

CHROM. 8578

## Note

### Chromatographie sur couche mince des polyols

J.-P. PAPIN et M. UDIMAN

*Laboratoire de Recherche Analytique, Service des Contrôles, L'Industrie Biologique Française S.A.\*  
B.P. No. 48, 92231-Gennevilliers (France)*

(Reçu le 9 juin 1975)

Nous proposons une méthode générale qui a pour but la séparation des polyols de C<sub>3</sub> à C<sub>6</sub>, auxquels nous avons adjoint quelques heptitols et un cyclitol. Nous avons laissé de côté le cas des glycols. Cette méthode a pour principal intérêt la différenciation souvent difficile des isomères, en particulier dans le cas des hexitols. Elle a l'avantage d'utiliser des plaques toutes préparées du commerce, sans imprégnation préalable. Elle permet, entre autres, l'identification aisée des polyols dont l'usage est courant et qui pose souvent des problèmes analytiques non négligeables de caractérisation: inositol, glucitol, dulcitol, mannitol, xylitol, érythritol, glycérol, etc.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

##### *Support*

Nous avons utilisé les plaques finies pour CCM 20 × 20 cm, Merck Art. 5721, gel de silice 60, épaisseur de la couche 0.25 mm sur support de verre.

##### *Solvants*

Nous avons retenu treize solvants de préparation aisée (en phase unique à la température du laboratoire): (1) acétone-eau (90:10)<sup>1</sup>; (2) éthanol-acétone-eau (40:50:10); (3) isopropanol-acétone-eau (40:50:10); (4) propanol-acétone-eau (40:50:10); (5) isopropanol-acétate d'éthyle-eau (83:11:6)<sup>2</sup>; (6) isopropanol-acétate d'éthyle-eau (70:20:10); (7) propanol-acétate d'éthyle-eau (70:20:10)<sup>3</sup>; (8) isopropanol-acide borique 0.1 M (80:20); (9) isopropanol-acide borique 0.1 M (85:15)<sup>4</sup>; (10) propanol-acide borique 0.1 M (85:15); (11) isopropanol-éthanol-acide borique 0.1 M (42.5:42.5:15); (12) isopropanol-acétate d'éthyle-acide borique 0.1 M (70:15:15); (13) éthanol-acétone-acide borique 0.1 M (40:50:10).

##### *Produits étudiés*

Les produits étudiés sont mentionnés dans le Tableau I.

*Technique de préparation des polyols au laboratoire.* Les polyols marqués d'un astérisque dans le Tableau I ont été préparés au laboratoire par réduction de l'ose

\* Filiale de Pechiney-Ugine-Kuhlmann S.A.

TABLEAU I  
PRODUITS ÉTUDIÉS

<i>Polyol</i>	<i>Composé</i>	<i>Origine</i>
<i>Alditols</i>		
Triol	Glycérol	Prolabo (Paris, France)
Tétritols	Érythritol L-Thréitol*	Merck (Darmstadt, R.F.A.)
Pentitols	Ribitol (adonitol) D-Arabitol Xylitol	Merck Merck Merck
Hexitols	Allitol* D-Mannitol D-Talitol* (D-altritol) Galactitol (dulcitol) D-Glucitol (sorbitol) L-Iditol*	Merck Merck Merck
Heptitols	D-Glycéro-D-mannoheptitol* (Volémitol) D-Glycéro-D-galactoneptitol (Perséitol) D-Glycéro-D-glucoheptitol* ("β-Sédoheptitol")	Sigma (St. Louis, Mo., É.U.)
<i>Cyclitol</i>	<i>méso</i> -Inositol	Merck
<i>Désoxy-alditols</i>	Désoxy-2-D-ribitol* Désoxy-2-D-glucitol* Désoxy-2-D-galactitol* Désoxy-6-D-glucitol* Désoxy-6-L-mannitol* Désoxy-6-L-galactitol* Désoxy 2,6-D-allitol*	

\* Préparé au laboratoire.

correspondant suivant la technique de Shaw et Moss<sup>5</sup>. À 10 ml d'une solution 0.01 M d'ose, on ajoute 40 mg de borohydrure de potassium et on laisse en contact pendant 1 h. On détruit l'excès de borohydrure par quelques gouttes d'acide acétique. On évapore sous vide à 40°, à l'évaporateur rotatif, jusqu'à obtention d'un résidu sirupeux. On reprend trois fois le résidu par 3 ml d'acide chlorhydrique à 1% dans le méthanol en évaporant à sec à chaque fois, afin d'éliminer le borate de méthyle.

Les polyols mentionnés dans le Tableau II ont été obtenus directement par réduction.

Deux polyols ont été obtenus par d'autres méthodes: L-Thréitol a été préparé par réduction de l'ester diéthylique de l'acide L-tartrique. Allitol a été obtenu par réduction du D-psicose, lui-même obtenu par épimérisation du D-fructose dans la pyridine<sup>6</sup>.

#### Technique chromatographique

Le dépôt est de l'ordre de 1-2  $\mu$ l d'une solution 0.01 M de polyol, à 1.5 cm du bord inférieur de la plaque. La plaque est déposée dans la cuve contenant le sol-

TABLEAU II  
POLYOLS OBTENUS PAR RÉDUCTION

<i>Polyol</i>	<i>Ose</i>	<i>Origine</i>
D-Talitol	D-Talose	Fluka (Buchs, Suisse)
L-Iditol + D-glucitol	L-Sorbose	Roquette (Lestrem, France)
D-Glycéro-D-mannoheptitol	D-Mannoheptulose	Merck
D-Glycéro-D-galactoheptitol		
D-Glycéro-D-glucoheptitol	D-Glucoheptose	Sigma
Désoxy-2-D-ribitol	Désoxy-2-D-ribose	Merck
Désoxy-2-D-glucitol	Désoxy-2-D-glucose	Merck
Désoxy-2-D-galactitol	Désoxy-2-D-galactose	Fluka
Désoxy-6-L-mannitol	L-Rhamnose	Fluka
Désoxy-6-L-galactitol	L-Fucose	Fluka
Désoxy-6-D-glucitol	D-Quinovose	Sigma
Désoxy-2,6-D-allitol	D-Digitoxose	Merck

vant. La migration du solvant doit être au moins égale à 15 cm du point de départ. Le séchage s'effectue à l'air chaud.

#### Détection des taches

Dans le système de révélation classique des polyols, métaperiodate-benzidine, la benzidine est actuellement remplacée pour des raisons de sécurité par la "tétrabase" ou tétraméthyl-diamino-4,4'-diphénylméthane (Prolabo, Paris, France).

La révélation s'obtient par pulvérisation du réactif 1, puis, après 5 min de contact, par pulvérisation du réactif 2 qui sont les suivants: (1) solution aqueuse à 0,1 % de métaperiodate de sodium et (2) solution de "tétrabase", se composant de "tétrabase" (2 g), acétone (80 ml) et acide acétique (20 ml). Après léger chauffage à l'étuve à 50°, les polyols apparaissent sous forme de taches blanches sur fond bleu ciel.

#### RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les  $R_F$  obtenus par la méthode décrite ci-dessus sont donnés à titre indicatif, car ils varient légèrement selon les conditions de l'expérience; les  $R_X$  correspondent au rapport  $R_F$  polyol/ $R_F$  xylitol (Table III).

Dans les solvants 1-7, on constate que la migration des polyols linéaires tend à être inversement proportionnelle à leur poids moléculaire; en effet, le coefficient de partage du polyol dans la phase mobile diminue proportionnellement avec le nombre de groupements OH. Cependant, l'emploi des solvants non boratés (1-7) ne permet pas, en général, une séparation satisfaisante des hexitols; en particulier, il y a ambiguïté entre glucitol et dulcitol et, dans quelques systèmes, la séparation entre mannitol et talitol est insuffisante. Les solvants 8-13, utilisant l'acide borique, conviennent mieux à la séparation des hexitols du fait de la formation de complexes; on note cependant que mannitol et talitol sont peu différenciés. L'emploi des solvants 8, 9 et 11 est à conseiller pour la séparation du glucitol et du dulcitol. Le mannitol pourra être identifié en utilisant les systèmes 1-4. Pour l'ensemble des solvants proposés, la séparation du glycérol des tétritol et des pentitol est satisfaisante. Il est à noter toutefois que, dans la plupart des solvants boratés, xylitol et mannitol sont peu

TABLEAU III

VALEURS DES  $R_F$  ET DES  $R_X$  POUR LES SOLVANTS 1-13

	1		2		3		4		5	
	$R_F$	$R_X$								
C <sub>3</sub> Glycérol	0.74	2.05	0.77	1.79	0.75	1.74	0.74	1.85	0.70	2.18
C <sub>4</sub> Erythritol	0.64	1.77	0.70	1.63	0.67	1.56	0.66	1.65	0.60	1.87
L-Threitol	0.57	1.58	0.63	1.46	0.61	1.42	0.59	1.47	0.52	1.62
C <sub>5</sub> Ribitol (adonitol)	0.50	1.39	0.59	1.37	0.58	1.35	0.54	1.35	0.48	1.50
D-Arabitol	0.42	1.16	0.50	1.16	0.50	1.16	0.47	1.17	0.40	1.25
Xylitol	0.36	1.00	0.43	1.00	0.43	1.00	0.40	1.00	0.32	1.00
C <sub>6</sub> Allitol	0.38	1.05	0.47	1.09	0.46	1.07	0.42	1.05	0.34	1.06
D-Talitol (D-aïtritol)	0.50	0.83	0.38	0.88	0.38	0.88	0.35	0.87	0.27	0.84
D-Mannitol	0.26	0.72	0.35	0.81	0.34	0.79	0.31	0.77	0.25	0.78
Galactitol (dulcitol)	0.21	0.58	0.27	0.62	0.28	0.65	0.25	0.62	0.19	0.59
D-Glucitol (sorbitol)	0.22	0.61	0.27	0.62	0.28	0.65	0.26	0.65	0.18	0.56
L-Iditol	0.19	0.52	0.22	0.51	0.23	0.53	0.22	0.55	0.14	0.43
C <sub>7</sub> D-Glycéro-D-mannoheptitol (Volémitol)	0.16	0.44	0.22	0.51	0.22	0.51	0.20	0.50	0.14	0.43
D-Glycéro-D-galactoheptitol (perséitol)	0.10	0.27	0.12	0.28	0.14	0.32	0.12	0.30	0.08	0.25
D-Glycéro-D-glucoheptitol (β-Sédoheptitol)	0.13	0.36	0.16	0.37	0.17	0.39	0.16	0.40	0.10	0.31
m-Inositol	0.03	0.08	0.025	0.06	0.03	0.07	0.03	0.07	0.01	0.03
Didésoxy-2,6-D-allitol	0.82	2.27	0.85	1.97	0.84	1.95	0.85	2.12	0.80	2.50
Désoxy-2-D-ribitol	0.72	2.00	0.80	1.86	0.78	1.81	0.75	1.87	0.70	2.18
Désoxy-2-D-glucitol	0.62	1.72	0.73	1.69	0.69	1.60	0.64	1.60	0.58	1.81
Désoxy-2-D-galactitol	0.63	1.75	0.73	1.69	0.70	1.62	0.64	1.60	0.60	1.87
Désoxy-6-L-mannitol	0.70	1.94	0.77	1.79	0.75	1.74	0.65	1.62	0.66	2.06
Désoxy-6-L-galactitol	0.64	1.77	0.73	1.69	0.70	1.69	0.68	1.70	0.61	1.90
Désoxy-6-D-glucitol	0.63	1.75	0.71	1.65	0.69	1.60	0.65	1.62	0.57	1.78
Temps moyen de migration (h)	2		3-4		3-4		3-4		5	

différenciés. Le xylitol pourra être séparé des hexitols en utilisant les systèmes 2, 3 ou 12.

*Remarques particulières sur les solvants d'éluion*

*Solvant 1.* Ce système rapide permet l'identification du mannitol et sa différenciation d'avec glucitol, dulcitol ou xylitol. Il convient également pour la séparation des heptitols.

*Solvant 2, 3, 4.* Ces systèmes assez semblables conviennent pour l'identification du mannitol. Le solvant 2 est le plus rapide.

*Solvant 5.* Système assez lent. Il convient surtout pour la séparation des pentitols, tétritols et glycérol.

*Solvant 6, 7.* Assez lents. Ils peuvent convenir pour la séparation des pentitols, tétritols et glycérol.

*Solvant 8, 9.* Ces solvants assez lents sont à recommander pour la différenciation des hexitols; on note cependant que mannitol et talitol ne sont pas séparés, et qu'il y a ambiguïté avec le xylitol. Le système 9 serait le plus convenable pour séparer la série des désoxyalditols. Le solvant 8 convient pour l'identification du

6		7		8		9		10		11		12		13	
R <sub>F</sub>	R <sub>X</sub>														
0.72	1.84	0.65	2.03	0.75	2.14	0.77	2.08	0.68	2.19	0.74	2.38	0.79	1.64	0.74	2.96
0.63	1.61	0.54	1.68	0.63	1.80	0.69	1.86	0.59	1.90	0.66	2.13	0.73	1.52	0.62	2.48
3.58	1.48	0.48	1.50	0.55	1.57	0.59	1.59	0.50	1.61	0.53	1.71	0.69	1.43	0.48	1.92
0.53	1.36	0.44	1.37	0.52	1.48	0.54	1.46	0.46	1.48	0.50	1.61	0.65	1.35	0.44	1.76
0.46	1.18	0.37	1.15	0.45	1.28	0.48	1.29	0.40	1.29	0.43	1.38	0.57	1.18	0.35	1.40
0.39	1.00	0.32	1.00	0.35	1.00	0.37	1.00	0.31	1.00	0.31	1.00	0.48	1.00	0.25	1.00
0.41	1.05	0.32	1.00	0.42	1.20	0.44	1.19	0.35	1.13	0.40	1.29	0.53	1.10	0.33	1.32
0.34	0.87	0.27	0.84	0.38	1.08	0.38	1.02	0.30	0.96	0.35	1.13	0.43	0.89	0.25	1.00
0.32	0.82	0.25	0.78	0.38	1.08	0.39	1.05	0.31	1.00	0.34	1.09	0.40	0.83	0.26	1.04
0.26	0.66	0.20	0.62	0.32	0.91	0.32	0.86	0.26	0.83	0.28	0.90	0.31	0.64	0.19	0.76
0.26	0.66	0.20	0.62	0.26	0.74	0.27	0.73	0.22	0.70	0.22	0.70	0.31	0.64	0.16	0.64
0.21	0.53	0.17	0.53	0.20	0.57	0.20	0.54	0.18	0.58	0.16	0.51	0.26	0.54	0.11	0.44
0.20	0.51	0.15	0.47	0.29	0.83	0.29	0.78	0.23	0.74	0.25	0.80	0.26	0.54	0.17	0.68
0.14	0.36	0.10	0.31	0.22	0.63	0.21	0.56	0.19	0.61	0.18	0.58	0.16	0.33	0.10	0.40
0.16	0.41	0.12	0.37	0.18	0.51	0.17	0.46	0.15	0.48	0.15	0.48	0.19	0.39	0.11	0.44
0.03	0.07	0.03	0.09	0.15	0.43	0.10	0.27	0.12	0.38	0.10	0.32	0.03	0.06	0.03	0.12
0.80	2.05	0.76	2.37	0.80	2.28	0.82	2.21	0.79	2.54	0.81	2.61	0.78	1.62	0.85	3.40
0.72	1.84	0.64	2.00	0.75	2.14	0.77	2.08	0.70	2.25	0.75	2.41	0.72	1.50	0.76	3.04
0.65	1.66	0.52	1.62	0.61	1.74	0.53	1.43	0.53	1.70	0.59	1.90	0.63	1.31	0.59	2.36
0.65	1.66	0.52	1.62	0.54	1.54	0.51	1.38	0.50	1.61	0.51	1.64	0.63	1.31	0.50	2.00
0.70	1.79	0.60	1.87	0.55	1.57	0.60	1.62	0.54	1.74	0.53	1.71	0.67	1.39	0.57	2.28
0.66	1.69	0.55	1.71	0.55	1.57	0.58	1.56	0.51	1.64	0.51	1.64	0.62	1.29	0.51	2.04
0.63	1.61	0.54	1.68	0.40	1.14	0.43	1.16	0.38	1.22	0.36	1.16	0.67	1.39	0.35	1.40
6		6		6-7		6-7		6-7		6		3		4	

méso-inositol.

*Solvant 10.* Mêmes caractéristiques que le système 9, mais il est plus lent et moins séparatif.

*Solvant 11.* Système lent, intermédiaire entre 9 et 10.

*Solvant 12.* Ne convient pas pour les hexitols, mais permet une bonne séparation des pentitols, tétritols et glycérol, ainsi qu'une différenciation du xylitol d'avec les hexitols.

*Solvant 13.* Mêmes caractéristiques que le système 12.

On constate donc qu'en combinant quelques-uns des solvants préconisés, on peut, avec une quasi-certitude, caractériser un polyol, si l'on ignore à quel groupe il se rattache. Le système 1 (sauf pour glucitol et galactitol) se montre le plus universel et le plus rapide.

Ces méthodes de chromatographie sur couche mince permettent donc la séparation des mélanges de polyols, en particulier des alditols, mais aussi, éventuellement, la résolution de mélanges d'oses après réduction préalable, selon des techniques chimiques qui ont été décrites ci-dessus. Elles pourraient s'appliquer également aux polyosides, après une hydrolyse convenable.

## CONCLUSION

Un certain nombre de solvants d'élution ont été proposés pour la chromatographie sur couche mince des polyols. La technique proposée peut s'appliquer, non seulement aux polyols, mais aussi aux mélanges d'oses après réduction chimique et aux polyosides après hydrolyse, puis réduction.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions MM. les Professeurs J.-E. Courtois et J. Storck de l'intérêt qu'ils ont bien voulu montrer pour ce travail et de leurs conseils.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. G. Piñeri, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 925.
- 2 L. Wassermann et H. Hanus, *Naturwissenschaften*, 50 (1963) 351.
- 3 V. Prey, H. Berbalk et H. Krausz, *Mikrochim. Acta*, (1961) 968.
- 4 V. Castagnola, *Boll. Chim. Farm.*, 102 (1963) 784.
- 5 D. H. Shaw et G. W. Moss, *J. Chromatogr.*, 41 (1969) 350.
- 6 S. Passeron et E. Recondo, *J. Chem. Soc.*, (1965) 813.