

## MC 24 : Techniques chromatographiques

### Plan et transition

#### I- Chromatographie d'adsorption

##### A) Suivi d'une réaction par chromatographie sur couche mince

**Grüber p. 305** : Substitution nucléophile aromatique (manip 294bis)

Phase de manip : CCM

Note : Tester plusieurs éluant

Tr : C'est une technique chromatographique analytique. Cependant, il est possible d'utiliser l'affinité relative des produits pour faire une purification en fin de synthèse

##### B) Purification d'un brut de réaction

**Grüber p. 305** : Substitution nucléophile aromatique (manip 294bis)

Phase de manip : dépôt + élution + T<sub>fus</sub>

Tr : L'interaction dans ce type de chromatographie dépend de l'adsorption du composé sur la phase stationnaire. Il est aussi possible de séparer des composés par une chromatographie de partage

#### II- Chromatographie de partage : quantification de la régiosélectivité d'une réaction

**Blanchard p. 135** : nitration du toluène (manip 220)

Phase de manip : Lancement + mini-extraction + CPV

Note : Attention manipulation d'acide fort

Faire varier les paramètres

Tr : Ces différentes techniques de chromatographie relèvent d'interactions faibles entre les produits et les 2 phases. Il existe une chromatographie basée sur des forces coulombiennes pour séparer des ions

#### III- Chromatographie d'échange d'ion : séparation du cobalt et du nickel

**Chimie tout p. 97** : Résine échangeuse d'ions (manip 170)

Phase de manip : élution et spectres UV-VIS

Note : avoir déjà fait le dépôt et l'élution du nickel

## Discours

### Introduction :

- ◆ Terme « Chromatographie » inventé par **Mikhail Tswett** en **1906** : technique de colonne chromatographique pour **séparer les pigments des plantes**
- ◆ Définition : **technique de séparation de molécules par l'interaction entre celles-ci et 2 phases non miscibles : une phase stationnaire et une phase mobile**
- ◆ 2 intérêts :
  - **Analytique** : utilisant une faible quantité de produit
  - **Préparatoire** : conduisant à la séparation des produits, ceux-ci étant récupérés
- ◆ 4 types de chromatographies :
  - **D'adsorption** : le composé est adsorbé sur la phase stationnaire
  - **De partage** : équilibre de partage entre les 2 phases
  - **A échange d'ions** : phase stationnaire chargée en interaction coulombienne avec les ions à séparer
  - **D'exclusion stérique** : séparation en fonction du volume hydrodynamique des molécules
- ◆ Techniques de laboratoire très utilisées

### Manip 1 :

- Suivi de l'avancement d'une réaction (à présenter)
- Plusieurs phases mobiles possibles : cellulose, alumine et **silice**
- Silice = **polaire et protique**  
Interaction avec les composés : **VdW et liaison H** => plus un composé est polaire et protique moins il migre
- **Élution par capillarité**
- Migration du produit dépend :  
De la **solubilité dans l'éluant**  
De l'**absorption sur la silice**  
De la **polarité du solvant (phénomène de remplacement)** => plus un solvant est polaire, plus les produits élue
- Révélation UV :  
Silice recouverte de **chromophore**, absorbe dans l'**UV** et émet dans le **vert**  
Si **composé qui absorbe dans l'UV** => par de coloration verte

Support : Réaction et équivalents, structure silice

### Manip 2 :

- **Même interaction** que dans le cas de la CCM
- **Méthode préparative**
- Quantité de silice :  
Séparation difficile : **100g / g de produit**  
Séparation facile : **30g / g de produit**
- On récupère d'abord le produit avec le plus grand  $R_f$
- Pour une bonne séparation il faut :  $R_f < 0,3$  et  $\Delta R_f > 0,1$  => optimisation du solvant par CCM
- On suit le produit par la couleur dans ce cas, sinon par CCM

### Manip 3 :

- PN en 1952 pour **Martin et Synge** : invention de la **chromatographie de partage**
- **Phase stationnaire** = **liquide greffé** sur la face interne d'un capillaire  
**Phase mobile** = **gaz vecteur inerte**
- 2 types de colonnes :  
Colonne polaire (PEG)  
Colonne apolaire (polysiloxane)
- Il faut **vaporiser dans l'injecteur** =>  $T_{inj} > T_{eb}$
- **Temps de rétention** => caractéristique d'une molécule : **augmente** si le composé est plus **soluble en phase liquide**  
Augmente aussi si **température d'ébullition diminue**
- Si  $T_{four}$  **augmente** : **t diminue** et produit moins bien séparés
- Si **débit augmente** : **t diminue** et produit moins bien séparés

Support : réaction et équivalents, schéma de la CPV

### Manip 4 :

- Traitement par hydrométallurgie des minerais Ni/Co
- Co minoritaire
- Résine à échange d'anion composé de **polystyrène fonctionnalisé par des ammoniums quaternaires**
- **Principe de Le Chatellier** => en excès de  $Cl^-$  on fait  $[CoCl_4]^{2-}$
- On fait  $[CoCl_4]^{2-}$  donc reste accroché
- Quantification par spectroscopie UV

Support : Structures des complexes, spectres UV-VIS, rendement

**Conclusion :** On a vu plusieurs types de chromatographies. Ces techniques peuvent être **analytique** (CCM ou CPV) ou **préparative** (colonnes). Elles sont distinguées selon le **type d'interaction** mis en jeu durant l'élution

Ouverture : Les **techniques analytiques** sont très **couramment utilisées**. Néanmoins, les techniques préparatives telles que la colonne sont **très couteuse en solvant**. En industrie, on préférera quand c'est possible **purifier un produit par distillation ou recristallisation**.