

CHROM. 4397

CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES DE COMPOSÉS
ORGANIQUES DU PHOSPHORE

III. ANALYSE DE DIFFÉRENTS GROUPES D'ORGANOPHOSPHORÉS

ALAIN LAMOTTE ET JEAN-CLAUDE MERLIN

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

(Reçu le 23 septembre 1969)

SUMMARY

Thin-layer chromatography of organophosphorous compounds. III. Analysis of different organophosphorous groups

A certain number of solvent mixtures of hexane, acetone, ethyl acetate and *tert.*-butanol have been used for the separation by thin-layer chromatography of organophosphorous compounds within the following groups: phosphines, phosphites, phosphates, phosphonates, phosphinates and phosphine oxides.

INTRODUCTION

Cette étude fait suite aux recherches déjà entreprises dans ce domaine et qui ont fait l'objet de deux publications récentes^{1,2}. Les résultats présentés dans cette communication concernent la troisième catégorie des organophosphorés dans le classement que nous avons proposé², c'est-à-dire les composés avec même groupement phosphoré, même degré d'alkylation, arylation ou estérification mais qui diffèrent par la nature des radicaux fixés sur ce groupement phosphoré. Les séries suivantes ont été analysées: phosphites, phosphates, phosphinates, phosphonates, phosphines et oxydes de phosphines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le couple adsorbant (silice)-solvant (hexane-acétone, 75:25), mis au point pour l'analyse des composés organophosphorés neutres de la deuxième catégorie de notre classement², ne convient pas à la séparation et à l'analyse à l'intérieur de tous les groupes précités.

Ce solvant donne des résultats convenables lors de l'analyse des phosphines et phosphites mais il est aisé de constater, sur la Fig. 1, qu'il convient déjà moins à l'analyse des phosphates et encore moins à celle des oxydes de phosphine. Nous avons donc modifié ce solvant pour l'adapter aux différentes séparations envisagées. La

silice (Kieselgel Merck H, HR, G etc.) reste le meilleur adsorbant pour ces chromatographies. Pour la révélation, nous utilisons toujours le réactif molybdique-perchlorique². Les détails pratiques concernant l'application de cette méthode à l'analyse des organophosphorés ont été donnés dans les précédentes publications.

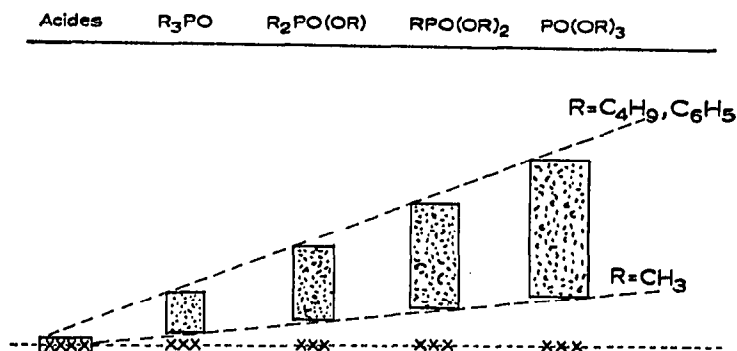


Fig. 1. Chromatographie d'organophosphorés sur couches de silice avec le solvant I: hexane-acétone (75:25).

RÉSULTATS

Les résultats sont donnés sous forme de tableaux de R_F mais nous insistons de nouveau sur la valeur relative de ces R_F notamment dans le cas présent. En effet, si l'influence de la température, de la nature et de l'épaisseur des couches d'adsorbant a déjà été signalée dans la littérature et par nous-même², la nature des solvants a également ici une très grande influence. L'hexane et l'acétone, les principaux solvants utilisés, sont très volatils et dissolvent les graisses qui assurent l'étanchéité des cuves de développement. Il est donc très difficile, avec le matériel habituel, d'assurer un état de saturation valable et permanent dans les cuves. Nous utilisons personnellement une cuve spéciale fermée par une gorge de mercure.

Les tableaux de R_F que nous donnons permettent cependant d'avoir une idée de la netteté plus ou moins grande des séparations et des possibilités offertes par la méthode.

Groupe des phosphines et oxydes de phosphines

Les recherches concernant ce groupe ont été menées conjointement avec les recherches sur les séparations par chromatographie des arsines et oxydes d'arsines et sur les composés homologues de l'antimoine et de l'étain³. Nous avons utilisé le solvant hexane-acétone (75:25) bien qu'il ne soit pas parfait pour la séparation des oxydes entre eux.

Groupe des phosphites $(RO)_3P$

Le solvant utilisé est le mélange hexane-acétone (75:25) (solvant I). Nous portons actuellement une grande attention à ce groupe car il est composé d'organophosphorés très instables et sensibles à l'hydrolyse. Nous utilisons la chromatographie pour étudier cette stabilité (Tableau I).

Groupe des phosphates $(RO)_3PO$

Le solvant le mieux adapté à la séparation des phosphates est le solvant II:

hexane-acétone-acétate d'éthyle (60:20:20). Nous montrons également dans le Tableau II l'influence de la nature de la silice.

TABLEAU I

CHROMATOGRAPHIE À 25° DES PHOSPHITES ORGANIQUES SUR COUCHE DE SILICE HR (0.25 mm) AVEC LE SOLVANT I

Substances	R_F
Triméthylphosphite	0.19
Triéthylphosphite	0.35
Tributylphosphite	1.00
Triphénylphosphite	0.85

TABLEAU II

CHROMATOGRAPHIE À 25° DES PHOSPHATES ORGANIQUES SUR COUCHES DE SILICES MERCK, DE 0.25 mm D'ÉPAISSEUR MAIS DE NATURE DIFFÉRENTE, AVEC LE SOLVANT II

Substances	R_F			
	Silice HR	Silice H	Silice G	Plaque DC Merck
Triméthylphosphate	0.27	0.28	0.29	0.21
Triéthylphosphate	0.45	0.51	0.53	0.37
Triallylphosphate	0.66	0.68	0.70	0.54
Tri(<i>n</i> -)propylphosphate	0.73	0.74	0.76	0.59
Tri(<i>n</i> -)butylphosphate	0.81	0.87	0.86	0.68
Tribenzylphosphate	0.70	0.69	0.73	0.55
Triphénylphosphate	0.86	0.89	0.90	0.73
Diphénylméthylphosphate	0.77	0.76	0.82	0.64
$H_3PO_4-(RO)_2P(O)(OH)$ (RO) $P(O)(OH)_2$	0.00	0.00	0.00	0.00
R quelconque				

Groupe des phosphonates $(RO)_2P(O)(R)$

Le solvant II, légèrement modifié dans sa composition, permet d'améliorer la séparation des phosphonates entre eux. Le solvant III hexane-acétone-acétate d'éthyle (40:15:45) convient parfaitement.

La Silice PF₂₅₄ présente l'avantage de permettre la révélation à la lumière ultraviolette de certains composés, notamment les dérivés aromatiques, sans détruire la couche d'adsorbant (Tableau III).

Groupe des phosphinates $R_2P(O)(OR)$

Les solvants précédents ont été modifiés pour permettre une séparation acceptable, bien que nettement moins bonne que les précédentes, des phosphinates. Le solvant IV est composé d'hexane et de butanol tertiaire dans le rapport 75:25 (Tableau IV).

TABLEAU III

CHROMATOGRAPHIE À 25° DE PHOSPHONATES ORGANIQUES SUR COUCHES DE SILICE H ET PF₂₅₄, DE 0.25 mm D'ÉPAISSEUR, AVEC LE SOLVANT III

Substances	R_F	
	Silice H	Silice PF ₂₅₄
Diméthylphénylphosphonate	0.41	0.33
Diéthylphénylphosphonate	0.56	0.47
Di(<i>n</i> -)propylphénylphosphonate	0.74	0.63
Di(<i>n</i> -)butylphénylphosphonate	0.85	0.75
Diphénylphénylphosphonate	0.91	0.92
Diméthylméthylphosphonate	0.22	
Dibutylbutylphosphonate	0.80	
Diméthylbenzylphosphonate	0.29	
Diéthylbenzylphosphonate	0.50	
Diéthyl <i>p</i> -aminobenzylphosphonate	0.10	
RP(O) (OH) (OR)	0.00	0.00
RP(O) (OH) ₂		

TABLEAU IV

CHROMATOGRAPHIE À 25° DE PHOSPHINATES ORGANIQUES SUR COUCHE DE SILICE PF₂₅₄, DE 0.25 mm D'ÉPAISSEUR, AVEC LE SOLVANT IV

Substances	R_F
Méthylidiphénylphosphinate	0.50
Ethylidiphénylphosphinate	0.58
Allyldiphénylphosphinate	0.63
(<i>n</i> -)Propylidiphénylphosphinate	0.66
(<i>iso</i> -)Propylidiphénylphosphinate	0.64
(<i>n</i> -)Butylidiphénylphosphinate	0.69
Phényldiphénylphosphinate	0.73
Butyldibutylphosphinate	0.67
(RP(O) (OH))	0.00

Remarques sur les résultats obtenus

La même séquence de migration est observée sur les chromatogrammes dans les différents groupes: $C_6H_5^- > C_6H_5-CH_2^- \geq C_4H_9^- > C_3H_7^- > C_3H_5^- > C_2H_5^- > CH_3^-$.

Nous avons entrepris une étude théorique sur le comportement chromatographique de ces substances. Il nous est possible actuellement d'établir une relation linéaire entre les R_F des différents organophosphorés et la somme des coefficients de Taft relatifs aux radicaux R et OR pour les composés tétracoordonnés du phosphore. Des recherches sont encore à faire pour compléter ce travail, notamment en ce qui concerne l'épaisseur et la nature des couches.

La combinaison de ces solvants avec ceux mis au point pour la séparation des

organophosphorés acides¹ doit offrir un grand nombre de possibilités de séparations par chromatographie bidimensionnelle.

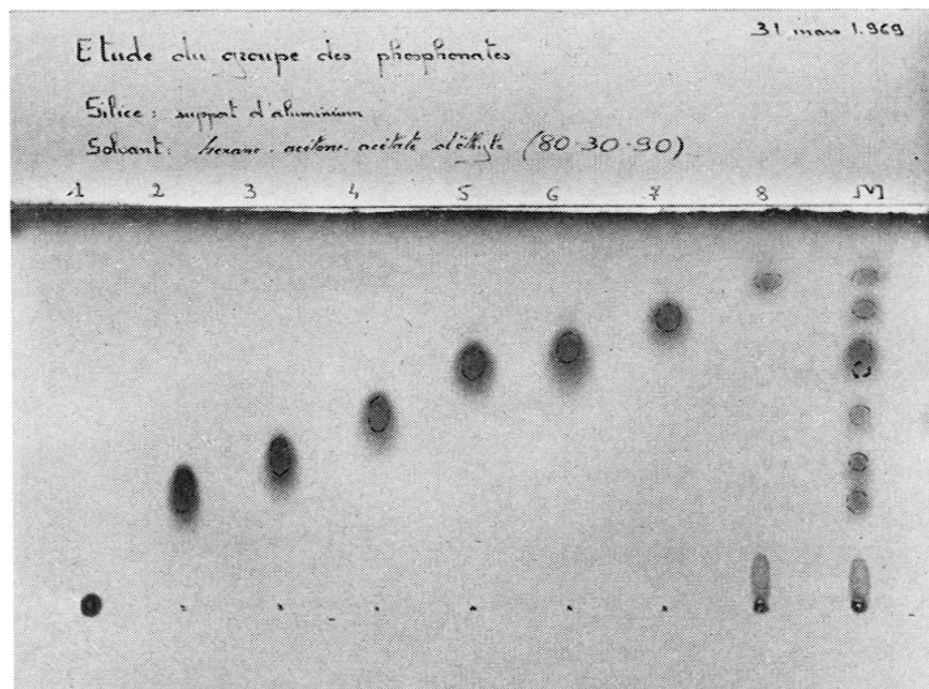


Fig. 2. Exemple de chromatogramme obtenu. 1 = $C_6H_5P(O)(OH)_2$; 2 = $C_6H_5CH_2P(O)(OCH_3)_2$; 3 = $C_6H_5P(O)(OCH_3)_2$; 4 = $C_6H_5P(O)(OC_2H_5)_2$; 5 = $C_6H_5P(O)(OC_3H_7)_2$; 6 = $C_6H_5P(O)(OC_3H_7)_2$; 7 = $C_6H_5P(O)(OC_4H_9)_2$; 8 = $C_6H_5P(O)(OC_6H_5)_2$ impur; M = mélange des 8 composés précédents.

RÉSUMÉ

Un certain nombre de solvants à base d'hexane, acétone, acétate d'éthyle et alcool butylique tertiaire ont été mis au point pour la séparation, par chromatographie sur couches minces de silice, d'organophosphorés à l'intérieur des groupes : phosphines, phosphites, phosphates, phosphonates, phosphinates et oxydes de phosphine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. LAMOTTE ET J. C. MERLIN, *J. Chromatog.*, 38 (1968) 296.
- 2 A. LAMOTTE, A. FRANCINA ET J. C. MERLIN, *J. Chromatog.*, 44 (1969) 75.
- 3 C. GONNET ET A. LAMOTTE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 2932.

J. Chromatog., 45 (1969) 432-436