

CHROM. 3710

## Chromatographie sur couches minces de quelques composés organiques du phosphore

La littérature signale un grand nombre de méthodes chromatographiques relatives aux composés phosphorés, notamment dans le domaine minéral. En ce qui concerne les dérivés organiques, ces méthodes sont peu nombreuses et s'adaptent principalement à des cas particuliers et non à un ensemble complet d'esters. LEW *et al.*<sup>1</sup>, HIGGENS ET BALDWIN<sup>2</sup> et CESARANO ET LEPSCKY<sup>3</sup> ont réalisé la séparation sur colonne des mono- et dialkylorthophosphates. MOULE ET GREENFIELD<sup>4</sup>, CASIDA ET PLAPP<sup>5</sup> et CRAMER<sup>6</sup> ont séparé quelques phosphates éthyliques par chromatographie sur papier. Des résultats plus intéressants ont été obtenus par MARKRYLOWA<sup>7</sup>, PETSCHICK ET STEGER<sup>8</sup> sur les esters thiophosphoriques et par NEUBERT<sup>9</sup> sur les organophosphites. Cependant, aucune de ces méthodes ne permet la chromatographie simultanée de phosphites, phosphates, phosphonates et esters soufrés correspondants.

### Partie expérimentale

La technique de base est celle développée par STAHL<sup>10,11</sup>. Nous n'y avons apporté que quelques modifications dans les détails pratiques.

L'équipement de base est celui de la Firme Desaga. Nous avons utilisé deux types d'adsorbants: le gel de silice "Kieselgel G Merck" et la poudre de cellulose "Powder Pleuger". Ces adsorbants sont déposés sous forme de couches de 0.275 mm d'épaisseur.

Les substances étudiées en solution dans un solvant volatil adéquat, entre 0.5 et 2 % suivant la teneur en phosphore et soufre du composé, sont déposées sous forme de taches de 3 mm de diamètre ou de bandes étroites de 2 mm de largeur. Le dépôt sous forme de bande permet la récupération de quantités plus importantes de produit en vue d'éluion et d'analyses quantitatives ultérieures.

Les cinq solvants utilisés sont les suivants: (I) isopropanol-ammoniaque concentrée (75:25); (II) propanol normal-ammoniaque concentrée-eau (60:30:10); (III) acétone-eau-méthanol-acide trichloracétique (75:25:10), (100 mg); (IV) butanol tertiaire-acétonitrile-ammoniaque concentrée (50:40:10); (V) acétone-butanol tertiaire-eau-ammoniaque concentrée (50:40:10:10).

Les proportions données pour ces solvants sont relatives à des volumes. Les différents alcools utilisés, sauf l'alcool butylique tertiaire, ont été fraîchement distillés avant leur utilisation. L'alcool butylique tertiaire, l'acétone, l'acétonitrile et l'ammoniaque concentrée sont des produits "Merck" pour analyses.

Le réactif molybdique utilisé comme révélateur a la composition suivante pour un litre: 250 ml de molybdate d'ammonium en solution à 4 % dans l'eau; 20 ml d'acide chlorhydrique concentré; 50 ml d'acide perchlorique (70 %) et 680 ml d'eau distillée. Après vaporisation, les plaques sont portées 10 min aux températures de 80° pour les plaques de cellulose et 110° pour les plaques de silice. Les esters soufrés se révèlent immédiatement. Pour faire apparaître les esters non soufrés, la plaque doit être ensuite passée sous un courant d'hydrogène sulfuré.

*Résultats*

Les résultats sont donnés dans les Tableaux I et II. Dans le Tableau I, nous donnons les valeurs  $R_F$  d'esters éthyliques dont les groupements phosphorés sont de nature différente. Dans le Tableau II, nous signalons les valeurs  $R_F$  de divers composés phosphorés contenant des fonctions supplémentaires (amine, amide ou sulfure) et d'esters non-éthyliques.

TABLEAU I

VALEURS  $R_F$  DES DIFFÉRENTS COMPOSÉS ÉTHYLIQUES ANALYSÉS

	<i>Couches de cellulose</i>				<i>Couches de gel de silice</i>					
	<i>Solvant (I)</i>		<i>Solvant (II)</i>		<i>Solvant III</i>		<i>Solvant IV</i>		<i>Solvant V</i>	
	17°	25°	17°	25°	17°	25°	17°	25°	17°	25°
<i>Esters phosphoriques</i>										
Triéthylphosphate	Impossible à révéler				0.88	0.90			0.89	0.96
Diéthylphosphate	0.61	0.62	0.77	0.79	0.16	0.18			0.43	0.50
Monoéthylphosphate	0.09	0.10	0.32	0.34	0.00	0.00			0.03	0.06
Tétraéthylpyrophosphate	0.92	0.93	0.93	0.95	0.66	0.68			0.82	0.93
Diéthylpyrophosphate	0.36	0.38	0.60	0.61	0.23	0.23			0.54	0.60
Pentaéthyltripolyphosphate (?)									0.55	0.61
<i>Esters thiophosphoriques</i>										
S-éthyl-diéthylphosphate										0.90
Triéthylmonothiophosphate	Impossible à révéler						0.92	0.96	0.94	0.98
Diéthylmonothiophosphate		0.63		0.80			0.55	0.58	0.62	0.65
Monoéthylmonothiophosphate		0.13		0.38			0.05	0.05	0.06	0.08
Diéthyledithiophosphate		0.70		0.83					0.65	0.70
Tétraéthylmonothiopyrophosphate									0.85	0.94
<i>Esters phosphoreux</i>										
Triéthylphosphite							0.93	0.96	0.93	0.96
Diéthylphosphite							0.83	0.85	0.40	0.55
Monoéthylphosphite							0.08	0.08	0.08	0.10
Acide phosphoreux									0.00	0.00
<i>Acides (ou sels minéraux)</i>										
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	0.02	0.03	0.15	0.17					0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.07	0.08					0.00	0.00
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>									0.00	0.00
<i>Dérivés phosphiniques</i>										
Acide diéthylphosphinique										0.55
Acide diéthylthiophosphinique		0.83		0.84				0.82		0.84
		+		+				+		+
		0.63		0.70				0.62		0.72
Acide diéthyledithiophosphinique										0.75
<i>Dérivés phosphoniques</i>										
Éthyl-diéthylphosphonate										0.98
Tétraéthyléthylènediphosphonate										0.95

TABLEAU II

VALEURS  $R_F$  DE QUELQUES COMPOSÉS VARIÉS DU PHOSPHOREValeurs  $R_F$  obtenus avec le solvant (V) à 25°.

	Valeurs $R_F$
Sulfure de diéthylphosphine $(C_2H_5)_2P(S)H$	0.91
Disulfure de diéthylphosphine $[(C_2H_5)_2PS]_2$	0.95
Diéthylamidophosphate $(C_2H_5O)_2P(O)NH_2$	0.98
O,O-Di(2-aminoéthyl)dithiophosphate $(NH_2-CH_2-CH_2-O)_2P(S)SH$	0.44
Monobenzylphosphate	0.19
Dibenzylphosphate	0.58
Tribenzylphosphate	0.96
Triisoamylphosphate	0.93
Triphénylphosphite	0.98

Ces deux tableaux paraissent incomplets mais ils correspondent en fait à la sélection de solvants adaptés à des séparations particulières.

Les solvants (I) et (II), utilisés par CRAMER<sup>6</sup> pour la chromatographie sur papier permettent, sur couches minces de cellulose, de contrôler rapidement si les séparations obtenues sont suffisantes pour utiliser la radiochromatographie quantitative sur papier avec ces mêmes solvants.

Le solvant (III) n'est valable que pour la séparation des esters phosphoriques.

Le solvant (IV) est principalement intéressant pour les substances qui, comme les phosphites, sont sensibles à l'hydrolyse.

Le solvant (V) est le plus complet car il est valable avec tous les dérivés organiques du phosphore.

La chromatographie sur couches minces de gel de silice nous a permis de révéler les triesters phosphoriques et thiophosphoriques très résistants à l'hydrolyse. C'est le problème de la température, au moment de la révélation, qui a fait échouer toute chromatographie de ces esters sur papier ou sur couche mince de cellulose. La silice qui peut supporter des températures supérieures à 100° pendant des temps prolongés a permis la révélation de ces composés.

### Applications

Notre but n'est pas de donner une table de valeurs  $R_F$  d'un certain nombre de composés phosphorés mais de montrer que la méthode est applicable à une grande variété de ces composés et de montrer également les possibilités ainsi offertes pour l'analyse de mélanges, la vérification de pureté de composés, la séparation d'isomères et même la récupération de produits.

Les résultats les plus intéressants ont été ceux obtenus sur les esters polyphosphoriques et les esters thiopolyphosphoriques. Nous avons montré<sup>12</sup> que, malgré des analyses élémentaires correctes et des analyses spectrales conformes aux données de la littérature, le pyrophosphate tétraéthylique (et son homologue soufré) n'étaient pas purs mais consistaient en des mélanges de trois composés que nous avons identifiés en tant que monophosphates di- et triéthyliques et pyrophosphate tétraéthylique (ou leurs homologues soufrés). Nos résultats semblent confirmer l'hypothèse, émise par VAN WAZER<sup>13</sup> à la suite d'études par résonance magnétique nucléaire, de l'existence de ces composés sous forme d'équilibres de réorganisation.

Nous avons mis en évidence, par chromatographie, la dégradation rapide du diéthylthiophosphate en solution dans le tétrachlorure de carbone, l'acétone et le chloroforme. Les produits de dégradation n'ont pu encore être tous identifiés.

Nous avons également mis en évidence, par cette méthode, l'hydrolyse en solution aqueuse du diéthylphosphite avec formation de monoéthylphosphite et d'acide phosphoreux<sup>14</sup>.

Quelques séparations d'isomères se sont révélées possibles avec les solvants utilisés. Les formes isomères "thiol" et "thiono" sont correctement séparées avec le solvant (V) (triéthylmonothiophosphate,  $R_F$  0.98 et S-éthylthiophosphate,  $R_F$  0.90), tandis que les formes isomères phosphite-phosphonate sont moins nettement séparées (triéthylphosphite,  $R_F$  0.96 et éthylthiophosphonate,  $R_F$  0.98).

Les modes de révélation des dérivés du phosphore sont nombreux<sup>7-9</sup> mais le réactif molybdique utilisé lors de nos travaux est intéressant pour plusieurs raisons. Ce révélateur est valable pour tous les composés contenant du phosphore. Il permet de distinguer un phosphite d'un phosphate et d'un thiophosphate et de différencier les différents groupements thiophosphorés (Tableau III). Il est encore plus intéressant avec les composés riches en carbone, comme les esters benzyliques, car la séparation est plus nette. Il est également valable pour les phosphates et thiophosphates minéraux. Enfin, il nécessite très peu de manipulations.

TABLEAU III

POSSIBILITÉS OFFERTES PAR L'UTILISATION DU RÉACTIF MOLYBDIQUE COMME RÉVÉLATEUR

Substance	Vaporisation du réactif molybdique		Puis passage à $H_2S$
	À froid	À chaud	
(I) $\begin{array}{c} >P-O- \\    \\ O \end{array}$	Pas de révélation	Pas de révélation	Spot bleu (sur fond brun)
(II) $\begin{array}{c} >P-O- \\    \\ S \end{array}$	Pas de révélation	Spot bleu (sur fond blanc)	Spot bleu (sur fond brun)
(III) $\begin{array}{c} >P-S- \\    \\ O \end{array}$	Spot bleu (sur fond blanc)	Spot bleu (sur fond blanc)	Spot bleu (sur fond brun)
(IV) $\begin{array}{c} >P-S- \\    \\ S \end{array}$	Spot rose (sur fond blanc)	Spot bleu (sur fond blanc)	Spot bleu (sur fond brun)

### Conclusions

Nous pensons avoir mis au point une méthode valable de détection et de séparation des dérivés organiques du phosphore.

L'utilisation du gel de silice comme adsorbant permet des révélations à des températures supérieures à 100°.

Les cinq solvants mis au point pour le développement ne sont pas limitatifs mais leur variété permet l'adaptation de chacun à une séparation désirée.

L'utilisation du révélateur à base de molybdate d'ammonium permet la révélation de toutes les substances contenant du phosphore.

Nous avons également montré sur des exemples précis, à la suite d'expériences personnelles, les possibilités offertes par la chromatographie dans de nombreux cas: analyse d'un mélange, séparation de composés et d'isomères, détection d'impuretés ou contrôle de pureté, études cinétiques etc. . . L'intérêt de la méthode réside également dans son adaptation possible à des composés du phosphore plus complexes.

#### Remerciements

La partie concernant les phosphites a été étudiée avec la collaboration de Monsieur A. FRANCINA. La partie concernant les dérivés phosphoniques et phosphiniques a été étudiée avec la collaboration de Monsieur J. P. MEILLE.

Centre de Chimie analytique,  
Faculté des Sciences de Lyon (France)

ALAIN LAMOTTE  
JEAN-CLAUDE MERLIN

- 1 R. B. LEW, H. GARD ET F. JAKOB, *Talanta*, 10 (1963) 911.
- 2 C. E. HIGGINS ET W. H. BALDWIN, *J. Org. Chem.*, 21 (1951) 1156.
- 3 C. CESARANO ET C. LEPSKY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14 (1960) 276.
- 4 H. A. MOULE ET S. GREENFIELD, *J. Chromatog.*, 11 (1963) 77.
- 5 J. E. CASIDA ET F. W. PLAPP, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1622.
- 6 F. CRAMER, *Papierchromatographie*, Verlag-Chemie, Weinheim/Bergstr., 1953.
- 7 T. A. MARKRYLOWA, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim, SSSR*, 12 (1963) 2211.
- 8 H. PETSCHICK ET E. STEGER, *J. Chromatog.*, 9 (1962) 307.
- 9 G. NEUBERT, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 342.
- 10 E. STAHL, *Chemiker Ztg.*, 82 (1958) 323.
- 11 E. STAHL, *Arch. Pharm.*, 292 (1959) 411.
- 12 A. LAMOTTE, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Lyon, le 12 mai 1967.
- 13 J. R. VAN WAZER, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 365.
- 14 A. FRANCINA, A. LAMOTTE ET J. C. MERLIN, *C.R. Acad. Sci. (Paris), Ser. C*, 266 (1968) 1050.

Reçu le 21 juin 1968; manuscrit modifié reçu le 17 juillet 1968

*J. Chromatog.*, 38 (1968) 296-300