

CHROM. 5954

## RELATIONS ENTRE SOLUTÉ, SOLVANT ET ADSORBANT EN CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES

## II. RELATION ENTRE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES COMPOSÉS ET LEUR AFFINITÉ D'ADSORPTION. CONTRIBUTIONS RESPECTIVES DES EFFETS STÉRIQUES ET INDUCTIFS DANS LES ORGANOPHOSPHORÉS NEUTRES

ALAIN LAMOTTE, MARTHE VIRICEL ET JACQUES AUVRAY

*Laboratoire de chimie analytique I, Université de Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69 Villeurbanne (France)*

(Reçu le 7 décembre 1971; modifié le 1 février 1972)

## SUMMARY

*Relationships between solute, solvent and adsorbent in thin-layer chromatography. II. Relationships between the molecular structure of compounds and their adsorption affinity. Respective contributions of inductive and steric effects in neutral organophosphorus compounds*

In simple chromatographic systems simple relationships were found to exist between the molecular structure of solutes and their migration on the adsorbent. This is illustrated by the system: silica gel (adsorbent), ketones and acetates (solvents), neutral organophosphorus compounds (XYZ)PO (solutes). The relationships are of interest for practical and theoretical purposes.

## INTRODUCTION

Dans une récente publication<sup>1</sup> nous avons signalé les relations existant entre l'affinité d'adsorption des composés du type (XYZ)PO et l'électronégativité de leur groupement phosphoryle. Dans ces composés X, Y, Z peuvent être H, R ou OR et le radical R peut être aliphatique ou aromatique.

Nous avons caractérisé le pouvoir donneur du groupement  $\text{>PO}$  par la somme des coefficients de KABATSCHNIK  $\Sigma\sigma_K$  relatifs aux radicaux fixés sur l'atome de phosphore. Nous avons alors mis en évidence des relations linéaires fort convenables entre les valeurs  $R_M$  des composés chromatographiés et  $\Sigma\sigma_K$  dans la série des organophosphorés suivants:  $(\text{RO})_3\text{PO}$  (phosphate),  $(\text{RO})_2\text{RPO}$  (phosphonate),  $(\text{RO})\text{R}_2\text{PO}$  (phosphinate) et  $\text{R}_3\text{PO}$  (oxyde de phosphine) avec R identique dans chacun. Nous avons alors émis quelques réserves sur l'utilisation des  $\sigma_K$  calculés à partir des  $pK$  d'acides du phosphore  $\text{XYP}(\text{O})(\text{OH})$  et  $\text{XP}(\text{O})(\text{OH})_2$  et qui sont principalement caractéristiques

TABLEAU I

$R_F$  DE QUELQUES ORGANOPHOSPHORÉS NEUTRES CHROMATOGRAPHIÉS SUR COUCHES DE SILICE AVEC DIFFÉRENTS SOLVANTS CONTENANT UN GROUPEMENT  $>C=O$

Les résultats sont les moyennes de trois essais effectués dans les mêmes conditions (a), ou dans les mêmes conditions (b) ou (c). (a), (b) et (c) correspondent à des essais effectués à des périodes différentes.

Substances	Solvants						
	Acétone (a)	Méthyl éthyl cétone (a)	Méthyl propyl cétone (a)	Diéthyl cétone (a)	Méthyl isobutyl cétone (a)	Acétylacétone (b)	Acétate d'éthyle (a)
Phosphates, $(RO)_3PO$							
Triméthyl phosphate	0.49	0.36	0.25	0.165	0.17	0.35	0.21
Méthyl-diéthyl phosphate	0.54	0.415	0.30	0.22	0.23		0.26
Triéthyl phosphate	0.565	0.45	0.345	0.23	0.24	0.465	0.29
Tripropyl phosphate	0.64	0.56	0.48	0.37	0.40	0.625	0.43
Triallyl phosphate	0.64	0.59	0.505	0.42	0.45	—	0.485
Tributyl phosphate	0.67	0.605	0.56	0.475	0.52	0.72	0.52
Tripentyl phosphate	0.675	0.63	0.59	0.52	0.55	0.79	0.56
Triheptyl phosphate	0.715	0.655	0.605	0.58	0.61	0.84	0.615
Triocetyl phosphate	0.72	0.68	0.64	0.615	0.64	0.85	0.635
Triéthylhexyl phosphate	0.74	0.71	0.68	0.66	0.685	0.88	0.67
Triphényl phosphate	0.745	0.70	0.69	0.68	0.70	0.85	—
Diphenylméthyl phosphate	—	—	—	0.565	—	—	—
Tribenzyl phosphate	0.73	0.68	0.65	0.65	—	—	—
Phosphonates, $R(RO)_2PO$	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)
$CH_3(CH_2O)_2PO$	0.35	—	0.10	0.07	0.04		
$C_2H_5(C_2H_5O)_2PO$	0.415	—	0.165	0.12	0.095		
$C_4H_9(C_2H_5O)_2PO$	0.60	—	0.39	0.27	0.315		
$C_6H_5(CH_2O)_2PO$	0.62	—	—	0.245	—		
$C_6H_5(C_2H_5O)_2PO$	0.68	—	—	0.325	—		
$C_6H_5(C_3H_7O)_2PO$	0.725	—	—	0.405	—		
$C_6H_5(C_4H_9O)_2PO$	0.77	—	—	0.46	—		
$C_6H_5CH_2(CH_2O)_2PO$	0.575	—	—	0.205	—		
Phosphinates, $R_3(RO)PO$							
$(C_2H_5)_2(CH_2O)PO$				0.19	(c)		
$(C_6H_5)_2(C_2H_5O)PO$				0.24			
$(C_6H_5)_2(C_3H_7O)PO$				0.325			
$(C_6H_5)_2(C_4H_9O)PO$				0.40			
Oxydes de phosphine, $R_3PO$	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)		
$(C_6H_5)_3PO$	0.48	—	0.27	0.155	0.20		
$(C_4H_9)_3PO$	0.14	—	0.10	0.025	0.02		
$(C_8H_{17})_3PO$	0.375	—	0.075	0.11	0.085		
Temps de développement (min)	22	26	30	28	34	46	28
(+ 10 min de surdéveloppement)							

des effets inductifs de X et Y sur l'acidité du groupement hydroxylé. Dans la séquence ci-dessus nous avons admis que la substitution d'un radical alkyle par un radical alkyloxy ou d'un radical aryle par un radical aryloxy ne modifiait que très peu les effets d'encombrement stériques sur le groupement phosphorylé. Cette supposition était en effet possible ainsi que l'ont confirmé les résultats obtenus dans la série de composés avec  $R = C_4H_9$  et  $R = C_6H_5$ .

Nous avons alors essayé de mettre en évidence des relations de même nature dans chacune des quatre familles d'organophosphorés désignés ci-avant. Les relations entre  $R_M$  et  $\Sigma\sigma_K$  ne se révèlent plus applicables<sup>2</sup>. L'influence des effets stériques sur le comportement chromatographique des organophosphorés est très importante et de plus en plus évidente lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente.

Notre étude a principalement porté sur les phosphates  $(RO)_3PO$  car nous avons à notre disposition, par synthèse au laboratoire ou dans le commerce, une gamme de composés linéaires qui va du triméthylphosphate au trioctylphosphate, des phosphates aromatiques et des phosphates à chaînes ramifiées ou insaturées. D'autre part ces composés sont très bien séparés avec les systèmes chromatographiques que nous utilisons. Nous montrerons cependant que les résultats obtenus dans les séries des phosphonates, phosphinates et oxydes de phosphine sont de même nature.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons travaillé dans des conditions qui nous assurent une reproductibilité des résultats à  $\pm 0.015$  unité de  $R_F$  près: standardisation d'un même lot de couches d'adsorbant "prêtes à l'emploi" F<sub>254</sub> de Merck dans une salle climatisée à 25° et dont le degré d'humidité relative a été maintenu entre 50 et 60%; dépôt des substances à analyser et développement réalisés également dans cette salle; développement effectué toujours dans la même cuve tapissée régulièrement de papier filtre dans les mêmes conditions sur les faces avant et arrière et sur le fond, mais sans saturation préalable ni de la couche, ni de la cuve par les vapeurs de solvants<sup>3, 4</sup>. Les résultats obtenus dans des conditions différentes sont signalés dans les tableaux.

Les solvants testés sont principalement des cétones — acétone, méthyl éthyl cétone, méthyl propyl cétone, diéthyl cétone, méthyl isobutyl cétone — et l'acétate d'éthyle ainsi que des mélanges binaires d'hydrocarbures — hexane, heptane, octane et cyclohexane — avec les cétones précédentes.

Les organophosphorés aromatiques sont localisés à la lumière ultra-violette et les autres sont révélés avec le réactif molybdique<sup>1</sup>.

#### RÉSULTATS

Les résultats condensés dans les Tableaux I-V permettent de faire quelques observations valables quels que soient les solvants testés, les adsorbants utilisés et les conditions de développement.

Les organophosphorés à chaînes hydrocarbonées linéaires et saturées, tels par exemple les phosphates du type  $(C_nH_{2n+1}O)_3PO$ , sont de moins en moins adsorbés sur la couche lorsque le nombre d'atomes de carbone, c'est-à-dire la longueur de la chaîne augmente.

Les organophosphorés à chaînes ramifiées — tri(2 éthylhexyl) phosphate —

TABLEAU II

$R_F$  DE PHOSPHATES ORGANIQUES, CHROMATOGRAPHIÉS SUR SILICE, DANS LES MÊMES CONDITIONS DE DÉVELOPPEMENT, AVEC DES MÉLANGES OCTANE-CÉTONES, EN FONCTION DE LA NATURE ET DU POURCENTAGE (EN VOLUME) DE CÉTONE DANS LE SOLVANT BINAIRE

Substances	Solvants (mélanges binaires octane-cétones)														
	Acétone (%)		Méthyl éthyl cétone (%)		Méthyl propyl cétone (%)		Diéthyl cétone (%)		Méthyl isobutyl cétone (%)						
	30	50	70	30	50	70	40	50	70	30	50	70	40	60	80
Triméthyl phosphate	0.12	0.32	0.44	0.095	0.175	0.255	0.045	0.09	0.17	0.05	0.10	0.17	0.07	0.135	0.19
Triéthyl phosphate	0.255	0.515	0.60	0.135	0.275	0.385	0.10	0.16	0.245	0.16	0.265	0.37	0.22	0.315	0.38
Tripropyl phosphate	0.345	0.69	0.72	0.35	0.48	0.545	0.28	0.35	0.425	0.19	0.345	0.46	0.28	0.405	0.495
Tributyl phosphate	0.43	0.72	0.78	0.365	0.58	0.655	0.345	0.43	0.53	0.37	0.57	0.68	0.51	0.64	0.685
Trioctyl phosphate	0.59	0.77	0.91	0.52	0.72	0.80	0.55	0.64	0.69	0.49	0.64	0.72	0.62	0.695	0.72
Triéthylhexyl phosphate	0.62	0.775	0.905	0.595	0.755	0.795	0.615	0.675	0.72						

TABLEAU III

$R_F$  DE PHOSPHATES ORGANIQUES, CHROMATOGRAPHIÉS SUR SILICE, DANS LES MÊMES CONDITIONS DE DÉVELOPPEMENT, AVEC DES MÉLANGES ACÉTONE-HYDROCARBURES, EN FONCTION DE LA NATURE ET DU POURCENTAGE (EN VOLUME) DE L'HYDROCARBURE DANS LE SOLVANT BINAIRE

Substances	Solvants (mélanges binaires acétone-hydrocarbures)														
	Pentane (%)		Hexane (%)		Heptane (%)		Octane (%)		Isooctane (%)		Undécane (%)				
	90	80	70	70	50	30	70	50	30	60	40	60	40	60	30
Triméthyl phosphate	0.035	0.085	0.22	0.125	0.23	0.41	0.15	0.26	0.37	0.185	0.375	0.185	0.305	0.175	0.46
Triéthyl phosphate	0.105	0.24	0.48	0.26	0.39	0.55	0.28	0.445	0.50	0.375	0.56	0.29	0.415	0.235	0.635
Tripropyl phosphate	0.24	0.47	0.78	0.435	0.58	0.68	0.385	0.585	0.635	0.50	0.71	0.415	0.54	0.31	0.79
Tributyl phosphate	0.35	0.64	0.905	0.525	0.65	0.75	0.435	0.69	0.70	0.545	0.775	0.47	0.605	0.38	0.88
Trioctyl phosphate	0.58	0.805	0.99	0.62	0.83	0.83	0.585	0.72	0.855	0.69	0.82	0.584	0.725	0.63	0.97
Triéthylhexyl phosphate	0.66	0.85	0.99	0.66	0.83	0.84	0.61	0.735	0.865	0.72	0.82	0.584	0.725	0.66	0.96

TABLEAU IV

$R_F$  DE PHOSPHATES ORGANIQUES CHROMATOGRAPHIÉS DANS LES MÊMES CONDITIONS DE DÉVELOPPEMENT SUR DIFFÉRENTES COUCHES D'ADSORBANT ET AVEC LA MÉTHYL PROPYL CÉTONE COMME SOLVANT

Substances	Type d'adsorbant		
	Couches de Silice F <sub>254</sub> de Merck lot No. 70171203	Couches de Silice F <sub>254</sub> de Merck lot No. 70218545	Couches de Silice de Schleicher & Schüll G 1500 LS 254
Triméthyl phosphate	0.25	0.29	0.305
Triéthyl phosphate	0.345	0.38	0.385
Tripropyl phosphate	0.48	0.51	0.53
Tributyl phosphate	0.56	0.59	0.585
Tripentyl phosphate	0.59	0.625	0.595
Triheptyl phosphate	0.605	0.65	0.69
Triocetyl phosphate	0.64	0.66	0.68
Triéthylhexyl phosphate	0.68	0.695	0.73

TABLEAU V

INFLUENCE DES CONDITIONS DE DÉVELOPPEMENT SUR LA CHROMATOGRAPHIE DES PHOSPHATES ORGANIQUES SUR UN MÊME LOT DE COUCHES D'ADSORBANT STANDARDISÉES ET AVEC LA MÉTHYL ISOBUTYL CÉTONE COMME SOLVANT

Substances	Conditions de développement					
	Cuve non tapissée de papier filtre		Cuve tapissée de papier filtre		Cuve spéciale <sup>a</sup> tapissée de papier filtre	
	Sans saturation	1 h de saturation	Sans saturation	1 h de saturation	Sans saturation de la couche	1 h de sa- turation de la couche
Triméthyl phosphate	0.32	0.305	0.195	0.175	0.185	0.145
Triéthyl phosphate	0.38	0.38	0.235	0.225	0.255	0.165
Tripropyl phosphate	0.67	0.68	0.445	0.425	0.445	0.31
Tributyl phosphate	0.79	0.79	0.52	0.495	0.54	0.39
Tripentyl phosphate	0.875	0.86	0.59	0.55	0.605	0.43
Triheptyl phosphate	0.93	0.94	0.66	0.615	0.675	0.485
Triocetyl phosphate	0.945	0.95	0.67	0.62	0.675	0.495
Triéthylhexyl phosphate	0.985	0.98	0.725	0.68	0.75	0.55

TABLEAU VI

INFLUENCE DE LA NATURE DE LA CÉTONE SUR LA DIFFÉRENCE DE  $R_F$  ENTRE LE TRIPHÉNYLPHOSPHATE ET SON HOMOLOGUE LE TRIHEXYLPHOSPHATE (LE  $R_F$  DE CE DERNIER EST OBTENU SUR LA FIG. 3)

Solvants	$R_F(C_6H_5O)_3PO$ (expérimental)	$R_F(C_6H_{13}O)_3PO$ (calculé)	$\Delta R_F$
Acétone	0.835	0.80	0.035
Méthyl éthyl cétone	0.735	0.69	0.045
Méthyl propyl cétone	0.72	0.64	0.08
Diéthyl cétone	0.73	0.59	0.14

migrent plus sur la couche que leurs homologues non ramifiés — trioctylphosphate.

Les organophosphorés aromatiques — triphénylphosphate — migrent plus sur la couche d'adsorbant que leurs homologues aliphatiques à même nombre d'atomes de carbone — trihexylphosphate. La nature du solvant intervient ici d'une manière très importante sur la différence de valeur  $R_F$  entre de tels homologues (Tableau VI).

D'autres commentaires sur les Tableaux I, IV et V concernant les conditions de développement et la nature du solvant sont valables quel que soit le composé organophosphoré analysé.

La nature de la cétone ou de l'acétate utilisé comme solvant intervient sur les valeurs  $R_F$ . L'ordre de migration des solutés sur la couche augmente dans l'ordre suivant des solvants: méthyl isobutyl cétone et diéthyl cétone, acétate d'éthyle, méthyl propyl cétone, méthyl éthyl cétone, acétone.

Des différences de valeurs  $R_F$  considérables sont observées en fonction des conditions de saturation des cuves de développement ou de présaturation des couches d'adsorbant.

Le type de silice utilisée peut également modifier les valeurs  $R_F$  mais les variations sont ici moins importantes.

Ces résultats concernant l'ordre de migration des solutés sur la couche ne sont pas a priori surprenants car ils correspondent à ceux obtenus en extraction<sup>5</sup> avec ces mêmes composés: le pouvoir donneur du groupement phosphoryle étant le responsable dans les deux cas. Nous avons en effet déjà émis l'hypothèse d'un processus chromatographique basé sur la compétition entre les groupements carbonyles des solvants et les groupements phosphoryles des solutés pour les sites actifs hydroxylés de la silice<sup>1</sup>. Ce qui est alors surprenant c'est la grande importance prise par les effets stériques par rapport aux effets inductifs. En effet, si l'on se basait uniquement sur les valeurs de  $\sigma_K$ , l'ordre de migration devrait être totalement inversé. Lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente, l'accès des sites actifs de la silice aux groupements phosphoryles est de plus en plus difficile. Cet accès encore plus problématique lorsque les chaînes sont aromatiques ou sont ramifiées explique les valeurs  $R_F$  plus élevées de ces composés.

Les résultats observés avec les différentes cétones linéaires et l'acétate d'éthyle comme solvants confirment également l'importance des effets inductifs et stériques des chaînes sur le groupement carbonyle. Plus ce groupement est "basique", plus il est adsorbé sur la silice et plus l'organophosphoré a de difficultés à se fixer à sa place.

#### *Relations quantitatives entre $R_M'$ et la longueur des chaînes hydrocarbonées linéaires et saturées*

Pour caractériser les effets inductifs nous utilisons les valeurs de  $\sigma_K$  ci-dessous<sup>6</sup>:

R = CH <sub>3</sub> O: $\sigma_K = -0.124 \pm 0.014$	R = CH <sub>3</sub> : $\sigma_K = -0.965 \pm 0.023$
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O: $\sigma_K = -0.214 \pm 0.014$	R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> : $\sigma_K = -1.101 \pm 0.02$
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O: $\sigma_K = -0.315 \pm 0.048$	R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> : $\sigma_K = -1.177 \pm 0.025$
R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O: $\sigma_K = -0.411 \pm 0.043$	R = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> : $\sigma_K = -1.219 \pm 0.015$
R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O: $\sigma_K = -0.061 \pm 0.012$	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : $\sigma_K = -0.481 \pm 0.020$
	ou $-0.592 \pm 0.017$

En ce qui concerne les chaînes linéaires où  $n$  est supérieur à 4 nous admettons que les valeurs de  $\sigma_K$  sont constantes et égales à celles correspondant à  $n = 4$ ; cette supposition est régulièrement faite<sup>6</sup>.

En ce qui concerne la traduction de l'adsorption du soluté sur la couche nous utilisons  $R_M'$  défini dans la précédente publication<sup>1</sup>. Nous avons pensé utiliser une relation du type:

$$R_M' = A + B\Sigma\sigma_K + CN$$

Le premier terme de droite,  $A$ , est une constante à définir; le deuxième,  $B\Sigma\sigma_K$ , traduit l'effet inductif et le troisième l'effet stérique en fonction du nombre total d'atomes de carbone  $N$  dans la molécule.

Nous avons déterminé expérimentalement  $A$ ,  $B$  et  $C$  dans différents systèmes chromatographiques. Leurs valeurs sont fonction des trois paramètres: soluté, solvant et adsorbant. La constante  $A$  est la plus significative: pour une même famille de solutés, les phosphates par exemple, et sur un adsorbant donné,  $A$  est une constante conditionnelle spécifique du solvant. Elle dépend de la nature du solvant et des conditions de développement qui sont également liées aux propriétés du solvant. La volatilité du solvant intervient dans le degré de saturation des cuves, donc intervient sur la vitesse de migration du solvant sur la couche et ainsi sur les valeurs  $R_F$ . La présence de papier filtre sur les parois de la cuve et les temps de saturation modifient fortement les valeurs  $R_F$ <sup>1</sup>. Une présaturation de la couche par les vapeurs de solvant entraîne une importante diminution de la valeur des  $R_F$  (Tableau V).

L'influence de ces conditions opératoires est cependant corrigée dans l'expression de  $R_M'$  par l'utilisation du facteur  $f$  dans la relation<sup>7</sup>:

$$R_M' = \log \left( \frac{1}{fR_F} - 1 \right)$$

En opérant alors dans les mêmes conditions de développement ou en corrigeant correctement l'influence de ces conditions on s'aperçoit alors que la nature du solvant et principalement sa "basicité" influent directement sur la valeur de  $A$ . Prenons l'exemple des cétones linéaires: la valeur de  $A$  diminue lorsque le pouvoir donneur des cétones augmente dans l'ordre acétone < éthyl méthyl cétone < méthyl propyl cétone < diéthyl cétone.

Cette influence est notamment caractéristique avec ces deux dernières cétones: la diéthyl cétone et la méthyl propyl cétone sont deux cétones isomères, dont les points d'ébullition sont très voisins et respectivement de 102.7° et 102° et elles conduisent cependant à des valeurs  $R_F$  différentes pour un même soluté. En effet l'influence de l'encombrement stérique, moins importante sur la méthyl propyl cétone que sur son isomère symétrique, fait que cet isomère possède un groupement carbonyle moins donneur et est alors moins adsorbé sur la silice; les solutés sont alors plus adsorbés lorsqu'ils sont élués avec la diéthyl cétone. On remarque sur les Fig. 1 et 4 l'influence de la nature des cétones linéaires et saturées. On constate également sur ces figures que les droites obtenues sont quasiment parallèles pour des chromatogrammes obtenus sur des couches d'adsorbant de même type et standardisées dans les mêmes conditions. Les constantes  $B$  et  $C$  sont en relation avec l'adsorbant. Nous avons montré dans le Tableau IV l'influence du type de silice sur les valeurs  $R_F$  mais nous avons limité nos essais dans ce domaine car nous en avons déjà parlé dans la première partie de cette étude sur la structure du soluté<sup>1</sup>.

Compte tenu de la précision avec laquelle sont donnés les coefficients de KABAT-SCHNIK<sup>6</sup> il est possible de les considérer comme proportionnels au nombre d'atomes de

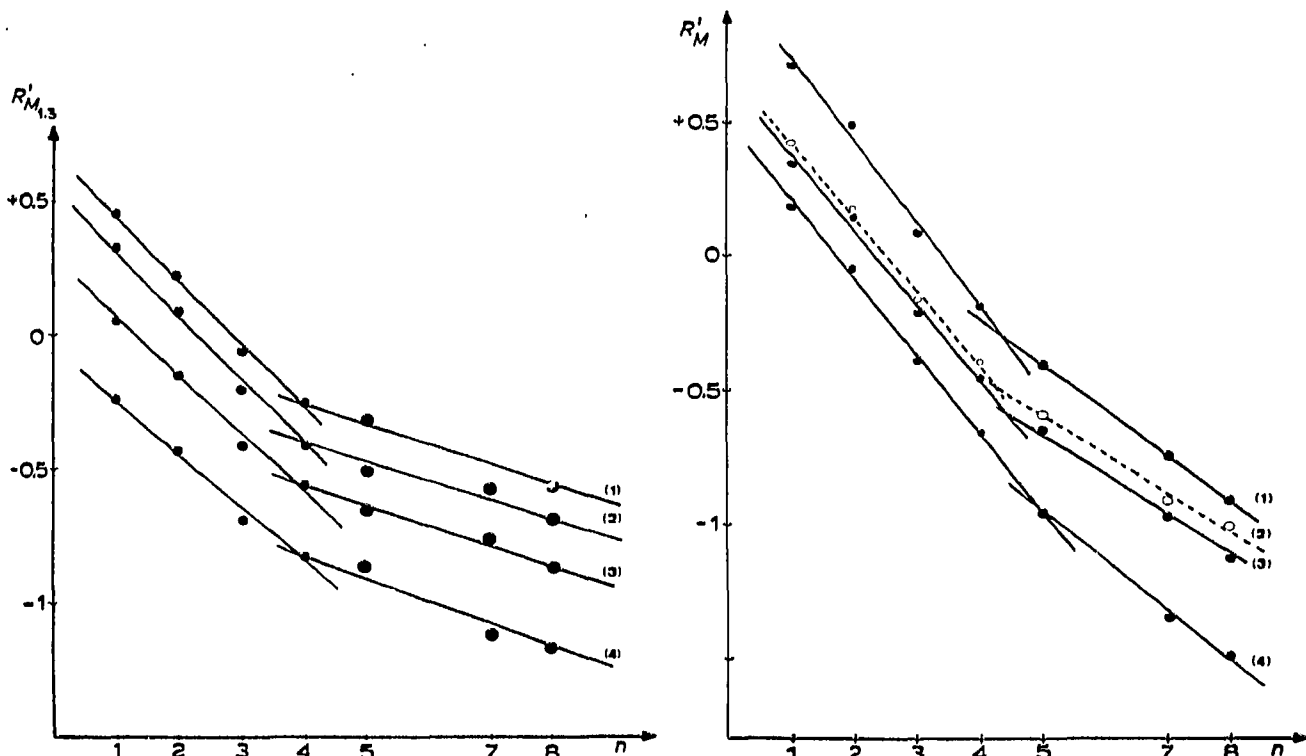


Fig. 1. Relation entre  $R'_M$  et  $n$  dans les phosphates du type  $(C_nH_{2n+1}O)_3PO$  chromatographiés, dans les mêmes conditions, sur silice et avec les solvants: diéthyl cétone (1), méthyl propyl cétone (2), méthyl éthyl cétone (3) et acétone (4).

Fig. 2. Relation entre  $R'_M$  et  $n$  dans les phosphates du type  $(C_nH_{2n+1}O)_3PO$  chromatographiés, dans les mêmes conditions, sur silice et avec les solvants: éther (1), méthyl isobutyl cétone (2), acétate d'éthyle (3) et acétylacétone (4).

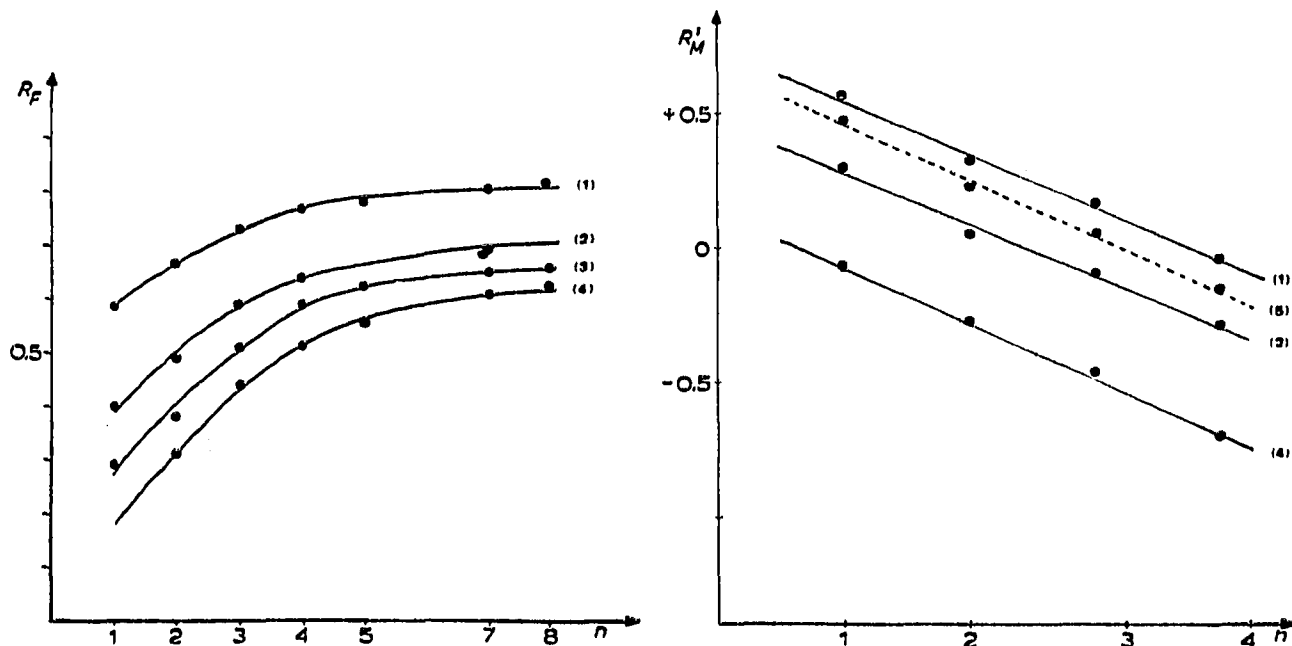


Fig. 3. Relation en  $R_F$  et  $n$  dans les phosphates du type  $(C_nH_{2n+1}O)_3PO$  chromatographiés, dans les mêmes conditions, sur silice et avec les solvants: acétone (1), méthyl éthyl cétone (2), méthyl propyl cétone (3) et diéthyl cétone (4).

Fig. 4. Relation entre  $R'_M$  et  $n$  dans les phosphonates du type  $C_6H_5P(O)(OC_nH_{2n+1})_2$  chromatographiés, dans les mêmes conditions, sur silice et avec les solvants: diéthyl cétone (1), méthyl isobutyl cétone (2), méthyl propyl cétone (3) et acétone (4).



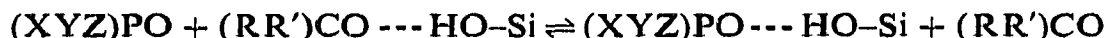
carbone  $n$  du radical OR des phosphates jusqu'à  $n = 4$ . Ainsi les droites obtenues pour les phosphates  $(C_nH_{2n+1}O)_3PO$  en portant sur un graphique  $R_M'$  en fonction de  $n$  peuvent être considérées comme très acceptables surtout si on tient compte aussi de la reproductibilité des valeurs  $R_F$ . Sur les Fig. 1 et 2 on peut constater que les droites parallèles pour les cétones linéaires ne le sont plus avec les cétones ramifiées (méthyl isobutyl cétone), les dicétones (acétylacétone) et les éthers. Les variations bien que faibles sont cependant perceptibles et liées aux adsorptions plus ou moins particulières de la méthyl isobutyl cétone, des dicétones et des éthers sur la silice<sup>7</sup>. Une étude concernant le rôle et le fonctionnement de ces solvants dans le système chromatographique utilisé est en cours d'étude.

L'application des relations ci-dessus est nettement moins valable lorsque les cétones sont diluées dans des hydrocarbures. L'utilisation de tels solvants binaires conduit à des phénomènes de démixion qui modifient le processus chromatographique. L'ordre de migration est respecté mais une étude quantitative est impossible. Nous étudions actuellement le problème posé par ces phénomènes de démixion pour le contrôle des valeurs  $R_F$  en chromatographie sur couches minces.

Le comportement particulier des dérivés aromatiques élués par les cétones sur les couches de silice met en évidence d'une part un encombrement stérique très important — forte différence de valeur  $R_F$  entre les homologues linéaires et aromatiques — et d'autre part entre les organophosphorés aromatiques et les cétones de très probables interactions dont l'énergie est fonction de la "basicité" des cétones—variation des valeurs  $\Delta R_F$  entre les homologues aromatiques et linéaires suivant le pouvoir donneur du groupement carbonyle du solvant. De telles interactions, groupement carbonyle—groupement phényle, ont d'ailleurs déjà été signalées dans la littérature<sup>8</sup>.

#### *Intérêt présenté par ces relations*

Du point de vue théorique : le fait de pouvoir mettre en évidence les contributions respectives des effets inductifs et stériques des radicaux X, Y, Z sur le groupement phosphoryle du soluté et RR' sur le groupement carbonyle du solvant confirme le processus chromatographique adopté pour ce système <sup>1,9</sup> :



La migration du soluté (Z) sur l'adsorbant (A) résulte d'une compétition entre ce soluté et le solvant (S) pour les sites actifs de la silice et dépend donc du rapport des constantes d'associations

$$K = \frac{(ZA)}{(Z) \cdot (A)}$$

et

$$K' = \frac{(SA)}{(S) \cdot (A)}$$

Seules les associations par liaisons hydrogène peuvent être prises en considération, les interactions dipole-dipole entre soluté et solvant existent mais peuvent être ici raisonnablement négligées. Le processus ici est simple mais avec certains solvants tels le chloroforme et le dichloroéthane donneurs de liaisons hydrogène ou le  $n$ -propanol à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène le phénomène est

compliqué par des interactions soluté-solvant non négligeables; ces solvants donnent cependant des séparations correctes des organophosphorés neutres.

Du point de vue pratique: il est toujours intéressant de pouvoir prévoir le domaine de  $R_F$  dans lequel devrait se révéler une substance analysée. D'autre part le fait de pouvoir lier l'adsorption des composés et leur structure moléculaire permet des gains de temps appréciables dans la recherche de nouveaux couples adsorbant-solvant pour des solutés voisins. Dans le cas présent nous avons apprécié la connaissance de telles relations pour la mise en évidence et l'identification de phosphates mixtes dans les réactions entre des mélanges d'alcools et l'oxychlorure de phosphore. Nous avons également utilisé les relations mises en évidence ici et dans notre précédente communication pour l'identification de produits de dégradation et d'oxydation de phosphines très instables.

En ce qui concerne le comportement différent des cétones comme solvants, une étude est actuellement en cours où nous pensons pouvoir mettre en évidence des relations entre la nature des cétones, leur adsorption plus ou moins localisée sur silice, les effets inductifs et stériques sur la "basicité" du groupement C(O) et la force éluante du solvant.

Nous avons donc mis ainsi en évidence les contributions respectives des effets inductifs et des encombrements stériques sur l'adsorption sur silice des différentes familles d'organophosphorés du type (XYZ)PO. Nous avons aussi pu confirmer une hypothèse émise concernant le processus chromatographique dans le système organophosphorés (solutés), silice (adsorbant) et cétones (solvants). Cependant le processus proposé est très général et ne tient pas compte de tous les phénomènes secondaires.

#### RÉSUMÉ

Des relations simples entre la migration des substances sur l'adsorbant et leur structure moléculaire peuvent être établies dans des systèmes chromatographiques simples. Cette possibilité est montrée dans le système suivant: silice (adsorbant), cétones ou acétates (solvants), organophosphorés neutres (XYZ)PO (solutés). De telles relations présentent à la fois un intérêt pratique et un intérêt théorique.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. LAMOTTE ET J. AUVRAY, *J. Chromatogr.*, 56 (1971) 264.
- 2 J. AUVRAY, *Thèse 3ème Cycle*, Lyon, juin 1971.
- 3 A. LAMOTTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1509.
- 4 A. LAMOTTE ET H. NAGUIZADEH, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1515.
- 5 A. M. ROZEN, dans D. DYRSSEN (Éditeur), *Solvent Extraction Chemistry*, North Holland, Amsterdam, 1967, p. 195.
- 6 M. I. KABATSCNIK, *Acta Chim. Hung.*, 18 (1959) 407.
- 7 L. R. SNYDER, *Principles in Adsorption Chromatography*, Dekker, New York, 1968.
- 8 I. A. GEDDES, *J. Phys. Chem.*, 58 (1959) 1062.
- 9 E. SOCZEWSKI, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 179.