

Chromatographie sur Couche Mince (CCM)

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange.

La séparation est basée sur le partage des solutés entre :

- l'adsorbant (phase stationnaire)
- la phase mobile qui peut être un liquide (appelé éluant) ou un gaz (appelé gaz vecteur).

Chacun des solutés est soumis à une force de rétention par adsorption et à une force d'entraînement par la phase mobile. L'équilibre qui en résulte aboutit à une migration différentielle des solutés de l'échantillon, ce qui permet leur séparation.

L'**adsorption** est la fixation des molécules dissoutes sur la phase fixe solide. Cette interaction est due à l'établissement **d'interactions faibles** entre la phase fixe et la molécule adsorbée:

- liaison dipôle / dipôle, dipôle / ion,
- interaction de Van der Waals,
- **liaison hydrogène**, en particulier pour les phases fixes de type silice SiO_2 .

Les méthodes chromatographiques peuvent être classées selon plusieurs schémas, mais la distinction majeure est basée sur l'état physique de la phase mobile :

- si cette phase est un gaz, la méthode est la *chromatographie en phase gazeuse* (C.P.G.),
- si cette phase est un liquide, la méthode est la *chromatographie en phase liquide* (C.P.L.).

La C.P.G. et la C.P.L. sont ensuite divisées en sous méthodes qui tiennent compte de la nature de la phase stationnaire et/ou des phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans les séparations tels que l'adsorption, la polarité, la solubilité etc...

En pratique, nous nous intéresserons à la chromatographie sur couche mince (C.C.M.).

• Chromatographie d'adsorption

La **chromatographie d'adsorption** reste actuellement la méthode la plus employée en phase liquide. La phase stationnaire est constituée des particules de granulométrie fine, douées de propriétés adsorbantes non spécifiques (gel de silice SiO_2 , alumine Al_2O_3). On utilise couramment soit la **chromatographie sur couche mince (C.C.M.)**, soit la **chromatographie sur colonne**.

Le plus souvent, on opère par élution. Dans ce cas, on dépose le mélange des solutés (par ex: A et B) en tête de la colonne (ou près du bord inférieur de la couche mince), puis ce mélange à analyser est déplacé par la phase mobile liquide appelée *éluant* et ses divers constituants sont retenus sélectivement par la phase stationnaire solide.

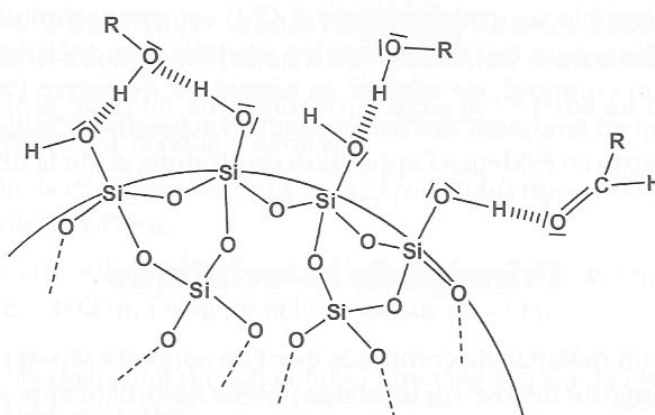
• Principe de la CCM

La technique de CCM « œil de la réaction » repose essentiellement sur les phénomènes d'adsorption entre deux phases.

Phase stationnaire (ou fixe) :

Adsorbant fixé sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. L'adsorbant le plus utilisé est le gel de silice SiO_2 .

Chaque grain de silice présente en surface des groupements **silanol Si-OH** : c'est donc un matériau polaire et protique.



Vision schématique de la surface d'un grain de silice. L'interaction avec un alcool est plus forte qu'avec un aldéhyde (plus grand nombre de liaisons hydrogène établies) : à éluant égal, l'alcool est plus retenu par la phase stationnaire que l'aldéhyde.

Phase mobile (éluant) :

Un éluant est caractérisé par sa polarité et sa proticité.

C'est souvent un mélange de solvants afin de pouvoir aisément modifier sa polarité par simple changement de proportions.

Migration des composés :

Composé	Eluant	Le composé...
Polaire	Polaire	...migre car il est solubilisé et entraîné par l'éluant
	Apolaire	...ne migre pas car est retenu par la silice
Apolaire	Polaire	...migre car est entraîné par l'éluant
	Apolaire	...migre car est solubilisé

En chimie organique, les composés synthétisés sont généralement polaires.

On retiendra :

❑ Pour un même composé, la migration est d'autant plus importante que l'éluant est polaire et protique.

❑ Pour un même éluant, un composé est d'autant plus retenu qu'il est polaire et protique puisque la silice est elle-même polaire et protique.

• Mise en œuvre pratique:

❑ On dissout une petite quantité du mélange dans un solvant volatil.

À l'aide d'un capillaire, on dépose le produit à environ 2 cm du bas de la plaque.

On laisse le solvant volatil s'évaporer. Le mélange de produits est alors adsorbé sur la phase fixe, c'est-à-dire lié par des liaisons intermoléculaires (van der Waals et liaison hydrogène).

On place la plaque dans une cuve à chromatographie (ou pot de confiture selon les moyens...) contenant un fond de l'éluant choisi. L'atmosphère dans le pot doit être saturée en éluant. L'éluant monte le long de la plaque par **capillarité**, entraînant avec lui le mélange déposé avec des vitesses différentes pour chaque constituant du mélange (appelé produit).

❑ La vitesse de migration d'un produit dépend de la différence d'affinité du produit entre a phase stationnaire et la phase mobile, ainsi que de la solubilité du produit dans la phase mobile. Par exemple, supposons qu'on veuille faire éluer un produit polaire tel qu'un alcool sur une plaque de gel de silice. L'alcool et la phase stationnaire sont tous les deux polaires, donc ils seront fortement liés entre eux. Si on veut que l'alcool migre sur la plaque, il va falloir éluer avec un solvant polaire, qui peut entrer en compétition avec la silice, et emmener l'alcool avec lui en haut de la plaque.

• La révélation

Il faut pouvoir mettre en évidence les différents produits sur la plaque. S'ils sont colorés pas de problème: on distinguera directement les différents produits du mélange. Sinon, il faut des techniques mettant en évidence ces produits. Elles dépendent de leur nature.

Par exemple:

-des produits contenant des cycles aromatiques seront visibles s'ils sont éclairés par des rayons ultraviolets;

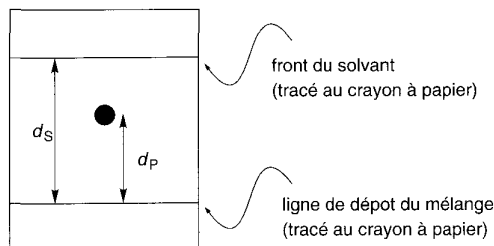
- les produits comportant des doubles liaisons seront mis en évidence en plongeant la plaque dans du permanganate de potassium dilué : leur position est signalée par une zone claire (test des alcènes);

- les acides aminés peuvent être mis à réagir avec de la ninhydrine, qui, par une suite de réactions, conduit à des produits colorés.

Il existe bien d'autres techniques suivant ce qu'on désire révéler.

- **Le rapport frontal**

Il permet de caractériser quantitativement un produit; on note d_p et d_s les distances respectivement parcourues par le produit et par le solvant.



On définit le rapport frontal par : $R_f = d_p / d_s$ qui est une grandeur comprise entre 0 et 1.

- **Identification des produits:**

-soit on possède un flacon du produit pur et on le pique à côté du mélange sur la plaque; on élue; si le produit de référence migre au même R_f qu'un des produits du mélange, on peut supposer qu'ils sont identiques ;

- soit le produit est nouveau (domaine des chercheurs...) et on n'a pas de référence. On se contente alors de piquer le réactif de départ et le mélange réactionnel; si on constate qu'ils ne migrent pas au même endroit, on en conclut qu'il s'est passé quelque chose et d'autres analyses permettront de déterminer la structure du nouveau produit.