

CHROM. 5818

## CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DE QUELQUES CHELATES DE LA THÉNOYLTRIFLUOROACÉTONE

P. JACQUELOT ET G. THOMAS

*Laboratoire de Chimie Analytique II, Université de Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 18 octobre 1971)

## SUMMARY

*Gas-liquid chromatography of some thenoyltrifluoroacetates*

Gas-liquid chromatographic separations and quantitative analysis of thenoyltrifluoroacetates of beryllium (II), aluminium (III), scandium (III), vanadium (IV), chromium (III), cobalt (II), nickel (II), and copper (II) were carried out, on lightly loaded columns, at temperatures below 270°. For nickel and cobalt, the use of thenoyltrifluoroacetate adducts with diethylamine is of interest.

## INTRODUCTION

Les travaux importants de MOSHIER ET SIEVERS<sup>1</sup> ont montré ces dernières années l'intérêt de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) de chélates métalliques, les polyfluoro- $\beta$ -dicétonates en particulier. Ce mémoire présente une étude de la CPG des chélates de la thénoyltrifluoroacétone (TTAH), agent chélatant très utilisé pour l'extraction liquide-liquide de nombreux cations métalliques; les thénoyltrifluoroacétonates ont des propriétés de volatilité et de stabilité thermique qui peuvent avantageusement, d'après BERG ET REED<sup>2</sup> être comparées à celles des acétylacétonates. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux complexes obtenus avec les cations Be(II), Al(III) et plusieurs cations de la première série de transition.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Préparation des chélates: métal-TTAH*

Les complexes métalliques  $M(TTA)_n$  sont préparés selon la méthode de BERG ET TRUEMPER<sup>3,4</sup> en milieu hydroalcoolique. Ils sont purifiés par trois recristallisations successives dans l'éthanol puis par sublimation pour  $Be(TTA)_2$  et  $VO(TTA)_2$ . Ils sont caractérisés par microanalyse élémentaire et la présence de molécules d'eau est confirmée par thermogravimétrie, à l'aide d'une thermobalance Ugine-Eyraud type B.60, à l'air sous pression atmosphérique. Le chauffage (50°/h) est poursuivi après la perte d'eau jusqu'à 280°, et l'analyse du résidu dans la nacelle permet de conclure selon le cas à la décomposition thermique du complexe anhydre ou au contraire à sa sublimation. Nous avons ainsi obtenu les composés suivants:  $Be(TTA)_2$ ,

$\text{Al}(\text{TТА})_3$ ;  $\text{Sc}(\text{TТА})_3$ ;  $\text{VO}(\text{TТА})_2$ ;  $\text{Cr}(\text{TТА})_3$ ;  $\text{Mn}(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{TТА})_3$ ;  $\text{Co}(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{TТА})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{TТА})_2$ . Parmi les composés hydratés, nous notons que, après perte des molécules d'eau, le complexe de nickel est sensiblement moins volatil que celui de cobalt, et que le chélate de magnésium se décompose rapidement.

### Conditions expérimentales

L'appareil utilisé est un chromatographe Mikroteck 2500 R II équipé d'un détecteur à ionisation de flamme; l'électromètre est relié à un enregistreur Servo Ritter II. Un tube de verre (borosilicate) est inséré dans la chambre d'injection afin de réduire les contacts chélate-partie métallique chaude. Les colonnes sont en verre Pyrex (4 mm de diamètre intérieur) du type "lightly loaded columns", préparées selon la technique d'AVÉRILL<sup>5</sup>. Les billes de verre utilisées sont préalablement silanisées, car nous avons déjà constaté au cours de travaux sur les trifluoroacétylacétonates<sup>6,7</sup> l'importance d'une telle réduction des sites d'adsorption du support. Le domaine de température d'éluion est a priori limité: au-dessous de 200°, les pics sont très élargis et 270° apparaît comme une limite supérieure, si l'on tient compte de la stabilité thermique des composés à analyser. Les complexes de vanadyle et nickel nécessitent une température d'éluion supérieure à 250° car ils subissent à des températures inférieures une condensation partielle dans la colonne, mise en évidence par le tracé de courbes de dégazage à différentes températures.

Dans le but d'examiner l'éluion des différents chélates préparés et de pouvoir comparer leurs temps de rétention, nous avons choisi les conditions expérimentales suivantes<sup>8</sup>: la colonne a une longueur de 230 cm; elle est remplie de billes de verre calibrées entre 60 et 80 mesh, silanisées et imprégnées *in situ* par passage d'une solution d'huile DC 710 à 1 % dans le chlorure de méthylène. La température d'éluion est fixée à 257°, l'injecteur étant maintenu à 270° et le détecteur à ionisation de flamme porté à 300°. Le débit de gaz vecteur est fixé à 75 ml/min.

Les chélates sont mis en solution dans le tétrachlorure de carbone; les chélates de Ni(II) et Co(II) injectés sous forme de dihydrates, sont très peu solubles. Dans ces conditions, tous les chélates sont élués sauf celui de manganèse qui se décompose et celui de fer qui n'a pas non plus une stabilité thermique suffisante<sup>9</sup>.

### Résultats de la CPG des chélates

Si l'on choisit comme temps de rétention de référence celui du chélate d'aluminium, 2.36 min, les différents composés se classent ainsi, par temps de rétention relatif croissant: Be(II): 0.23; Cu(II): 0.64; Al(III): 1.0; Co(II): 1.1; Ni(II): 1.3; Sc(III): 1.4; Cr(III): 1.5; V(IV): 1.6. Les chélates de nickel(II) et cobalt(II) donnent des pics disymétriques, et nous pensons que ceci est dû à la déshydratation non instantanée. Comme les complexes dihydratés sont d'autre part très peu solubles dans les solvants organiques, nous avons voulu remplacer les molécules d'eau par des molécules d'amine par exemple, pour améliorer à la fois l'analyse par CPG et la solubilité des complexes.

### Chélates mixtes: Ni (ou Co)-TTAH-amine

Après des essais infructueux d'obtention d'un complexe avec la méthylamine, et d'éluion du chélate mixte métal-TTАH-pyridine, nous avons choisi la diéthylamine. Par recristallisation des complexes hydratés de Ni(II) et Co(II) dans la diéthylamine, on obtient des composés solides caractérisés par analyse élémentaire:

$\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3\text{S})_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	calculé (%): C = 44.52; H = 4.67; N = 4.33
	trouvé (%) C = 44.2; H = 4.6; N = 4.0
$\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3\text{S})_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	calculé (%): C = 44.53; H = 4.67; N = 4.33
	trouvé (%): C = 44.6; H = 4.6; N = 4.6

Les pics obtenus en CPG correspondent à des temps de rétention identiques à ceux obtenus avec les complexes dihydratés, mais sont plus symétriques. De plus, ces composés non signalés jusqu'ici dans la littérature, sont bien plus solubles dans des solvants comme le benzène ou le tétrachlorure de carbone.

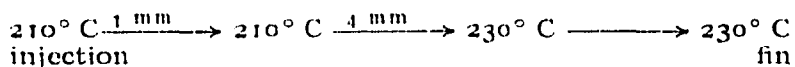
#### Identification des composés élués

Les chélates pouvant éventuellement se décomposer dans l'appareil sans que le chromatogramme le fasse apparaître, nous avons condensé les composés élués à la température ambiante, dans un tube en U fixé à l'extrémité de la colonne. Chaque composé a été identifié par son spectre d'absorption UV qui est identique à celui du chélate injecté, sauf pour les chélates de Ni(II) ou Co(II): que l'on injecte le complexe hydraté ou le complexe aminé, le produit élué a le même spectre que le chélate anhydre. Le solvant est l'hexane sauf pour les complexes de Ni(II) et Co(II) pour lesquels nous avons utilisé l'éthanol. Les longueurs d'ondes (nm) correspondant aux maxima d'absorption sont les suivantes: Be(TTA)<sub>2</sub>: 273.342; Al(TTA)<sub>3</sub>: 276.344; Sc(TTA)<sub>3</sub>: 270.341; V<sub>o</sub>(TTA)<sub>2</sub>: 271.349; Cr(TTA)<sub>3</sub>: 280.327; Co(TTA)<sub>2</sub>: 267.341; Ni(TTA)<sub>2</sub>: 265.344; Cu(TTA)<sub>2</sub>: 277.341; TTAH: 316.

#### POSSIBILITÉS ANALYTIQUES DE LA CPG DES THÉNOYLTRIFLUOROACÉTONATES

##### Les dosages

Nous avons étudié la réponse du détecteur à ionisation de flamme en fonction de la quantité injectée pour les chélates de: Al(III) (dont le comportement est analogue à celui de Be(II)), Cr(III) (cation tripositif de la première série de transition) et Co(II) (cation bipoitif de la même série). Les chélates sont mis en solution dans le benzène (aluminium) ou le tétrachlorure de carbone (chrome et cobalt). Chaque injection représente un volume de 1  $\mu\text{l}$  de solution; la colonne utilisée est identique à celle utilisée précédemment. Pour une séparation correcte benzène-Al(TTA)<sub>3</sub> sans élargissement trop important du pic de soluté, nous avons sélectionné le programme suivant:



Des séparations correctes solvant-chélate sont obtenues en élution isotherme, à 250° pour Cr(TTA)<sub>3</sub> et à 240° pour Co(TTA)<sub>2</sub>.

Les courbes représentant la hauteur des pics et leur surface (moyennes de trois essais) en fonction de la masse de chélate injectée sont présentées sur les Figs. 1 (aluminium), 2 (chrome), 3 (cobalt). Elles sont régulières, avec l'incurvation souvent constatée vers les basses concentrations.

La limite de dosage avec le détecteur à ionisation de flamme se situe aux environs de 1 g de chélate par litre de solution organique, ce qui permet d'envisager le dosage d'un cation métallique en solution aqueuse à une concentration de l'ordre

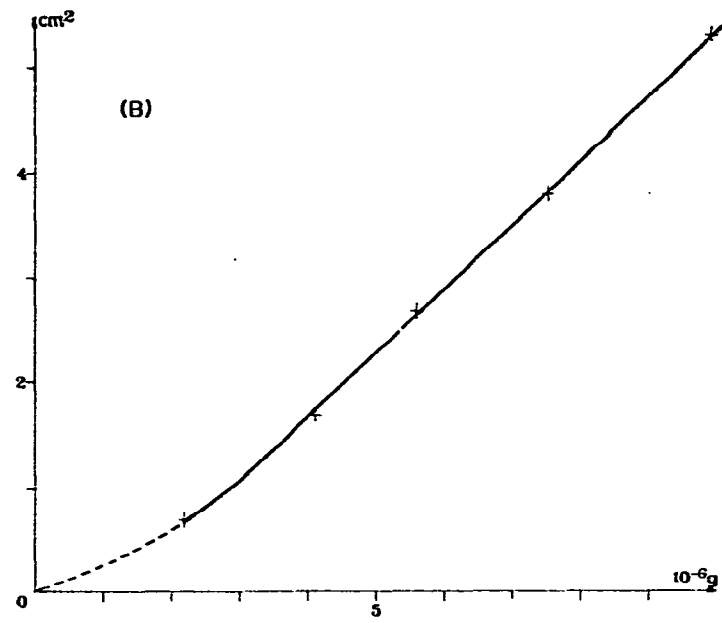
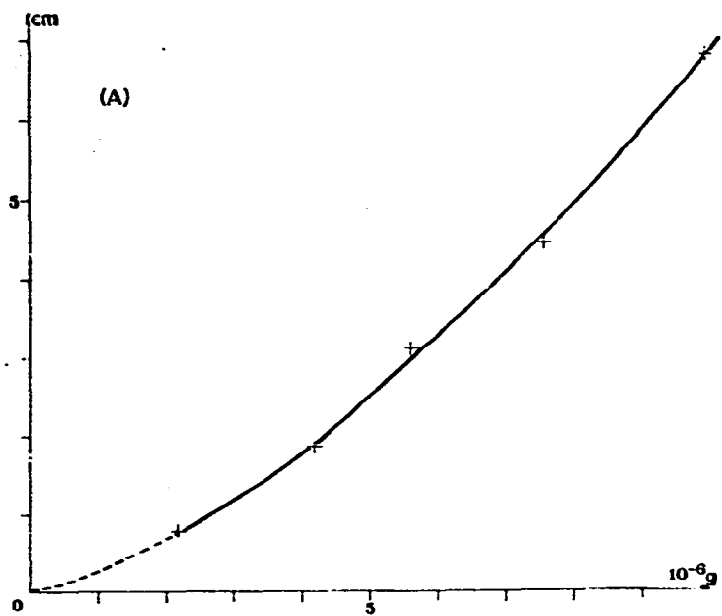
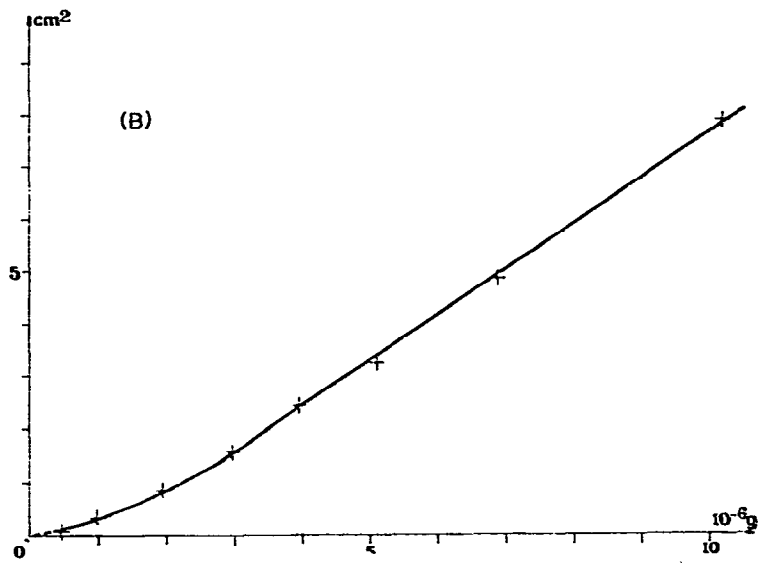
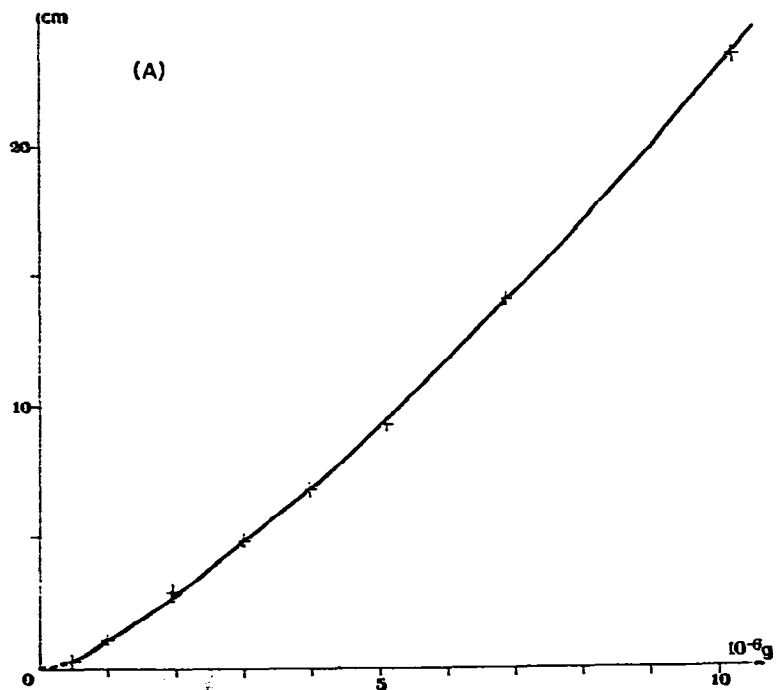


Fig. 1. Hauteur et surface des pics en fonction de la masse de chélate d'aluminium injectée (Fig. A et B, respectivement).



de  $10^{-4}$  M, par extraction liquide-liquide suivie de CPG. Avec un détecteur à capture d'électrons, il serait possible d'atteindre des concentrations 1000 fois plus faibles<sup>10-12</sup>.

#### Possibilités de séparation des complexes

*Séparations  $Cr(TTA)_3-Al(TTA)_3-Be(TTA)_2$  et  $Cr(TTA)_2-Co(TTA)_2$ .* La séparation du complexe de chrome(III) d'autres complexes nous intéresse non seulement pour des raisons analytiques, mais aussi à titre de comparaison avec des travaux antérieurs effectués sur d'autres  $\beta$ -dicétones, les chélates de Cr(III) étant parmi les plus étudiés. Les trois composés de Cr(III), Al(III) et Be(II) peuvent être séparés de manière très satisfaisante sur la colonne utilisée pour les dosages, à la température de  $230^\circ$  avec un débit de gaz vecteur de 120 ml/min. La Fig. 4 montre les pics des complexes de Be(II) (A), Al(III) (B), et Cr(III) (C). Dans les mêmes conditions, mais à  $240^\circ$ , on sépare, comme le montre la Fig. 5 le chélate de cobalt (pic A) de celui de chrome

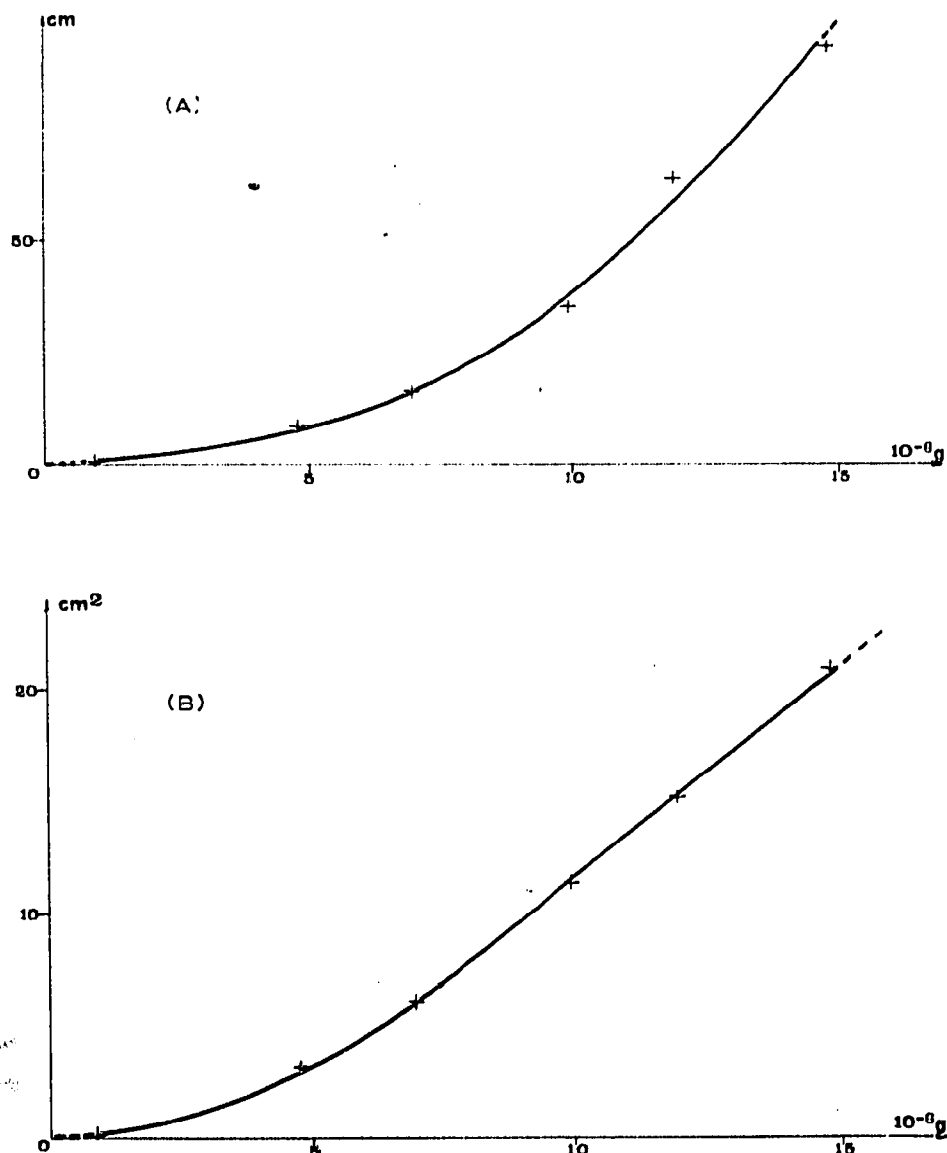


Fig. 3. Hauteur et surface des pics en fonction de la masse de chélate de cobalt injectée (Fig. A et B, respectivement).

(pic B). Ces séparations sont susceptibles de conduire à des applications quantitatives.

*Séparation des complexes de nickel et de cobalt.* Cette séparation pose un problème délicat car la température d'éluion de complexe de nickel doit être suffisamment élevée, et dans ces conditions les deux composés ne sont pas séparés. Deux possibilités ont été envisagées par pallier cet inconvénient :

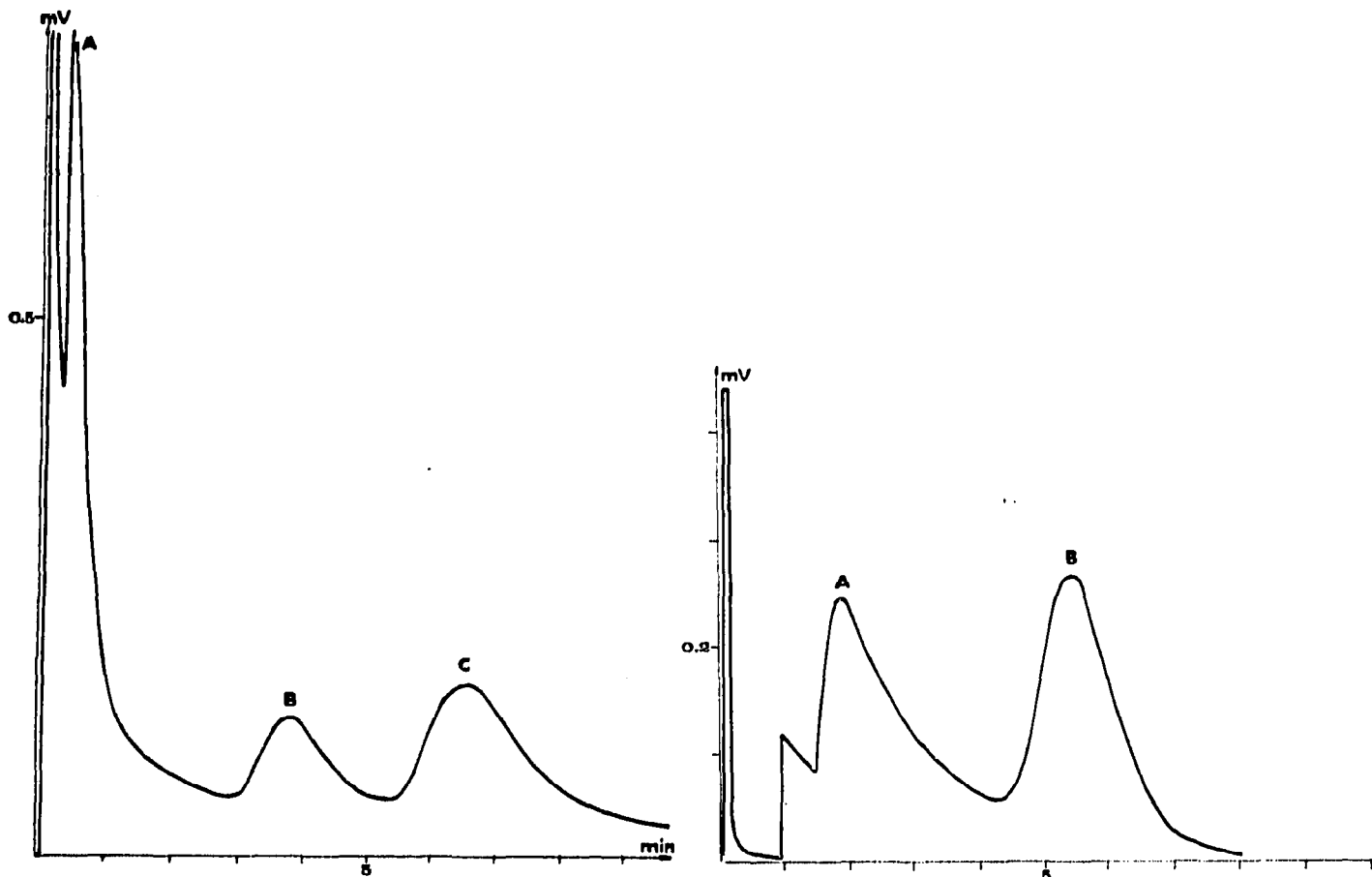
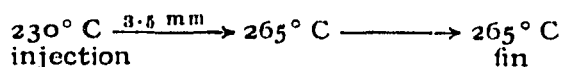


Fig. 4. Séparation des chélates de béryllium (A), aluminium (B), et chrome (C).

Fig. 5. Séparation des chélates de cobalt (A) et chrome (B).

Différents essais de programmation de température ont conduit à une séparation relativement bonne des deux composés: la Fig. 6 A présente le chromatogramme obtenu avec le programme suivant :



Cependant l'éluion du chélate de nickel est perturbée par les faibles températures du début de l'éluion, et la séparation ne peut avoir à notre avis qu'un intérêt qualitatif.

D'autres essais de séparation ont été effectués en isotherme, à l'aide d'une colonne de mêmes caractéristiques, mais d'une longueur de 4 m. À 260°, les pics A (cobalt) et B (nickel) sont partiellement séparés et une colonne plus longue pourra permettre une application quantitative (Fig. 6 B).

*Séparation  $Be(TTA)_2-Al(TTA)_3-Sc(TTA)_3$ .* La séparation intéressante par l'analogie reconnue de ces cations, est effectuée à  $245^\circ$  sur la colonne de 2.3 m de long. Sur le chromatogramme (Fig. 7), nous voyons les pics des complexes de Be (A), Al (B) et Sc (C).

#### CONCLUSION

Les chélates métalliques de la TTAH étudiés au cours de ce travail sont susceptibles d'être séparés et dosés par CPG. À notre connaissance, seuls deux auteurs ont publié quelques résultats sur ce sujet: TSURUMATSU<sup>13</sup> en 1966 a étudié l'éluion de  $Al(TTA)_3$  avec une colonne classique (4 m de long, taux d'imprégnation de 20 %); les grandes quantités injectées (minimum de  $10 \mu l$  d'une solution benzénique concentrée de 20 g/l) semblent mettre en évidence la rétention irréversible d'une importante quantité de produit sur ce type de colonne. Plus récemment, nous avons pris connais-

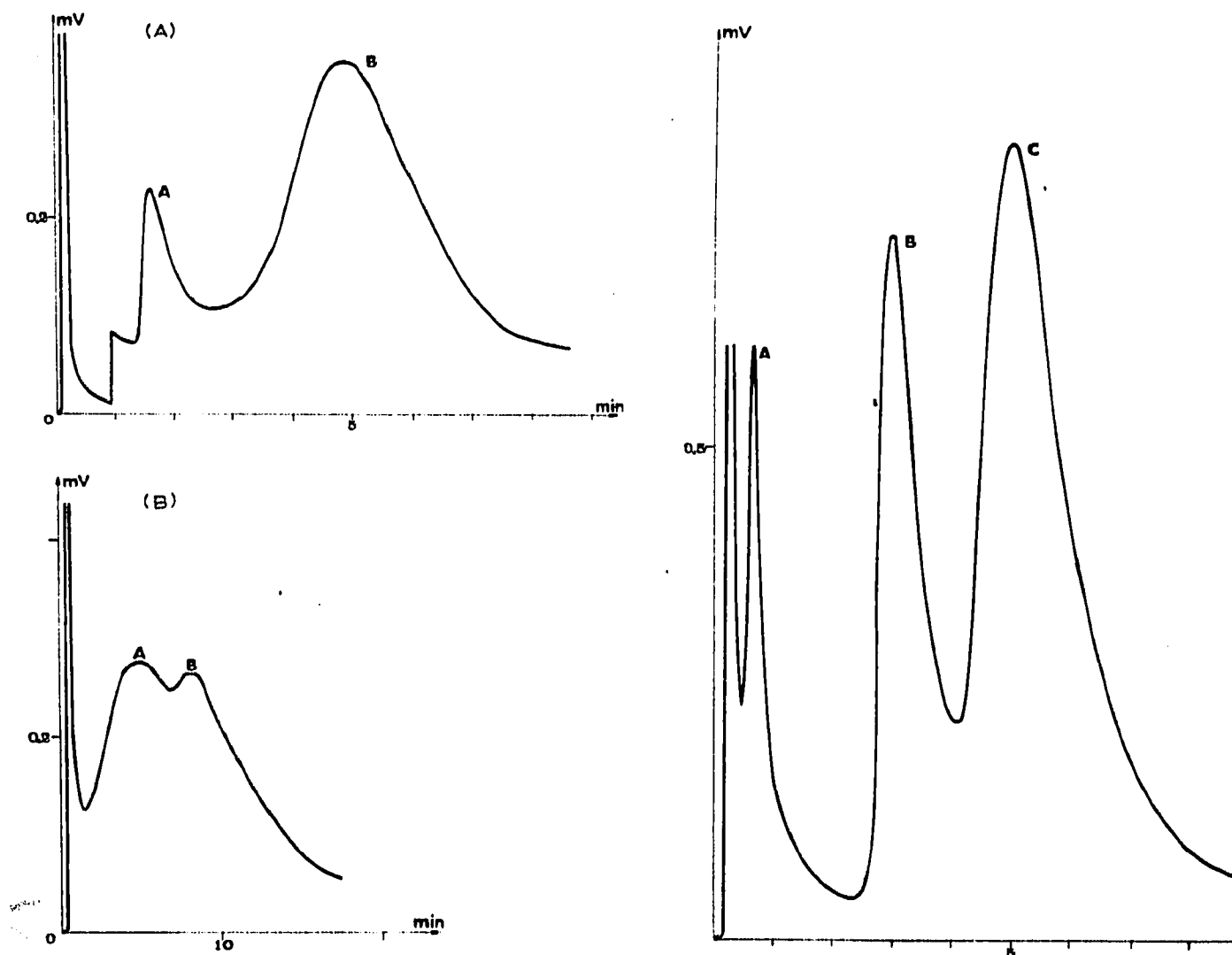


Fig. 6. Séparation des chélates de cobalt (pic A) et de nickel (pic B): (A) Programmation de température; (B) isotherme; colonne de 4 m de longueur.

Fig. 7. Séparation des chélates de béryllium (A), aluminium (B), et scandium (C).

sance de la thèse de BUTTS<sup>9</sup> dont une partie décrit les possibilités comparées d'élution de quelques chélates de la benzoyltrifluoroacétone et de la TTAH avec les cations Al(III), Ga(III), Cr(III), Fe(III), Cu(II); l'auteur a laissé de côté les complexes de Ni(II) et Co(II) dont l'hydratation lui semblait un important obstacle.

L'obtention avec ces deux cations de complexes mixtes solubles en phase organique ainsi que la séparation de Co(TTA)<sub>2</sub> et Ni(TTA)<sub>2</sub> par CPG nous semblent donc particulièrement intéressantes, et nous envisageons l'étude de l'extraction liquide-liquide de ces complexes.

#### REMERCIEMENT

Nous tenons à remercier la Société E.R.A.P. (ELF) dont le soutien, tant technique que financier, a permis la réalisation de ce travail.

#### RÉSUMÉ

Les auteurs ont étudié les possibilités de séparation et de dosage des chélates de la thénoyltrifluoroacétone (TTAH) avec les cations beryllium (II), aluminium (III), scandium (III), vanadium (IV), chrome (III), cobalt (II), nickel (II) et cuivre (II), par chromatographie en phase gazeuse, sur des colonnes classiques remplies d'un support à faible taux d'imprégnation à des températures inférieures à 270°. Dans le cas du nickel et du cobalt, il est intéressant d'utiliser des complexes mixtes métal-TTAH-diéthylamine.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. W. MOSHIER ET R. S. SIEVERS, *Gas Chromatography of Metal Chelates*, Pergamon Press, 1965.
- 2 E. W. BERG ET K. P. REED, *Anal. Chim. Acta*, 42 (1968) 207.
- 3 E. W. BERG ET J. T. TRUEMPER, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 487.
- 4 E. W. BERG ET J. T. TRUEMPER, *Anal. Chim. Acta*, 32 (1965) 245.
- 5 W. AVERILL, *J. Gas Chromatogr.*, 1 (1963) 34.
- 6 P. JACQUELOT ET G. THOMAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 8-9 (1970) 3167.
- 7 P. JACQUELOT ET G. THOMAS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2 (1971) 702.
- 8 P. JACQUELOT ET G. THOMAS, *C. R. Acad. Sci.*, 272 (1971) 448.
- 9 W. C. BUTTS, *Ph. D., Iowa State University*, 1968.
- 10 W. D. ROSS, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1596.
- 11 W. D. ROSS, R. E. SIEVERS ET G. WHEELER, JR., *Anal. Chem.*, 37 (1965) 598.
- 12 W. D. ROSS ET G. WHEELER, JR., *Anal. Chem.*, 36 (1964) 266.
- 13 M. TSURUMATSU, *Bunseki Kagaku*, 15 (1966) 181.

*J. Chromatogr.*, 66 (1972) 121-128