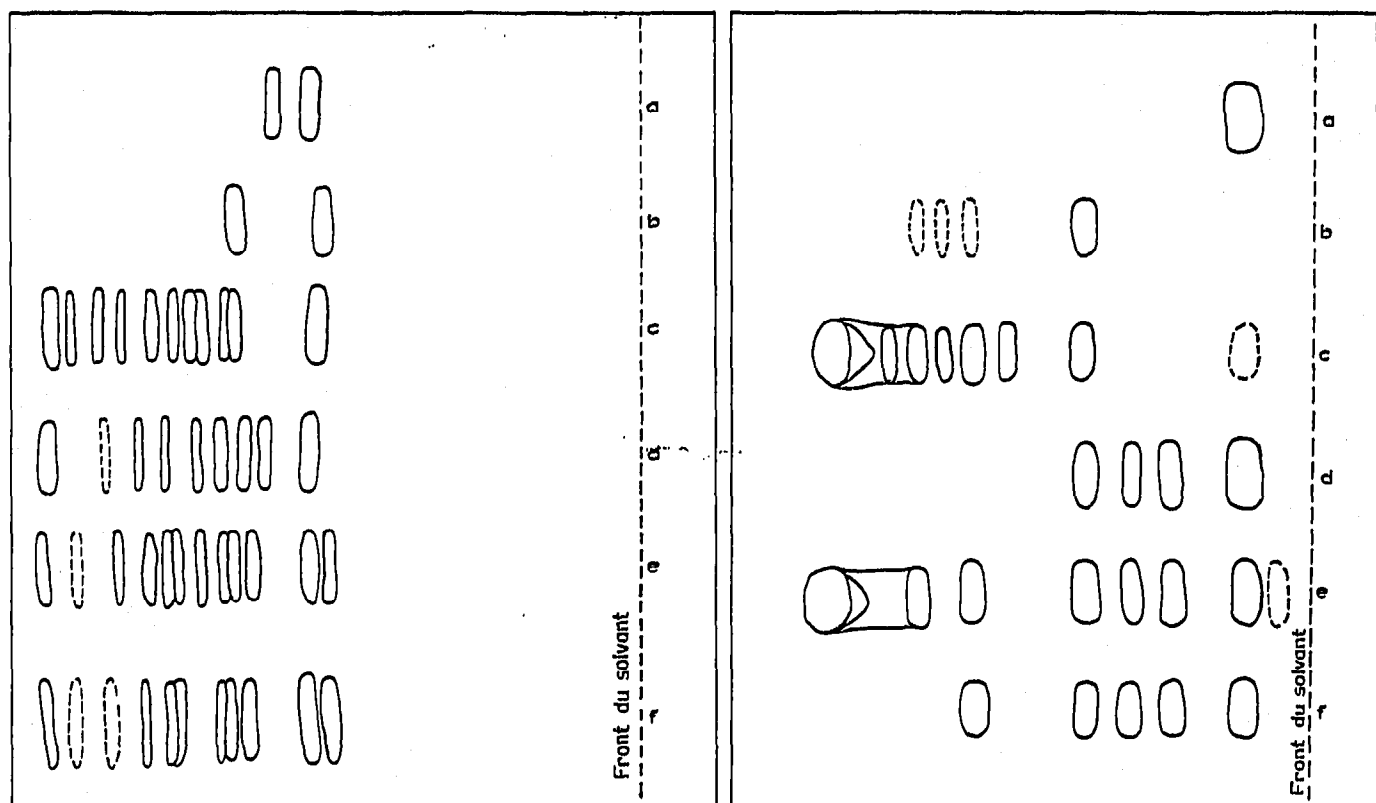


Fig. 1. Séparation de tanins synthétiques et matières premières brutes et semi-condensées. a = Dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone; b = acide naphthalène sulfonique; c = acide naphthalène sulfonique condensé; d = résol; e = tanin A; f = tanin B. Support: Silice GF 254 (Merck). Solvant: *n*-butanol-éthanol-ammoniacque RP-eau (75:10:15, v/v/v/v).

Fig. 2. Séparation de tanins synthétiques et matières premières brutes et semi condensées. a-f, voir la Fig. 1. Support: Silice GF 254 (Merck). Solvant: phase supérieure du mélange *n*-butanol-acide acétique RP-eau (4:1:5, v/v/v).

Élution acide

La Fig. 2 montre les séparations obtenues:

(a) dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone: un seul constituant ($R_F = 0.87$), la chromatographie acide ne sépare donc pas l'impureté vue en élution alcaline.

(b) acide naphthalène sulfonique: 4 constituants séparés dont un principal ($R_F = 0.50$),

(c) acide naphthalène sulfonique condensé: 7 constituants séparés avec traînée des produits très condensés ($0 \leq R_F \leq 0.50$) et acide sulfonique de départ,

(d) résol de sulfone: 4 constituants séparés ($0.55 \leq R_F \leq 0.87$) dont le dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone de départ,

(e) Tanin A: 7 constituants séparés avec traînée vers les basses valeurs de R_F ($0 \leq R_F \leq 0.90$).

(f) Tanin B: 5 constituants séparés: $0.35 \leq R_F \leq 0.87$.

Élution bidimensionnelle acide-basique

Les Figs. 3 et 4 montrent les chromatogrammes à deux dimensions des tanins A et B avec les références unidimensionnelles de chaque côté. On voit que le Tanin

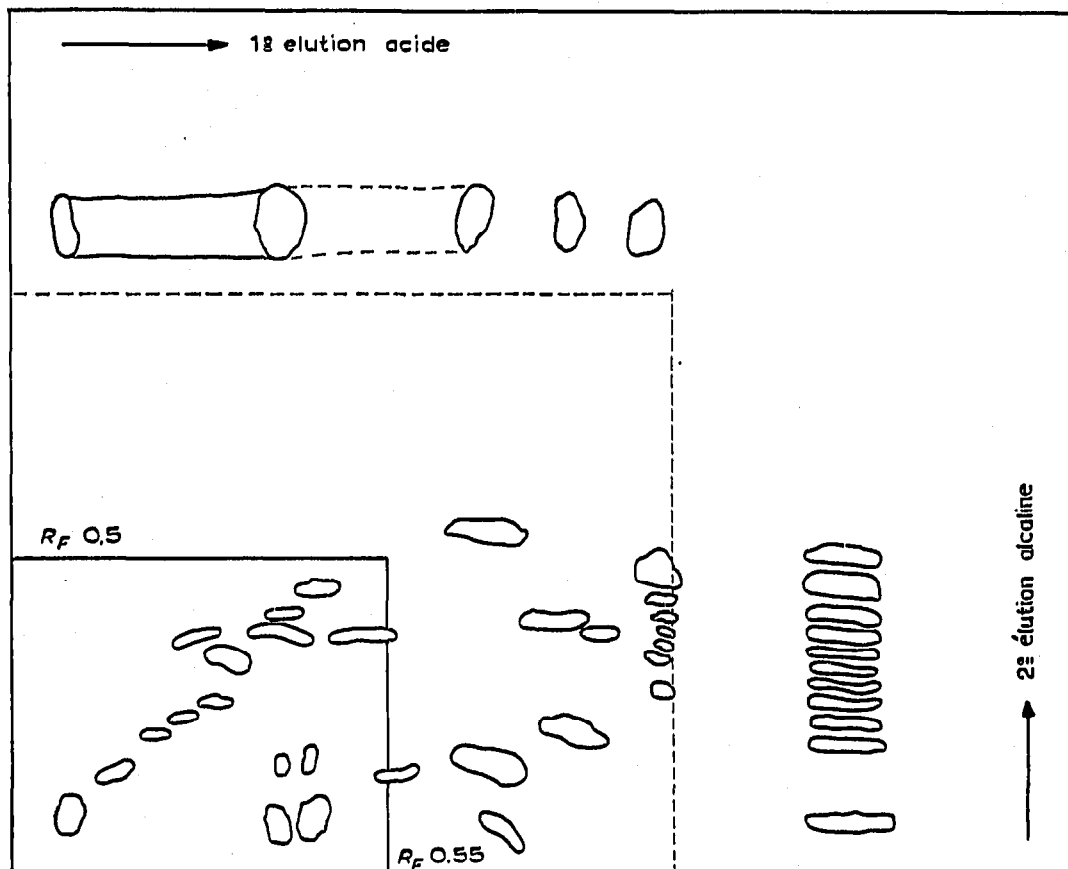


Fig. 3. Séparation en élution bidimensionnelle du tanin A. 1^{re} solvant: phase supérieure *n*-butanol-ac. acétique-eau (4:1:5). 2^e solvant: *n*-butanol-éthanol-ammoniaque RP-eau (75:10:15:10).

A est beaucoup plus complexe que le Tanin B. Le premier présente 28 constituants séparés tandis que le second en montre 13.

DISCUSSION

Nous étudierons d'abord les résultats obtenus sur les produits de condensation en présence de formaldéhyde, de la dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone, et de l'acide naphthalène sulfonique. Nous examinerons ensuite les résultats obtenus sur les tanins proprement dits.

Sulfone condensée et acide naphthalène sulfonique condensé

L'élution alcaline (Fig. 1) fournit d'excellentes séparations. Cependant, on observe que dans cette élution, les produits de condensation formaldéhydique issus de composés de nature différente comme la dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone et l'acide naphthalène sulfonique se placent à des R_F identiques. On peut donc penser que les séparations obtenues pour chaque produit condensé correspondent à des degrés différents de condensation ou de méthylation et non pas à la nature des produits de base.

L'élution acide (Fig. 2) par contre, répartit dans deux zones différentes du chromatogramme les produits condensés dérivant de chacun des composés de base:

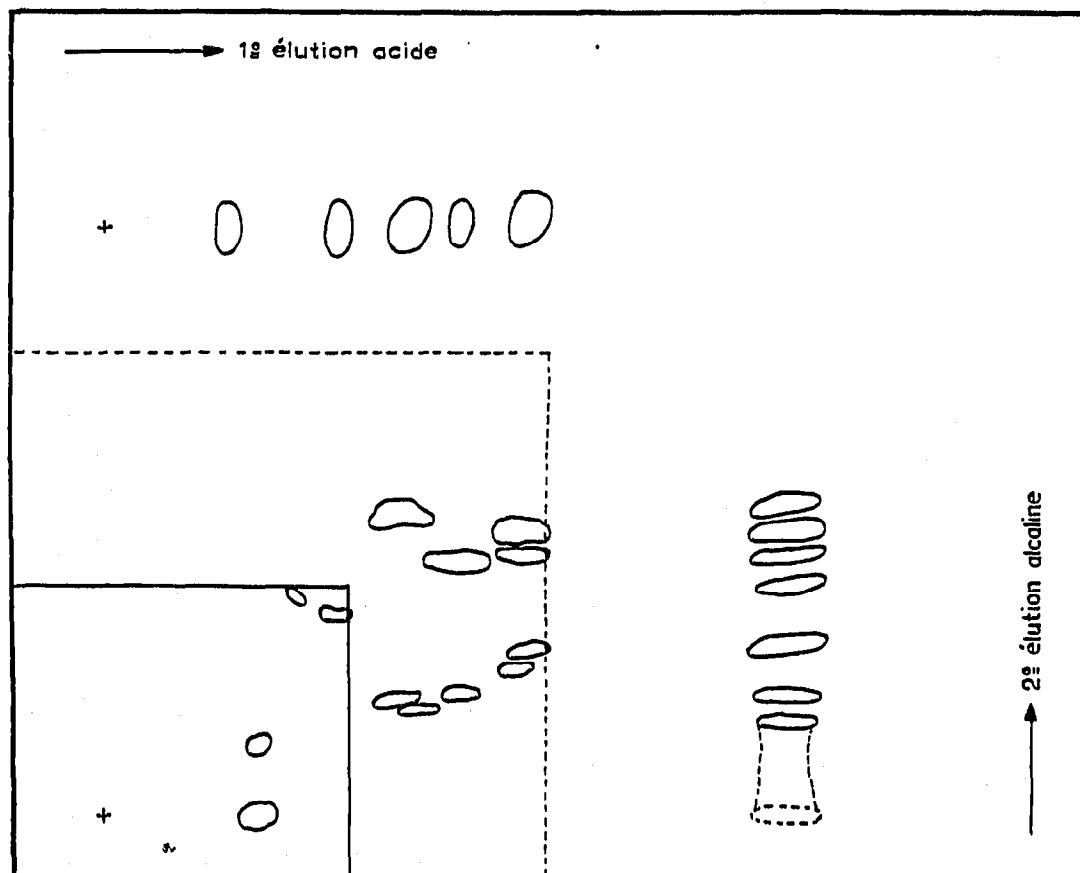


Fig. 4. Séparation en élution bidimensionnelle du tanin B. 1^{re} solvant: phase supérieur *n*-butanol-ac. acétique-eau (4:1:5). 2^e solvant: *n*-butanol-éthanol-ammoniaque RP-eau (75:10:15:10).

on observe en effet que la partie supérieure du chromatogramme ($R_F = 0.5$ à 0.9) est occupée par les produits de condensation dérivés de cette dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone, tandis que les produits de condensation de l'acide naphthalène sulfonique s'échelonnent de $R_F = 0.0$ à $R_F = 0.5$.

En conséquence, l'élution bidimensionnelle qui associe les effets des deux élutions précédentes, doit séparer le mélange de ces composés de base condensés, à la fois selon leur nature et selon leur degré de condensation ou de méthylation.

Tanins A et B

Du fait de l'action spécifique de chaque éluant, la comparaison des tanins A et B en élution simple (Figs. 1 et 2) ne peut fournir qu'un renseignement très partiel sur la différence de constitution qui peut exister entre eux.

On note qu'en élution alcaline (Fig. 1) les deux tanins sont très semblables entre eux, de la même façon que l'acide naphthalène sulfonique condensé et la dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone condensée présentent peu de différence.

En élution acide (Fig. 2) on remarque que le tanin A contient plus de constituants de bas R_F que le tanin B, ce qui pourrait s'interpréter comme une condensation plus poussée en chaînes naphthalènes sulfoniques.

En élution bidimensionnelle enfin (Figs. 3 et 4) on a noté une augmentation très sensible du nombre de constituants dans le tanin A (environ 28) par rapport au tanin

B (environ 13); les constituants supplémentaires du tanin A sont répartis dans les deux zones de séparation déterminées par l'éluition acide.

Comme nous l'avions supposé au début du paragraphe "APPLICATION", nous voyons en définitive que dans la synthèse de ces tanins, l'augmentation du taux de formaldéhyde a pour effet d'augmenter le nombre de constituants ce qui est en liaison avec une condensation plus élevée.

CONCLUSION

On peut dire en conclusion que la technique de chromatographie en couche mince a mis en évidence la complexité des tanins synthétiques. La comparaison de comportements chromatographiques des deux tanins pris comme exemples est en accord avec les différences des condensations obtenues lors des deux synthèses par variation des quantités de formaldéhyde mises en jeu.

La méthode analytique étant maintenant au point, un travail peut être actuellement envisagé pour étudier systématiquement l'influence des différents paramètres dans la synthèse de ces composés.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au L. C. R. PROGIL, Directeur Mr DEGEORGES, Chef du Département Mr NORMAND, que nous tenons à remercier ici.

RÉSUMÉ

La méthode décrite a permis la séparation de différents éléments composant les tanins synthétiques examinés.

Notre étude a porté essentiellement sur les tanins issus de la condensation de l'acide naphthalène sulfonique avec la dihydroxy-4,4'-diphényl sulfone en présence de formaldéhyde.

La technique de chromatographie en couche mince s'est révélée bien adaptée à la résolution de ce problème.

SUMMARY

The separation of different elements of some synthetic tannins is possible with the method described.

This study is primarily concerned with formaldehyde condensation products of 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone and naphthalenesulfonic acid. The application of thin-layer chromatography as an analytical tool in following the extent of condensation is indicated.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. REICH ET G. HEBESTREIT, *J. Prakt. Chem.*, 19 (1963) 303.
- 2 D. G. ROUX ET S. R. EVELYN, *J. Chromatog.*, 1 (1958) 537.
- 3 D. G. ROUX ET A. E. MAIHS, *J. Chromatog.*, 4 (1960) 65.
- 4 J. H. FREEMAN, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 955.
- 5 G. REICH ET G. HEBESTREIT, *J. Prakt. Chem.*, 19 (1963) 309.