

CHROM. 423L

CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES DES COMPOSÉS ORGANIQUES DU PHOSPHORE

II. CHROMATOGRAPHIE DES COMPOSÉS NEUTRES

ALAIN LAMOTTE, ALAIN FRANCINA ET JEAN-CLAUDE MERLIN

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

(Reçu le 5 mai 1969; modifié le 17 juin 1969)

SUMMARY

Thin-layer chromatography of organophosphorous compounds. II. Chromatography of neutral compounds

Further studies on organophosphorous compounds have been carried out. A new adsorbent-solvent system is described which permits a satisfactory separation of several neutral organophosphorous compounds (phosphine, phosphite, phosphate, phosphonate, phosphinate and phosphine oxide). The visualization reagent, which was not suitable for the detection of these neutral compounds, has also been improved.

INTRODUCTION

Dans une récente publication¹ nous avons donné différents couples adsorbants-solvants adaptés à la séparation d'un certain nombre de composés organiques du phosphore. Cependant, les solvants cités ne permettent pas l'analyse de tous les organophosphorés. Afin d'élargir le domaine d'application de la méthode, nous avons classé ces composés en trois catégories que nous avons étudiées séparément.

D'abord les composés avec le même groupement phosphoré et des radicaux identiques mais dont le degré d'estérification ou d'alkylation est différent, comme par exemple les phosphates neutres $(RO)_3PO$ et acides $(RO)_2P(O)(OH)$ et $(RO)P(O)(OH)_2$. La chromatographie de ces composés a fait l'objet de la précédente communication¹.

Puis les composés avec radicaux identiques et même degré d'alkylation ou d'estérification mais des groupements phosphorés différents. Ce sont les organophosphorés neutres R_3P , R_3PO , $(RO)_3P$, $(RO)_3PO$ etc. L'analyse de ces composés fait l'objet de la présente étude.

Enfin, les composés avec même groupement phosphoré et même degré d'alkylation ou d'estérification mais différents radicaux. Ce peut être la série des phosphates neutres ou celle des phosphonates ou celle des phosphinates.

Dans la catégorie des organophosphorés neutres, nous avons étudié la séquence suivante: R_3P (phosphine), $(RO)_3P$ (phosphite), R_3PS (sulfure de phosphine), $(RO)_3PO$ (phosphate), $(RO)_3P(O)R$ (phosphonate), $R_2P(O)(OR)$ (phosphinate) et R_3PO (oxyde

de phosphine) avec $R = C_6H_5$, C_4H_9 , et C_8H_{17} . Nous avons ainsi pu comparer le comportement de la série aliphatique avec celui de la série aromatique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La connaissance des propriétés chimiques², physiques et spectroscopiques^{3,4} des composés organophosphorés neutres nous a permis de progresser rapidement dans la recherche du solvant et de l'adsorbant. Ces molécules organophosphorées possèdent toutes un certain pouvoir de donneurs d'électrons lié à la présence des groupements phosphoryle $P=O$ ou thiophosphoryle $P=S$. En outre, les différences de polarité des liaisons $P-O-C$ et $P-C$ et les propriétés intramoléculaires et intermoléculaires de ces composés entraînent une variation de la solubilité dans les solvants polaires, de la viscosité et des autres propriétés² dans l'ordre suivant :



Ces considérations nous ont conduits à guider notre choix vers un adsorbant acide et un solvant neutre moyennement polaire.

Choix de l'adsorbant

Nous avons abouti rapidement dans ce choix en utilisant l'ensemble Desaga qui permet d'obtenir des couches avec gradient d'adsorbant, d'activité ou de pH. Nous avons pu vérifier qu'un adsorbant acide (silice ou oxyde d'aluminium acide Merck) convient mieux qu'un adsorbant alcalin (alumine basique), alors qu'un adsorbant neutre (Kieselguhr ou oxyde d'aluminium neutre) ne permet pas de séparer ces composés avec les solvant utilisés. Notre choix s'est porté sur la silice qui permet une meilleure révélation avec le réactif utilisé à cet effet.

TABLEAU I

INFLUENCE DE LA NATURE DE LA SILICE ET DES CONDITIONS OPÉRATOIRES SUR LE TEMPS DE DÉVELOPPEMENT

Solvant: hexane-acétone (150:50). Développement de 10 cm à 25°. Nous utilisons 200 ml de solvant afin d'avoir encore une certaine quantité de solvant dans la cuve lorsque le papier filtre est imbibé.

Conditions de développement	Temps de développement (min)			
	Silice HR	Silice H	Silice G	Plaques "DC Merck"
(1) 200 ml de solvant, 1 h 30 min de saturation	13	19	20	30
(2) 200 ml de solvant, 1 h 30 min de saturation (cuve tapissée de papier filtre)	8	12	13	18
Même solvant après 4 h 30 min de saturation	9	14	16	24

Nous avons déjà signalé l'influence du type de silice utilisée lors de la chromatographie des phosphines⁵, mais elle est ici beaucoup plus importante car certaines des substances étudiées ont des R_F très voisins. Nous avons étudié l'influence de la silice sur la chromatographie en préparant des couches d'adsorbant de 0.25 mm d'épaisseur avec les silices HR, H, G et PF₂₅₄ Merck et en utilisant des plaques "DC Merck" vendues dans le commerce sur support de verre et sur support d'aluminium. Les couches que nous utilisons le plus fréquemment sont préparées à partir de 15 g de silice

TABLEAU II

INFLUENCE DES CONDITIONS DE DÉVELOPPEMENT SUR LES R_F D'ORGANOPHOSPHORÉS NEUTRES
 La chromatographie est réalisée sur couche de silice HR (0.25 mm) à 25° avec le solvant hexane-acétone (150:50).

Substances ($R = C_6H_5$)	Solvant dans les conditions 1 ^a		Solvant dans les conditions 2 ^a	
	Plaques obtenues à partir de 15 g de silice et 50 ml H ₂ O	Plaques obtenues à partir de 20 g de silice et 60 ml H ₂ O	Plaques obtenues à partir de 15 g de silice et 50 ml H ₂ O 1 h 30 min de saturation	Plaques obtenues à partir de 15 g de silice et 50 ml H ₂ O 4 h 30 min de saturation
R ₃ PO	0.16	0.15	0.10	0.09
R ₂ P(O)(OR)	0.32	0.30	0.21	0.19
RP(O)(OR) ₂	0.45	0.45	0.37	0.32
P(O)(OR) ₃	0.53	0.52	0.45	0.40
R ₃ PS	0.59	0.59	0.51	0.47
(RO) ₃ P	0.87	0.73	0.61	0.57
R ₃ P	0.93	0.84	0.68	0.63

^a Voir le Tableau I.

et 50 ml d'eau distillée pour cinq plaques de 20 × 20 cm. Nous les avons comparées à des couches obtenues dans les mêmes conditions avec 20 g de silice et 60 ml d'eau. Les résultats concernant cette influence de l'adsorbant sont donnés dans les Tableaux I, II et III.

Choix du solvant

Les solvants qui se sont révélés les plus favorables sont composés d'un solvant non polaire (hexane, cyclohexane) additionné à un solvant plus polaire (acétone,

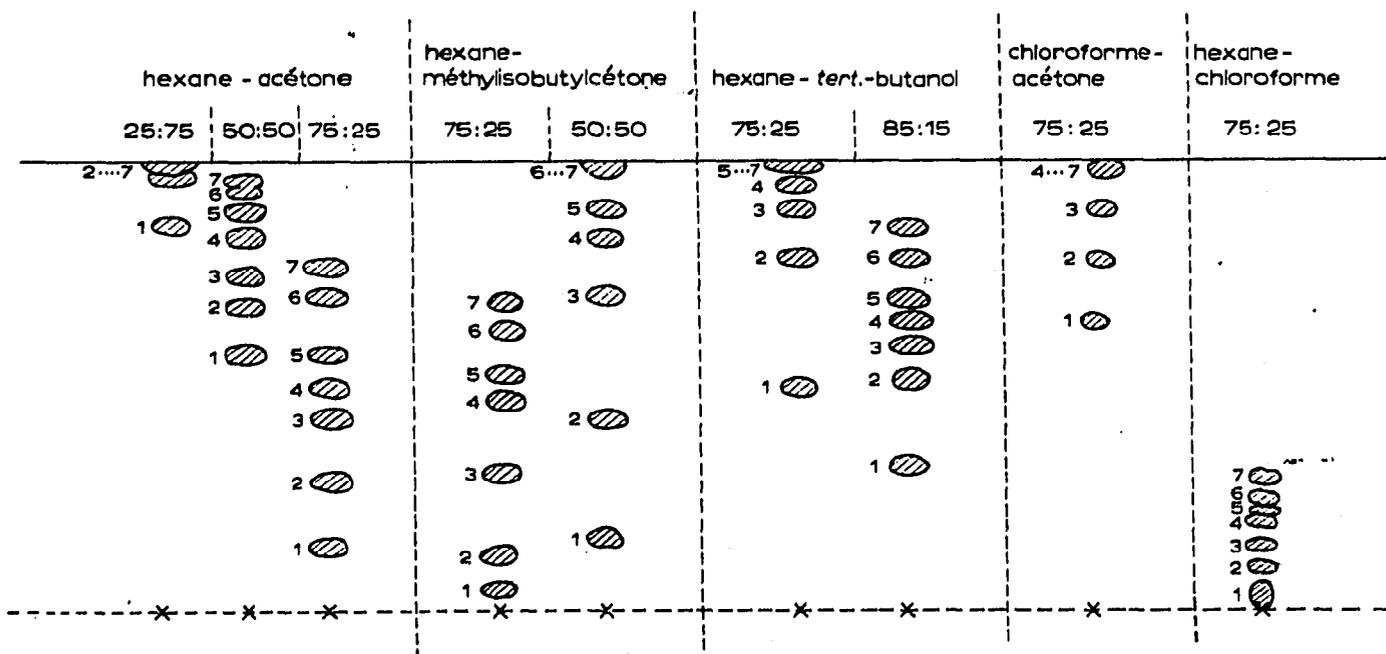


Fig. 1. Influence de la composition du solvant (nature, polarité, etc.) sur la séparation des organophosphorés neutres par chromatographie sur couches de silice H de 0.25 mm d'épaisseur. 1 = R₃PO; 2 = R₂P(O)(OR); 3 = (RO)₂P(O)R; 4 = (RO)₃PO; 5 = R₃PS; 6 = (RO)₃P; 7 = R₃P (R = C₆H₅).

TABLEAU III

INFLUENCE DE LA NATURE DE LA SILICE SUR LES R_F D'ORGANOPHOSPHORÉS NEUTRES

La chromatographie est réalisée à 25° sur des couches de silice de 0.25 mm d'épaisseur préparées à partir de 15 g de silice et 50 ml d'eau. Le solvant est le mélange hexane-acétone (150:50) dans une cuve tapissée de papier filtre et utilisé après 1 h 30 min de saturation.

Substances ($R = C_6H_5$)	Silice HR	Silice H	Silice G	Plaque "DC Merck"
R_3PO	0.10	0.07	0.08	0.08
$R_2P(O)(OR)$	0.21	0.16	0.18	0.11
$RP(O)(OR)_2$	0.37	0.25	0.28	0.23
$(RO)_3PO$	0.45	0.33	0.35	0.29
R_3PS	0.51	0.38	0.41	0.35
$(RO)_3P$	0.61	0.52	0.56	0.49
R_3P	0.68	0.58	0.64	0.54

méthylisobutylcétone ou alcool butylique tertiaire) dans un rapport variant de 50:50 à 80:20 suivant les solvants et les séparations désirées. En effet, en variant la nature et les proportions relatives de ces deux types de solvants, il est possible d'améliorer la séparation de certains composés par rapport à d'autres (Fig. 1). Cependant, le solvant qui convient le mieux à la séparation de tous les organophosphorés neutres avec même radical, R, est le mélange hexane-acétone (75:25).

Ces solvants présentent un avantage appréciable pour les analyses: c'est la rapidité du développement (Tableau I) et la netteté des séparations obtenues (Fig. 2), mais ils présentent l'inconvénient de dissoudre les graisses qui assurent sur le couvercle rodé l'étanchéité de la cuve.

Choix du révélateur

Nous avons légèrement modifié la composition du réactif molybdique-perchlorique donnée dans la précédente communication¹. Nous avons porté de 50 ml à

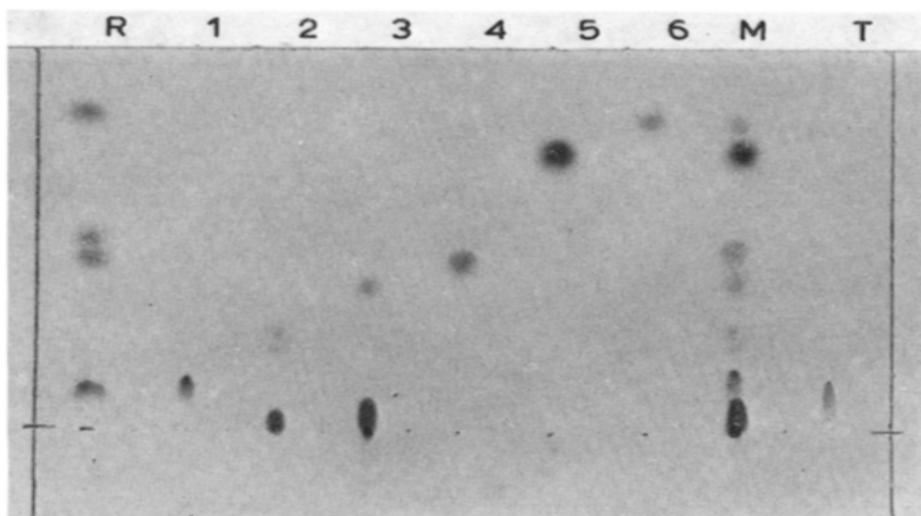


Fig. 2. Chromatogramme obtenu lors de l'analyse d'un mélange de composés organophosphorés neutres sur une plaque de silice "DC Merck" du commerce. Solvant: hexane-acétone (65:35). 1 = R_3PO ; 2 = $R_2P(O)(OR)$ (avant purification) contenant $R_2P(O)(OH)$ (tache au départ); 3 = $RP(O)(OR)_2$ impur contenant $RP(O)(OH)_2$ (tache au départ); 4 = $(RO)_3PO$; 5 = $(RO)_3P$; 6 = R_3P ($R = C_6H_5$). R = référence; M = mélange; T = témoin.

TABLEAU IV

 R_F COMPARÉS DE COMPOSÉS ORGANOPHOSPHORÉS NEUTRES ALIPHATIQUES ET AROMATIQUES (25°)

Substances	Hexane-acétone (150:50)		Hexane-acétone (150:50) (papier filtre)		Cyclohexane-acétone (150:50)	
	HR	DC	HR	DC	HR	DC
<i>Oxydes de phosphines</i>						
R = C ₆ H ₅	0.13	0.13	0.07	0.06	0.11	0.16
R = C ₄ H ₉	0.09	0.09	0.05	0.05	0.07	0.10
R = C ₈ H ₁₇	0.21	0.24	0.13	0.15	0.17	0.26
<i>Phosphinates</i>						
R = C ₆ H ₅	0.29	0.28	0.18	0.16	0.30	0.32
R = C ₄ H ₉		0.27		0.14		0.31
R = C ₈ H ₁₇		0.30		0.22		0.37
<i>Phosphonates</i>						
R = C ₆ H ₅	0.59	0.38	0.30	0.23	0.40	0.46
R = C ₄ H ₉	0.57	0.37	0.30	0.22	0.37	0.39
R = C ₈ H ₁₇		0.37		0.28		0.46
<i>Phosphates</i>						
R = C ₆ H ₅	0.66	0.46	0.38	0.28	0.65	0.56
R = C ₄ H ₉	0.60	0.45	0.37	0.28	0.48	0.48
R = C ₈ H ₁₇		0.48		0.32		0.53
<i>Sulfure de phosphine</i>						
R = C ₆ H ₅	0.73	0.50	0.41	0.29	0.75	0.65
<i>Phosphites</i>						
R = C ₆ H ₅	0.81	0.76	0.54	0.46	0.88	0.87
R = C ₄ H ₉	1.00	0.95	0.69	0.60	0.98	0.98
<i>Phosphines</i>						
R = C ₆ H ₅	0.91	0.85	0.59	0.52	0.93	0.93
R = C ₄ H ₉	1.00	1.00	0.72	0.66	1.00	1.00
R = C ₈ H ₁₇		1.00	0.77	0.70	1.00	1.00

80 ml la quantité d'acide perchlorique dans un litre de révélateur et nous y avons ajouté 25 ml d'acide sulfurique concentré. En effet, certaines de ces substances, notamment les phosphonates et phosphates, sont difficiles à hydrolyser pour être transformées en phosphomolybdate par le réactif molybdique puis en oxyde de molybdène bleu par action d'un réducteur comme l'hydrogène sulfuré; et c'est pourquoi nous avons augmenté la concentration en acide perchlorique du révélateur. Quant à l'addition de l'acide sulfurique elle permet d'obtenir un fond jaune qui contraste beaucoup plus avec le bleu des spots que l'ancien fond marron.

DISCUSSION ET EXPLOITATION DES RÉSULTATS

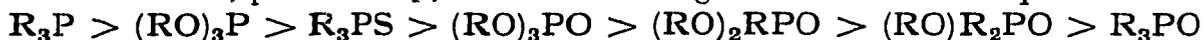
Il ressort de cette étude que l'on ne peut pas qualifier de valeur absolue le R_F attribué à une substance sans spécifier toutes les conditions opératoires. Ce problème est ici d'autant plus important que nous utilisons des solvants très volatils et qui dissolvent facilement les graisses. Cet inconvénient de la mauvaise reproductibilité des R_F dans le temps, avec le matériel habituel, peut être limité en utilisant des substances

témoins ou même être évité en utilisant une cuve spéciale dont l'étanchéité est assurée par une gorge contenant du mercure.

Cette reproductibilité assurée ou approchée n'empêche pas l'obtention de R_F différents, pour une même substance, avec les différentes silices utilisées. La cause en est d'abord, certainement, la nature et la pureté de la silice et ensuite la différence de granulation entre les couches. Les couches de silice vendues sur plaque d'aluminium ou de verre ont une granulation plus fine et plus resserrée qui entraîne un temps de développement plus long mais ont l'avantage de donner des taches plus fines. Les supports d'aluminium se sont révélés très intéressants car ils peuvent être découpés facilement pour servir en radiochromatographie ou être utilisés du point de vue quantitatif comme les bandes de papier.

Du point de vue pratique cette méthode permet la séparation et l'analyse, rapides et efficaces, de composés très souvent utilisés en raison de leurs propriétés extractives². Il est également possible de séparer avec ces adsorbants et solvants des isomères du genre phosphonate $(RO)_2RP(O)$ et phosphite $(RO)_3P$ (Tableau IV).

Du point de vue théorique nos résultats confirment les propriétés de ces composés car nous retrouvons, pour les R_F , sur le chromatogramme la même séquence :



que celle caractérisant les autres propriétés de ces composés, que ce soit dans la série aliphatique ou dans la série aromatique. Ce résultat est en rapport avec la "basicité" et la solubilité dans les solvants de ces composés. En effet, ces organophosphorés entrent en compétition avec l'acétone (solvant à caractère "basique") pour former des liaisons hydrogène avec les sites-OH de la silice. Et les constantes d'équilibre des complexes ainsi formés gouvernent en grande partie la migration des substances sur le chromatogramme. Le rôle de l'hexane est de diminuer le pouvoir éluant de l'acétone.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur P. CHABRIER, Directeur de Recherches au C.N.R.S. qui, en nous procurant une partie de ces composés, nous a permis de limiter nos synthèses à un nombre restreint de composés et nous a permis ainsi d'accélérer cette étude.

RÉSUMÉ

Nous avons poursuivi les recherches entreprises dans le domaine des organophosphorés. Nous avons mis au point un couple adsorbant-solvant qui permet une séparation très convenable des différents organophosphorés neutres (phosphine, phosphite, phosphate, phosphonate, phosphinate et oxyde de phosphine). Nous avons également amélioré le réactif de révélation qui n'était pas assez puissant pour la détection de ces composés neutres.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. LAMOTTE ET J. C. MERLIN, *J. Chromatog.*, 38 (1968) 296.
- 2 L. L. BURGER, *Nucl. Sci. Eng.*, 16 (1963) 428.
- 3 G. MAVEL, *J. Chim. Phys.*, (1964) 1191.
- 4 J. R. FERRARO, *Develop. Appl. Spectry*, 2 (1963) 89.
- 5 C. GONNET ET A. LAMOTTE, *Bull. Soc. Chim. France*, à paraître.