

CHROM. 3346

## CONTRIBUTION DE L'ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE À L'ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE DES TANINS—SÉPARATIONS QUALITATIVE ET ANALYSE QUANTITATIVE

J. AURENGE ET L. GELPI

*Département Physique et Analyse, PROGIL-L.C.R., Avenue J. Jaurès, Décines, Isère (France)*

(Reçu le 27 novembre 1967)

---

### SUMMARY

*The contribution of thin-layer chromatographic analysis to the study of the synthesis of tannins—qualitative separation and quantitative analysis*

A thin-layer chromatographic method is described for tanning agents resulting from the condensation of naphthalenesulphonic acid and of dihydroxydiphenyl sulphone in the presence of formaldehyde.

The following reactions were studied:

Condensation of naphthalenesulphonic acid in the presence of formaldehyde alone.

Condensation of the dihydroxydiphenyl sulphone in the presence of formaldehyde alone, in which condensed sulphones are formed.

Formaldehyde condensation of the above condensed sulphones with naphthalenesulphonic acid, pre-condensed or non-condensed, the formaldehyde condensation forming the final tanning agent.

---

### INTRODUCTION

Après la présentation de la méthode analytique par chromatographie en couche mince que nous avons utilisée, cette étude expose les résultats obtenus dans l'analyse des mélanges complexes constitués par des tanins issus de la condensation d'acide naphthalène sulfonique et de dihydroxydiphényl sulfone en présence de formaldéhyde.

Nous avons étudié successivement:

La condensation de l'acide naphthalène sulfonique (ANS) sur lui-même en présence de formol.

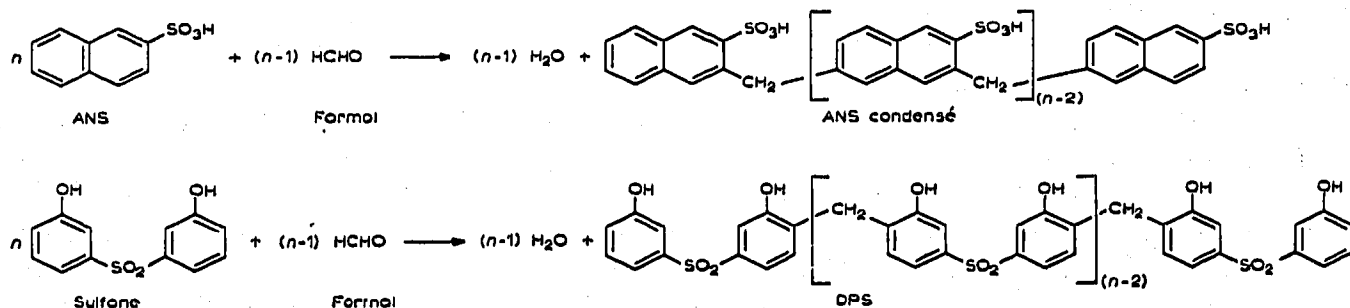
La condensation de la dihydroxydiphényl sulfone (DPS) sur elle-même en présence de formol qui donne le résol de sulfone.

La condensation formaldéhydique du résol sur de l'acide naphthalène sulfonique condensé au préalable ou non condensé en présence de formaldéhyde pour donner le tanin définitif.

PRÉSENTATION DE LA SYNTHÈSE DES TANINS

Schéma des synthèses réalisées

Le schéma ci-dessous représente les formules développées de l'acide naphthalène sulfonique et de la sulfone, ainsi que le mode de condensation de ces deux produits avec le formaldéhyde :

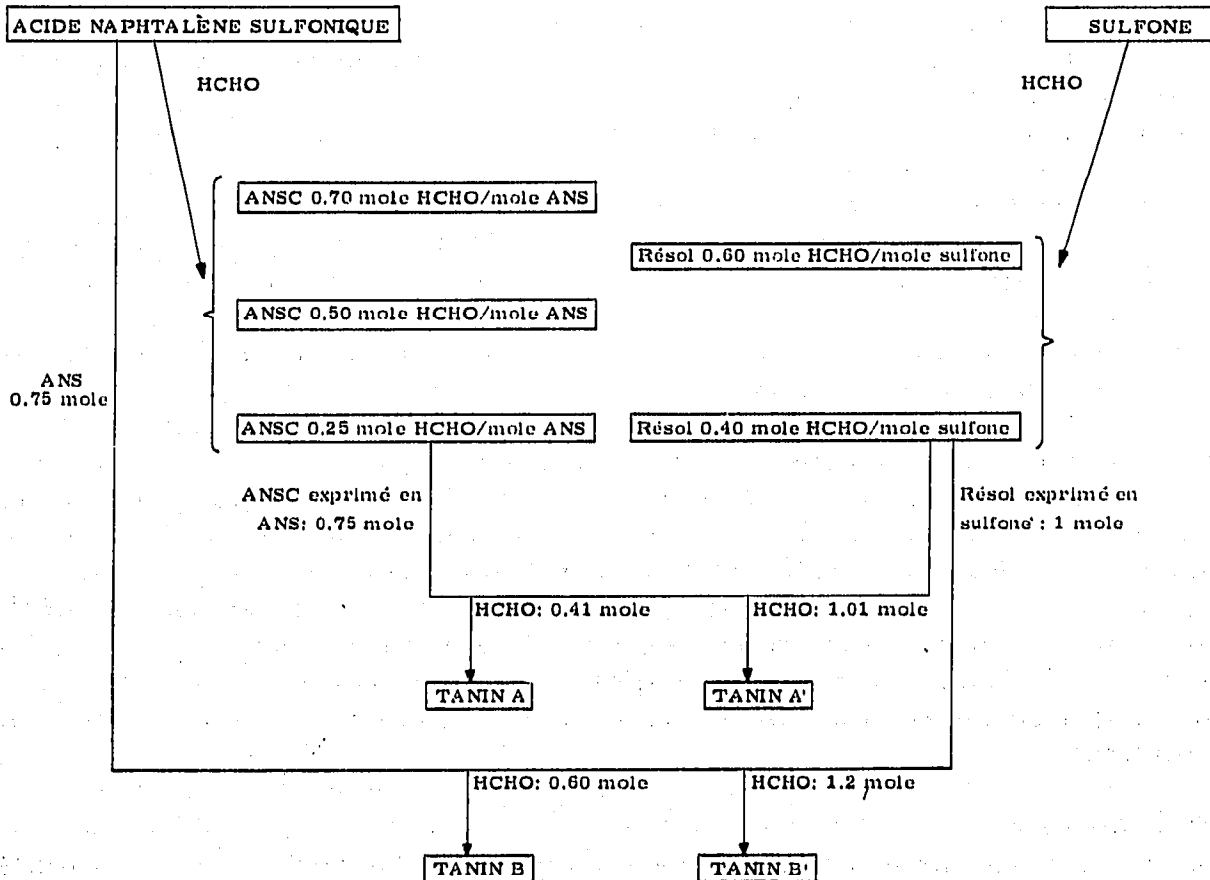


Le Tableau I donne la stœchiométrie des différentes synthèses réalisées.

Nous sommes en présence d'une part de trois condensations d'acide naphthalène sulfonique (ANS), différentes par la quantité de formol mise en jeu, d'autre part, de deux condensations de dihydroxydiphényl sulfone (DPS) différentes pour la même

TABLEAU I

SCHEMA DE LA SYNTHÈSE DES TANINS



raison. Les tanins A et A' sont issus de la condensation formaldéhydique d'un résol sur de l'acide naphthalène sulfonique préalablement condensé.

Les tanins B et B' sont issus de la condensation du même résol sur l'ANS non condensé avec des quantités de formaldéhyde identiques aux quantités totales mises en jeu précédemment. Ainsi la comparaison de A et B d'une part et de A' et B' d'autre part, permettra de voir l'influence de la précondensation de l'ANS sur la composition finale des tanins.

#### *Aperçu du mode opératoire*

*Synthèse de l'acide naphthalène sulfonique condensé.* On condense l'acide naphthalène sulfonique en présence de formol vers 100° à reflux.

*Synthèse des résols.* La dihydroxydiphényl sulfone est condensée avec le formaldéhyde en milieu alcalin à reflux vers 100°. Ensuite on réalise sur la résine obtenue une fixation de radicaux  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$  par du formol et du sulfite de sodium en autoclave sous pression vers 120°. Le mélange réactionnel est acidifié et le résol précipite.

*Synthèse des tanins.* On met à reflux à 100° l'acide naphthalène sulfonique condensé ou non avec le résol et le formaldéhyde.

#### PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE ANALYTIQUE UTILISÉE

##### *Analyse qualitative*

L'essentiel de la séparation qualitative par chromatographie en couche mince proposée a fait l'objet d'une récente publication<sup>1</sup>. Nous rappellerons cependant succinctement les principaux points de cette étude :

Les tanins testés sont des condensats d'acide naphthalène sulfonique, de dihydroxydiphényl sulfone et de formaldéhyde.

Les séparations sont réalisées par chromatographie en couche mince d'après les conditions opératoires suivantes :

*Support:* Silice fluorescente à 2500 Å et activée à 110°.

*Chromatographie monodimensionnelle.* Éluant acide : phase supérieure du mélange *n* butanol-acide acétique-eau (40 : 10 : 50), le temps d'éluion est de 2 h. Éluant basique : *n* butanol-ethanol-ammoniaque-eau (75 : 10 : 15 : 10), le temps d'éluion est de 2 h.

*Chromatographie bidimensionnelle.* On entreprend d'abord une chromatographie acide puis dans le sens perpendiculaire une chromatographie alcaline.

*Révélation.* L'absorption à la lumière ultraviolette à 2500 Å sur support fluorescent visualise finement tout l'ensemble des composés.

Depuis le premier travail publié de nouvelles révélations ont amélioré encore la visualisation des composés et ce sur un plan spécifique : le fluoborate de *p*-nitrobenzène diazonium permet de révéler tous les composés phénoliques par copulation.

Les plaques pulvérisées de jaune de pinacryptol et examinées en lumière ultraviolette sur support fluorescent, présentent pour la sulfone condensée et pour les tanins des taches bleu noir et pour l'acide naphthalène sulfonique condensé, des taches jaune brun, ce qui permettra de différencier l'acide naphthalène sulfonique non réagi dans le tanin final.

##### *Analyse quantitative*

Nous avons mis au point une méthode d'analyse quantitative sur deux produits

résiduels de réaction: l'acide naphthalène sulfonique (ANS) non réagi et la dihydroxydiphényl sulfone (DPS) non réagie.

Ce dosage est réalisé à partir des chromatoplaques par photodensitométrie en lumière ultraviolette à 2500 Å au moyen du densitomètre Joyce et de son adaptateur pour chromatographie en couche mince.

Le dosage est réalisé en lumière réfléchiée et la méthode adoptée est celle des étalons externe: on dépose sur une largeur de 15 mm les mélanges à doser; à côté et de la même façon on dépose des étalons synthétiques de quantités connues de composés à doser; après élution chromatographique on densitometre l'ensemble et on dose la DPS ou l'ANS dans les mélanges par rapport aux étalons. L'erreur inhérente à la méthode est de:  $\pm 10\%$  en valeur relative.

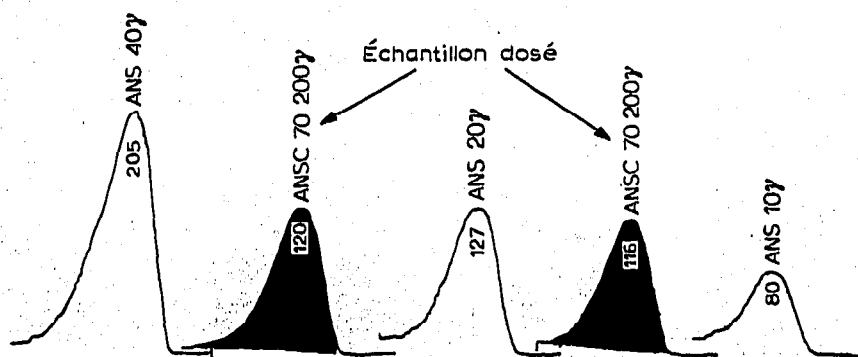


Fig. 1. Enregistrement densitométrique de dosage d'ANS libre dans l'ANS condensé.

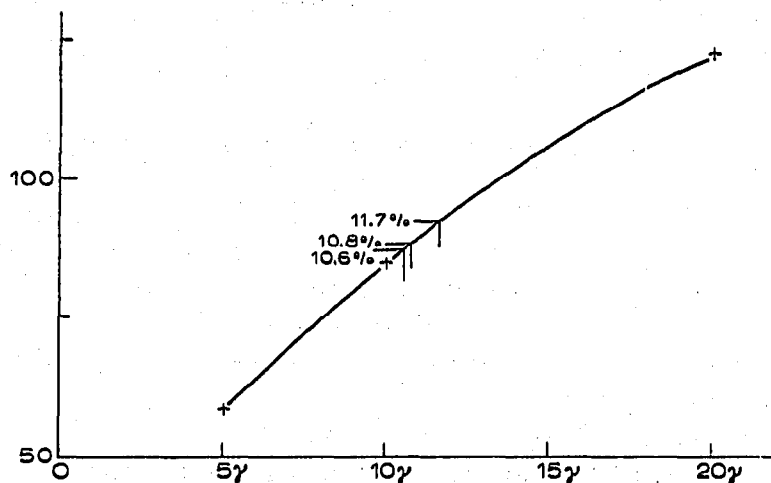


Fig. 2. Dosage de l'ANS dans l'ANSC 70, 1 h, 11%.

Les Figs. 1 et 2 représentent l'enregistrement densitométrique d'un dosage d'ANS ainsi que la courbe correspondante.

#### ÉTUDE DE LA CONDENSATION DE L'ACIDE NAPHTALÈNE SULFONIQUE

##### Séparation qualitative

Sur silice fluorescente à 2500 Å les produits sont bleu foncé sur fond bleu, tandis qu'après réaction au jaune de pinacryptol ces produits forment des taches jaune brun sur fond vert clair.

**Élution alcaline.** Les composés se séparent en 8 différents niveaux bien nets compris entre  $R_F = 0$  et  $R_F = 0.5$ .

**Élution acide.** Les composés se séparent en 7 à 8 différents niveaux compris entre  $R_F = 0$  et  $R_F = 0.8$ . Les mêmes remarques signalées pour l'élution alcaline sont à noter.

**Élution bidimensionnelle.** L'ANS condensé se situe sur le chromatoplaque sur une diagonale caractéristique de  $R_F = 0$  à 1 en élution acide et de  $R_F = 0$  à 0.5 en élution alcaline.

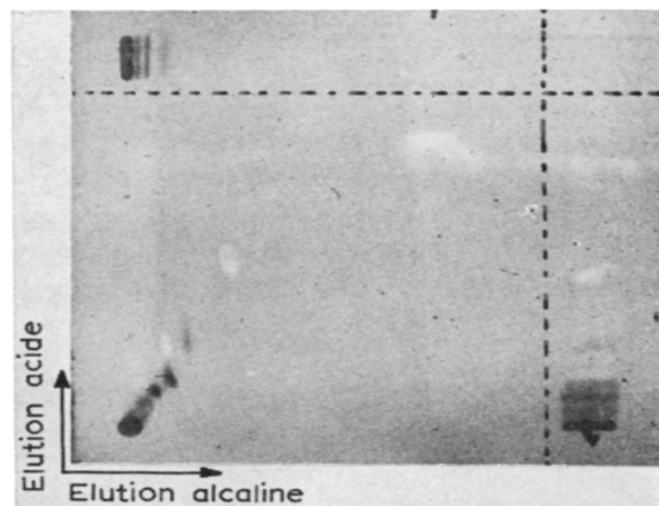
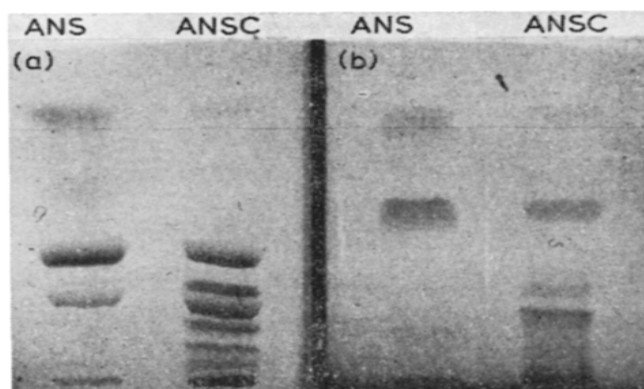


Fig. 3. Condensation de l'acide naphthalène sulfonique. (a) Élution monodimensionnelle alcaline; (b) élution monodimensionnelle acide.

Fig. 4. Élution bidimensionnelle avec témoins élutions monodimensionnelles acide et alcaline.

#### *Étude de la condensation en fonction du temps et de la concentration en formaldéhyde— Dosage de l'acide résiduel*

On constate peu de variations pour les échantillons condensés pendant un temps différent à taux de formaldéhyde constant; par contre, les différences sont notoires pour les échantillons condensés à temps constant mais avec un taux de formaldéhyde variable; on constate un résidu d'acide naphthalène sulfonique non réagi qui diminue lorsque la concentration en formaldéhyde augmente, le phénomène inverse se produisant pour les composés de  $R_F$  les plus bas.

Résultats du dosage de ANS résiduel:

Le domaine de dosage densitométrique de l'acide résiduel est situé entre 5 et 20  $\mu\text{g}$  d'ANS pur. La limite de détection est de l'ordre de 0.5  $\mu\text{g}$ .

Pourcentage d'ANS résiduel en fonction du temps: la réaction de condensation est très rapide puisque nous avons noté des pourcentages identiques au bout de 1/4 d'heure et au bout de 9 h.

Pourcentage d'ANS résiduel en fonction de la quantité de formol mise en jeu. La courbe (Fig. 5) présente ces résultats.

#### ÉTUDE DE LA CONDENSATION DE LA DIHYDROXYDIPHENYLSULFONE (DPS) EN RÉVOL

##### *Séparation qualitative*

Sur silice fluorescente à 2500 Å, les produits présentent une révélation identique

à celle de l'ANS condensé; par contre, après pulvérisation de jaune de pinacryptol les constituants des résols sont noirs sur un fond vert clair ce qui permet de différencier ces composés de l'ANS condensé.

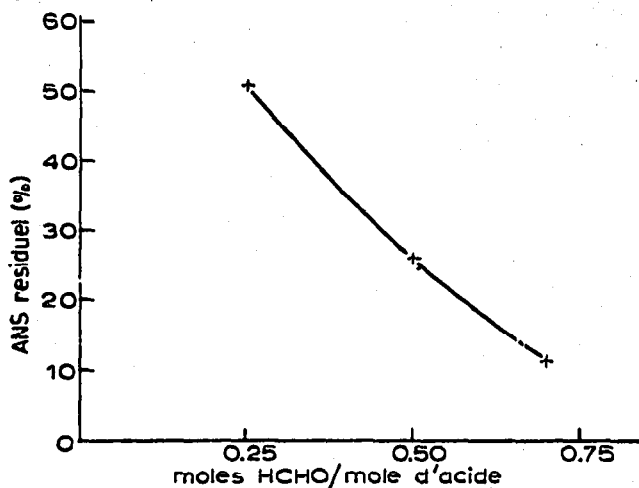


Fig. 5. Pourcentage d'acide naphthalène sulfonique résiduel dans l'acide condensé en fonction du taux de formaldéhyde utilisé.

**Élution alcaline.** Les composés présentent 8 à 10 niveaux différents de  $R_F$  compris entre 0 et 0.5; ils se trouvent donc au même endroit que les condensats d'ANS.

**Élution acide.** Tous les composés rentrant dans la constitution des résols se retrouvent non séparés au front du solvant ( $R_F = 1$ ) ce qui permet de les séparer de l'ANS condensé.

**Élution bidimensionnelle.** Étant donné la position des résols en élution acide, la chromatographie bidimensionnelle situe ces produits le long de la ligne de  $R_F = 1$  en élution acide et  $R_F = 0$  à 0.5 en élution alcaline.

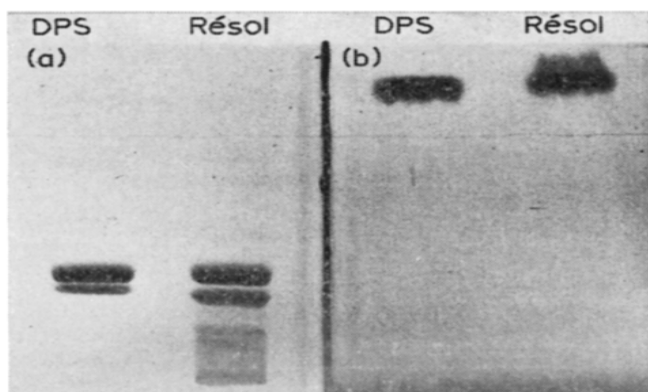


Fig. 6. Condensation de la dihydroxydiphényl sulfone. (a) Élution monodimensionnelle alcaline; (b) élution monodimensionnelle acide.

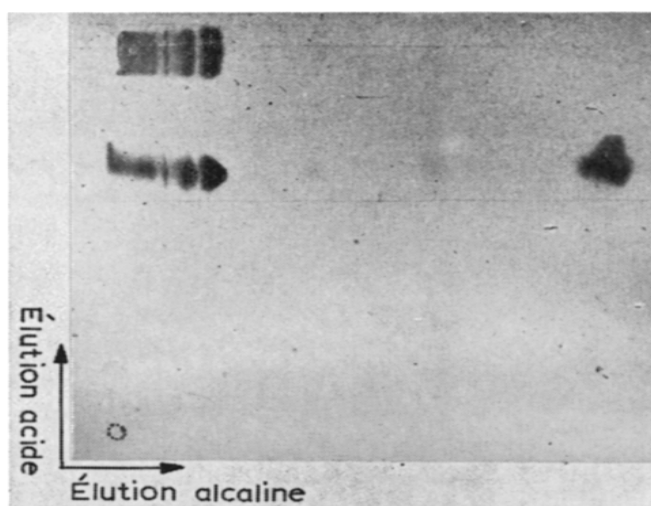


Fig. 7. Élution bidimensionnelle de résol.

*Étude de la condensation en fonction du temps et de la concentration en formaldéhyde—  
Dosage de la DPS résiduelle*

Le temps a peu d'effet sur la réaction. Après 1 heure la réaction est très avancée; entre 1 heure et 6 heures, on constate cependant qualitativement une augmentation des produits de  $R_F = 0$  tandis que le taux de la sulfone résiduelle varie assez peu.

Par contre, l'augmentation de la concentration en formaldéhyde a pour effet de diminuer la concentration en DPS résiduelle que nous avons évaluée au paragraphe qui suit:

Résultats du dosage de DPS résiduelle:

Le domaine de dosage est compris entre 1 et 10  $\mu\text{g}$ , la limite de détection descendant bien au-dessous de 0.5  $\mu\text{g}$ .

Pourcentage de DPS résiduelle en fonction du temps: on a pu constater que la réaction était terminée au bout d'une heure, car les pourcentages de DPS sont identiques après 6 h de réaction.

Pourcentage de DPS résiduelle en fonction de la quantité de formol utilisée.

Deux concentrations seulement ont été testées (Tableau II):

TABLEAU II

ÉVALUATION DE LA DPS RÉSIDUELLE DANS LE RÉVOL

Concentration de formaldéhyde	1 mole HCHO/mole DPS	1.5 mole HCHO/mole DPS
% DPS résiduelle	32 %	21 %

ÉTUDE DE LA CONDENSATION DES TANINS

*Séparation qualitative*

Sur silice fluorescente à 2500 Å les chromatoplaques présentent comme pour le reste des taches bleu foncé sur fond fluorescent bleu. Après réaction au jaune de pinacryptol, les composés appartenant à l'acide naphthalène sulfoné résiduel sont bruns, les composés appartenant au révol résiduel ainsi qu'au tanin condensé apparaissent en noir sur fond vert clair.

*Élutions monodimensionnelles.* Les domaines des produits élués se trouvent:

pour l'éluion alcaline à des  $R_F$ :  $0 \leq R_F \leq 0.5$ ; pour l'éluion acide à des  $R_F$ :  $0 \leq R_F \leq 1$ .

En éluions alcaline et acide les produits de  $R_F \sim 0$  semblent se trouver en quantité importante. La réaction différente des constituants de l'ANSC résiduel permet de repérer facilement ces derniers (Fig. 8).

*Éluion bidimensionnelle (Fig. 9).* L'éluion bidimensionnelle permet de visualiser finement: le révol résiduaire au front de l'éluion acide y compris la sulfone non réagie; les constituants de l'ANSC résiduel (en brun) y compris l'ANS de départ qui n'a pas réagi (sur la diagonale); des constituants nouveaux qui ne se trouvent ni dans le révol ni dans l'ANSC de départ. Il y a donc bien eu réaction entre ces deux derniers constituants et formation de composés plus condensés.

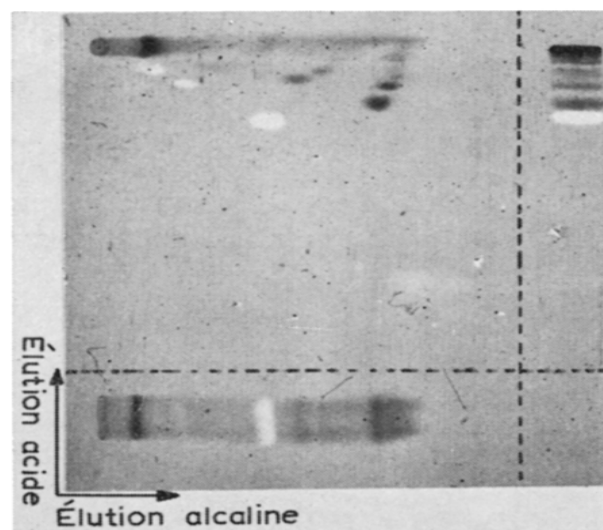
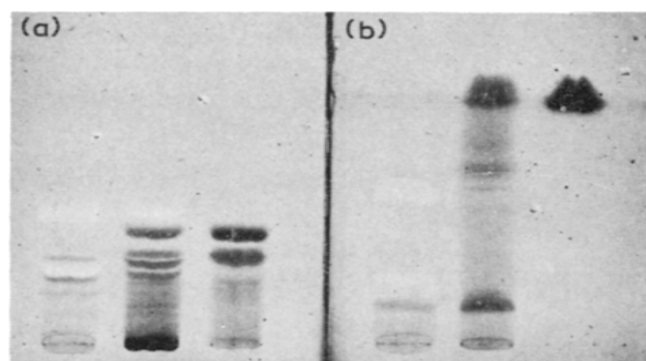


Fig. 8. Élutions monodimensionnelles alcaline (a) et acide (b) de ANSC tanin A résol.

Fig. 9. Élution bidimensionnelle avec élutions monodimensionnelles témoins acide et alcaline.

### Étude quantitative

Sur le plan quantitatif nous avons pu évaluer les quantités de sulfone et d'ANS résiduelles. Ces dosages ont été réalisés par densitométrie U.V. après élution alcaline. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau III.

TABLEAU III

ÉVALUATION DE L'ANS ET DE LA DPS RÉSIDUELLE DANS LES TANINS

	<i>DPS</i> <i>résiduelle</i> (%)	<i>ANS</i> <i>résiduel</i> (%)
Tanin A	3.2	8
Tanin A'	0.4	2.2
Tanin B	1.1	8.5
Tanin B'	0.7	6.5

De la comparaison en bidimensionnelle des différents tanins, on peut tirer les conclusions suivantes:

(1) Plus la quantité totale de formol rentrant en réaction est importante, plus faibles sont les résidus d'ANS ou de sulfone libre ou condensée.

(2) La précondensation de l'ANS avant réaction avec le résol diminue l'importance de la condensation avec ce résol dont une partie reste libre dans le mélange tanin formé.

### CONCLUSION

Sans prétendre avoir résolu l'ensemble du problème analytique que constituent des mélanges aussi complexes que les tanins synthétiques, cette étude montre l'intérêt que présente la technique de chromatographie en couche mince dans la séparation



des produits constituant ces mélanges ainsi que dans la recherche des conditions de synthèse les plus intéressantes.

#### RÉSUMÉ

La technique de chromatographie en couche mince associée sur le plan quantitatif à la photodensitométrie a permis d'aborder l'analyse de mélanges tannants complexes. Ces mélanges étaient issus de la condensation de l'acide naphthalène sulfonique et de la dihydroxydiphényl sulfone en présence de formaldéhyde.

#### BIBLIOGRAPHIE

1 J. AURENGE, G. BARBE-RICHAUD ET L. GELPI, *J. Chromatog.*, 22 (1966) 369.

*J. Chromatog.* 34 (1968) 186-194