

CHROM. 5234

RELATIONS ENTRE SOLUTÉ, SOLVANT ET ADSORBANT EN
CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCESI. RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES COMPOSÉS
ET LEUR AFFINITÉ D'ADSORPTION—APPLICATION AUX COMPOSÉS
ORGANOPHOSPHORÉS

A. LAMOTTE ET J. AUVRAY

*Laboratoire de Chimie Analytique du Professeur J. C. Merlin, Faculté des Sciences de Lyon, 43
Boulevard du 11 Novembre 1918, 69 - Villeurbanne (France)*

(Reçu le 22 octobre 1970; manuscrit modifié reçu le 22 novembre 1970)

SUMMARY

Relations between solute, solvent and adsorbent in thin-layer chromatography. I. Relations between the molecular structure of compounds and their adsorption affinity—Application to organophosphorus compounds

The R_M values of some phosphorus compounds of the (XYZ)PO type, in which X, Y, Z are R, OR or H were determined on silica gel thin layers with a solvent consisting of hexane and acetone. The chromatographic behaviour of the compounds in this system is based on the polarity of the phosphoryl group, P(O). We established a linear relationship between the R_M values of the compounds and their properties (acid-base, physical, spectral) connected with the polarity of the phosphoryl group.

The results show that it is possible to predict and control the R_F values of the compounds in TLC; the establishment of such relationships contributes to the study of the relations between the adsorbent, the solute and the solvent.

INTRODUCTION

Ces dernières années de grands progrès ont été accomplis dans le domaine théorique de la chromatographie sur couches minces. En chromatographie de partage les travaux sont nombreux car les relations entre la structure moléculaire des solutés et leur développement peuvent s'établir aisément avec la relation de MARTIN¹. En chromatographie d'adsorption il y a comparativement peu de travaux; avant 1960 CLAEISSON², HALL ET TISELIUS³, et SPORER ET TRUEBLOOD⁴ ont été les premiers avec LE ROSEN *et al.*⁵⁻⁷ à se pencher sur ce problème. Mais, plus récemment, des progrès importants ont été accomplis en se basant sur les études de SNYDER^{8,9} et de OSCIK¹⁰ sur les phénomènes d'adsorption. SOCZEWIŃSKI et ses collaborateurs¹¹⁻¹⁴ ont entrepris une vaste étude sur les relations entre l'adsorbant, le solvant et le soluté dans dif-

férents systèmes chromatographiques sur couches minces. Nos recherches rejoignent celles entreprises par SOCZEWIŃSKI mais avec un autre type de solutés.

Nous avons mis en évidence des relations intéressantes entre la "basicité" de composés organophosphorés totalement estérifiés et leur comportement chromatographique. Ces composés du type (XYZ)P(O) sont considérés comme des bases de Lewis. Il n'est pas possible d'utiliser ici les constantes de dissociation de tels composés pour relier leur affinité d'adsorption à leur "basicité". Cependant la force de ces bases de Lewis est caractérisée par le pouvoir donneur d'électrons du groupement P(O), pouvoir qui est fortement lié aux effets inductifs des radicaux X, Y, Z qui y sont fixés. Pour concrétiser ce pouvoir nous avons pensé utiliser les coefficients de Taft calculés par KABACHNIK *et al.*¹⁵ pour les radicaux fixés au groupement phosphoryle. Pour caractériser l'affinité d'adsorption des substances nous avons utilisé leur R_F ou le R_M correspondant qui sont liés par la relation:

$$R_M = \log \frac{1 - R_F}{R_F}$$

Nous avons établi des relations linéaires entre les R_M des différents composés et la somme des coefficients de Taft des radicaux contenus dans chacun. Nous avons également constaté que des relations linéaires existaient entre d'autres propriétés physiques et spectrales liées à la polarité du groupement P(O) et le comportement chromatographique des composés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le système chromatographique utilisé a déjà fait l'objet d'une publication antérieure¹⁶. Cependant les chromatographies avaient alors été réalisées dans des conditions qui n'assuraient pas une très grande reproductibilité des résultats. En raison des nombreuses substances à étudier et à comparer, une meilleure reproductibilité aussi bien sur une couche qu'entre différents essais s'est avérée nécessaire. Nous avons mis au point une cuve spéciale qui nous assure, dans des conditions de développement très strictes, une reproductibilité des R_F à ± 0.01 unité près entre différents essais¹⁷.

Adsorbants

Nous avons utilisé de la silice Merck. Les plaques commercialisées DC assurent une meilleure reproductibilité que les couches préparées avec les silices HR, H, PF ou G.

Solvants

Les solvants utilisés sont des mélanges d'hexane et d'acétone (Merck pour analyses) dans différents rapports. Ces rapports sont choisis de manière que les substances développées avec ce mélange aient des R_F compris entre 0.10 et 0.80. Nous avons en effet constaté que les résultats n'étaient pas exploitables en dehors de ce domaine.

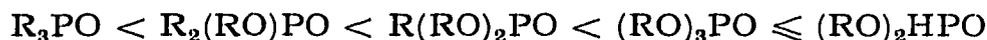
Solutés

Les solutés diffèrent uniquement par la nature des radicaux fixés sur le groupe-

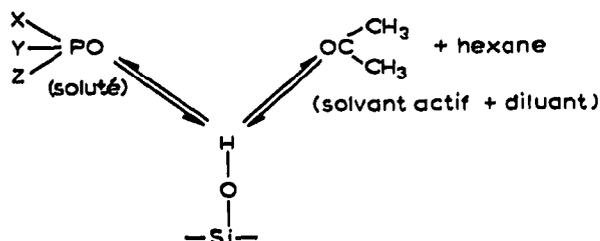
ment P(O). Nous avons étudié la séquence suivante: (1) R_3PO (oxyde de phosphine), (2) $R_2(RO)PO$ (phosphinate), (3) $R(RO)_2PO$ (phosphonate), (4) $(RO)_3PO$ (phosphate) et (5) $(RO)_2HPO$ (phosphite). Nous avons étudié cette séquence seulement pour $R = C_4H_9$ et $R = C_6H_5$ car il nous a été impossible de préparer toute la série de composés pour d'autres substituants.

RESULTATS ET DISCUSSION

Sur la couche de silice nous observons l'ordre de migration suivant:



Cet ordre est en rapport avec l'évolution de l'électronégativité du groupement phosphoryle par remplacements successifs des radicaux R par des radicaux OR. Pour expliquer cette migration sur la couche de silice nous avons adopté, par analogie avec les travaux de SOCZEWINSKI, le système chromatographique suivant:



Suivant ce schéma la migration des substances sur le chromatogramme résulterait principalement d'une compétition entre le soluté et le solvant pour les sites actifs de la silice. Le soluté se fixerait sur la silice par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène entre le groupement phosphoryle et le groupement hydroxyle. Nous pensons que, compte tenu de la forte électronégativité du groupement phosphoryle, il est possible de négliger les fixations de la silice en d'autres points de la molécule de soluté. Ce système que nous proposons paraît être vérifié par les résultats quantitatifs qui suivent et par ceux que nous commençons à obtenir sur le rôle du solvant.

Les relations linéaires, montrées sur la Figure 1, entre R_M et la somme des coefficients de Taft ($\Sigma\sigma$) sont excellentes mais il faut cependant y apporter quelques réserves. Le choix des coefficients peut prêter à discussion. Ces coefficients ont été calculés par KABACHNIK à l'aide de la formule $pK = pK^0 - \rho\Sigma\sigma$ appliquée aux acides phosphorés du type $XP(O)(OH)_2$ et $XYP(O)(OH)$. L'auteur a pris l'acide phosphoreux $H_2P(O)(OH)$ comme acide de référence et par approximations successives a calculé les coefficients σ de chacun des substituants X et Y. En utilisant les coefficients ainsi calculés nous avons considéré le groupement hydroxyle OH comme un substituant au même titre que R ou OR, et nous avons pris la même valeur pour σ_R dans $RP(O)(OH)_2$, $R_2P(O)(OH)$ et R_3PO (excepté en ce qui concerne les groupements phényles où il est tenu compte de l'encombrement stérique dès que leur nombre est de deux ou trois). Ce phénomène stérique et l'incertitude qui plane sur le choix de ces coefficients de Taft est certainement responsable de la différence des pentes des droites de la Figure 1. Quelques essais, malheureusement sur un faible nombre de composés en raison des difficultés de préparation, dans la série des composés alipha-

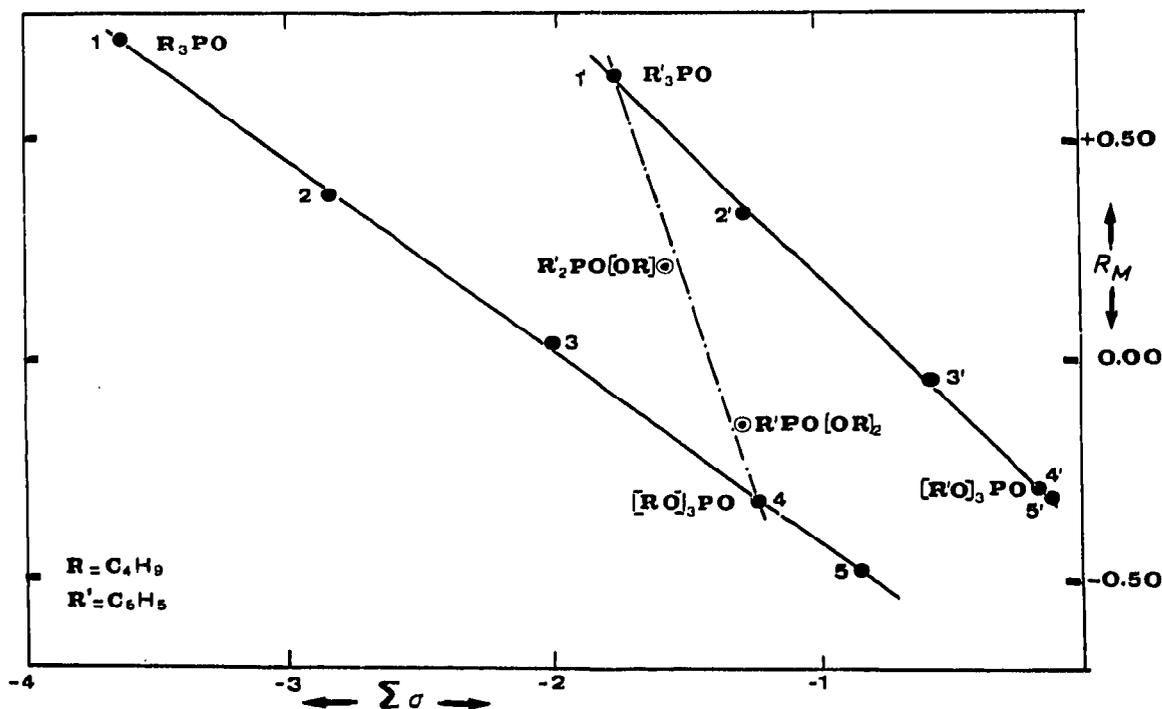


Fig. 1. Relations entre R_M et la somme des coefficients de Taft des substituants des composés organophosphorés du type $(XYZ)P(O)$ dans la série des dérivés butyliques et phényliques. Les conditions opératoires sont données dans la partie expérimentale. Le solvant est composé d'hexane et d'acétone (60:40). 1 = oxyde de phosphine; 2 = phosphinate; 3 = phosphonate; 4 = phosphate; 5 = phosphite.

tiques ($R = CH_3$ et $R = C_2H_5$) sembleraient donner des pentes identiques pour les organophosphorés aliphatiques mais différente de celle des composés aromatiques. Des essais complémentaires sont à faire dans ce sens.

Une réserve s'impose également sur le choix de R_M . En effet cette donnée a été définie comme égale à $\log (I/R_F - I)$. Cette relation est un cas particulier de la relation générale donnée par SNYDER⁸:

$$R'_M = \log \left(\frac{I}{f R_F} - I \right)$$

f est un facteur qui dépend des conditions de développement. On prend en général f égal à l'unité mais lorsque la couche a été prééquilibrée avec les vapeurs de solvant, comme dans le cas présent, f peut varier de 1.1 à 1.3. Les R_F obtenus dans ce travail sont compris entre 0.15 et 0.75 et la valeur de f influe très peu sur les résultats car la relation entre R_F et R'_M est quasiment linéaire dans cet intervalle.

Pour traduire le pouvoir accepteur de liaison hydrogène du groupement phosphoryle nous pouvons également utiliser d'autres paramètres telles la constante d'association ou l'énergie de la liaison hydrogène entre les organophosphorés et le chloroforme deutéré¹⁸. D'autres constantes physiques (densité, indice de réfraction, solubilité, etc.)^{19,20} en relation avec la structure moléculaire des composés peuvent également être utilisées. Les relations entre ces constantes et le comportement chromatographique des organophosphorés sont excellentes²¹.

Une autre relation intéressante est celle qui existe entre le R_M des composés

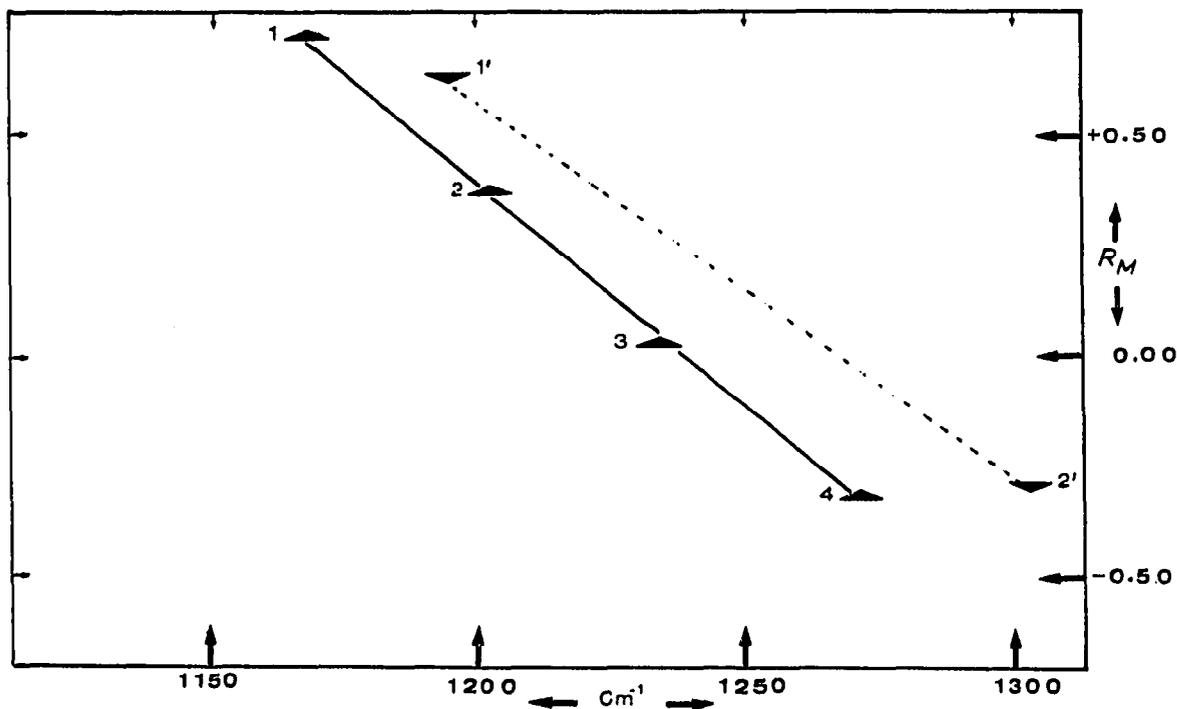


Fig. 2. R_M en fonction de la fréquence d'absorption du P(O) dans l'IR (mêmes conditions expérimentales que dans la Figure 1).

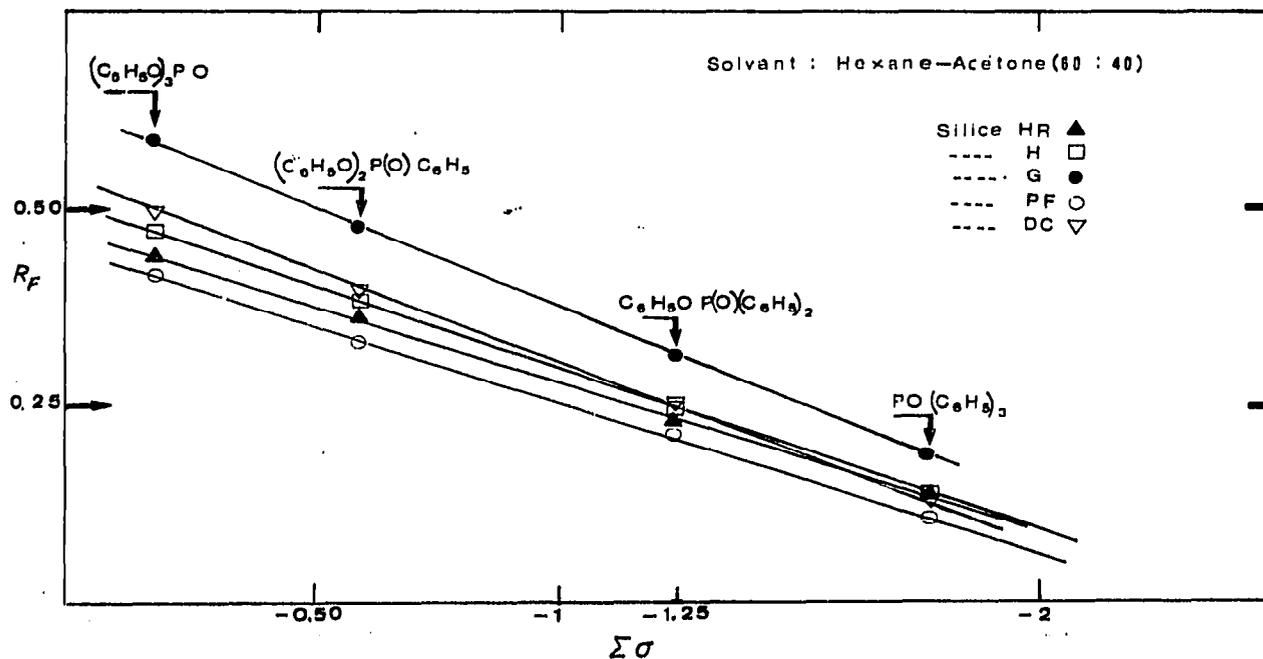


Fig. 3. Influence de la nature de la silice sur les relations entre R_F et $\Sigma\sigma$ (couches de 0.25 mm d'épaisseur—cuve spéciale¹⁷).

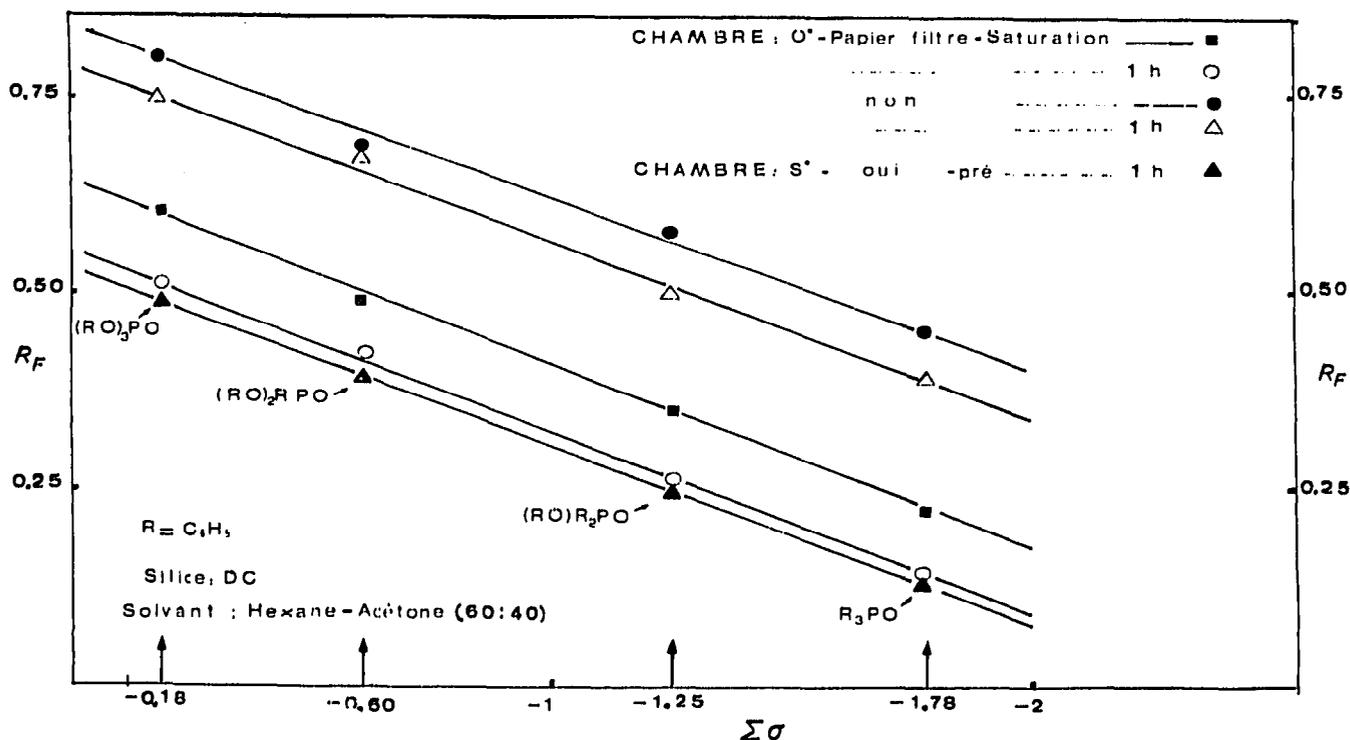


Fig. 4. Influence des conditions de développement sur les R_F (R_M). Influence du type de cuve utilisé—cuve spéciale (S) ou cuve ordinaire (O). Influence de la présence de papier filtre sur les parois intérieures de la cuve. Influence du temps de saturation de la cuve.

chromatographiés et la position maxima de la bande d'absorption du groupement P(O) dans l'IR. Sur la Figure 2 on constate que la relation est correcte dans la série des esters butyliques malgré les incertitudes sur les valeurs exactes des fréquences d'absorption²²⁻²⁴. Nous manquons de données dans la série des esters phényliques.

Toutes ces relations sont valables quelles que soient la nature de la silice et les conditions de développement. Le changement de silice conduit à des R_F légèrement différents et les pentes des droites sont modifiées (Fig. 3). Les conditions de développement, et notamment les conditions de saturation de la cuve, ont une grande influence sur les R_F . Avec notre cuve de développement spéciale (S) nous obtenons des R_F plus faibles que lors de l'utilisation d'une cuve ordinaire (O). Les droites obtenues (Fig. 4) sont quasiment parallèles; les valeurs des R_F sont dans chaque cas la moyenne de quatre essais et la reproductibilité des résultats est différente suivant les conditions de développement¹⁷. Nous confirmons là l'influence du facteur f dans la relation de SNYDER entre R_F et R'_M .

RÉSUMÉ

Les R_M de quelques composés du phosphore du type (XYZ)PO, dans lesquels X, Y, Z sont R, OR ou H, sont déterminés sur couches minces de silice avec un solvant composé d'hexane et d'acétone. Le comportement chromatographique de ces composés dans ce système est lié à la polarité du groupement phosphoryle P(O). Nous avons mis en évidence des relations linéaires entre les R_M des composés et leurs pro-

priétés (acide-base, physiques, spectrales) liées à la polarité du groupement phosphoryle.

Ce résultat montre qu'il est possible de prédire et contrôler les R_F des composés en chromatographie sur couches minces et l'établissement de telles relations contribue à l'étude des relations entre l'adsorbant, le solvant et le soluté.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. J. P. MARTIN, *Biochem. Soc. Symp.*, No. 3 (Partition Chromatography), (1950) 4.
- 2 S. CLAESSON, *Ark. Kem. Miner. Geol.*, 23 A (1946) No. 1.
- 3 D. A. HALL ET A. TISELIUS, *Acta Chem. Scand.*, 5 (1951) 854.
- 4 A. H. SPORER ET K. N. TRUEBLOOD, *J. Chromatogr.*, 2 (1959) 499.
- 5 A. L. LERROSEN, P. H. MONAGHAN, C. A. RIVET ET E. D. SMITH, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 730.
- 6 A. L. LERROSEN, J. K. CARLTON ET P. B. MOSELEY, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 666.
- 7 E. D. SMITH ET A. L. LERROSEN, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 928.
- 8 L. R. SNYDER, *Principles of Adsorption Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 9 L. R. SNYDER, *Advan. Chromatogr.*, 4 (1967) 3.
- 10 J. OSCIK, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Chim.*, 14 (1966) 879.
- 11 E. SOCZEWIŃSKI, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 179.
- 12 E. SOCZEWIŃSKI ET W. GOŁKIEWICZ, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 14 (1969) 465.
- 13 E. SOCZEWIŃSKI ET G. MATYSIK, *J. Chromatogr.*, 32 (1968) 458.
- 14 E. SOCZEWIŃSKI, W. GOŁKIEWICZ ET H. SZUMIŁO, *J. Chromatogr.*, 45 (1969) 1.
- 15 M. I. KABACHNICK, T. A. MASTRYUKOVA, A. E. SHIPOV ET T. A. MELENT'ÉVA, *Tetrahedron*, 9 (1960) 10.
- 16 A. LAMOTTE, A. FRANCINA ET J. C. MERLIN, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 75.
- 17 H. NAGHIZADEH NOUNIAZ, *Thèse*, Lyon, 1970.
- 18 M. F. PUSHLENKOV ET E. V. KOMAROV, *Radiokhimiya*, 6 (1964) 426.
- 19 G. MAVEL, *J. Chim. Phys.*, (1964) 1191.
- 20 L. L. BURGER, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 590.
- 21 J. AUVRAY, *Thèse*, à soutenir.
- 22 L. W. DAASCH ET D. C. SMITH, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 853.
- 23 L. J. BELLAMY ET C. BEECHER, *J. Chem. Soc.*, 475 (1952) 1701.
- 24 J. R. FERRARO ET J. S. ZIOMEK, *Developments in Applied Spectroscopy*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1963, p. 89.

J. Chromatogr., 56 (1971) 264-270