

CHROM. 6443

RELATIONS ENTRE SOLUTE, SOLVANT ET ADSORBANT EN CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES

III. RELATION ENTRE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DU SOLVANT ET LA MIGRATION DU SOLUTÉ SUR L'ADSORBANT APPLICATION À LA CHROMATOGRAPHIE DES ORGANOPHOSPHORÉS NEUTRES

ALAIN LAMOTTE ET MARTHE VIRICEL

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

(Reçu le 15 juin 1972; manuscrit modifié reçu le 19 octobre 1972)

SUMMARY

Relationships between the solute, solvent and adsorbent in thin-layer chromatography. III. Relationship between the molecular structure of the solvent and the migration of solute on the layer. Application to the chromatography of neutral organophosphorus compounds

In view of the fact that solvents can be either hydrogen-bond acceptors or hydrogen-bond donors, some simple chromatographic processes may be schematized. This possibility has been utilized in the chromatography of organophosphorus compounds on silica gel using various solvent systems. The information obtained on solute-solvent, adsorbent-solvent and adsorbent-solute interactions has opened the way for a rapid choice of the most suitable adsorbent and solvent in a given case.

INTRODUCTION

Après avoir mis en évidence quelques aspects de l'influence de la structure du soluté sur son adsorption par l'adsorbant, nous abordons le problème beaucoup plus complexe du solvant^{1,2}. En effet, dans le processus chromatographique, le solvant intervient par sa structure moléculaire (polarité, effets électroniques, effets stériques, etc.) et par son pouvoir éluant lié à sa structure, à sa concentration et à ses possibilités d'interactions dans les mélanges binaires ou ternaires. La phase vapeur du solvant joue aussi un rôle très important dans la migration des solutés sur la couche.

La difficulté de cette étude vient de ce qu'il est malaisé de déterminer les

influences respectives de la phase liquide et de la phase vapeur du solvant et que l'on en observe principalement la résultante. Il est cependant possible de dégager quelques relations générales fort utiles pour la recherche des systèmes chromatographiques.

Les problèmes généraux concernant les interactions entre soluté, solvant et adsorbant en chromatographie d'adsorption ont été déjà étudiés par SNYDER³ et SOCZEWINSKI *et al.*⁴⁻⁶. D'autres études, avec des catégories très particulières de solutés, ont été également publiées. L'influence du solvant et plus particulièrement de la phase vapeur a principalement été étudiée par DE ZEEUW⁷⁻⁹, VAN HAELEN¹⁰ et REIMERS¹¹. NIEDERWIESER ET HONEGGER¹², GEISS ET SANDRONI¹³, RYBICKA¹⁴ et DE ZEEUW¹⁵ se sont également penchés sur ce problème afin d'utiliser des gradients de solvant en développement.

Notre but n'est pas d'adapter ces résultats aux organophosphorés, mais de montrer à l'aide d'une catégorie de produits bien définis, avec un groupement phosphoryle $\geq P(O)$ actif en adsorption, qu'il est possible de mettre en évidence des processus chromatographiques simples, ou complexes, suivant le type de solvant utilisé. Cette étude pourrait être généralisée à d'autres solutés possédant soit des groupements donneurs d'électrons, tels que $-NO$ ou $>SO$, soit des atomes donneurs, tels que azote ou oxygène. Nous nous proposons de discuter ici l'influence de la structure du solvant sur le développement et le processus chromatographique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Lorsqu'il s'agit de comparer les valeurs R_F , ou les valeurs R_M de solutés, il est nécessaire d'opérer dans des conditions standard bien définies et de connaître la reproductibilité assurée par ces conditions. En effet certaines variations dans les valeurs R_F sont de l'ordre de grandeur de la reproductibilité de ces valeurs R_F et l'exploitation de tels résultats ne peut donc être qu'erronée. Nous nous sommes efforcés, au cours des différents essais, de rester dans des conditions très strictes en travaillant dans une salle climatisée. Les résultats, figurant dans un même tableau, sont tous issus d'expériences faites le même jour et dans les mêmes conditions. Cependant des différences entre les lots de plaques, la température et le degré d'humidité relative de la salle climatisée, peuvent entraîner des variations d'un tableau à l'autre.

Nous procédons de la façon suivante. Les plaques sont mises 1 h à l'étuve à 110°, puis conservées dans la salle climatisée pendant au minimum 48 h avant leur utilisation. Elles y sont délimitées suivant le schéma habituel¹⁶. Les solutés, en solution à 5% dans l'acétone, sont déposés à l'aide d'un capillaire très fin. Les couches sont développées, dans cette salle, dans une même cuve tapissée de papier filtre. Elles sont déposées verticalement, et toujours dans la même position, immédiatement après l'introduction du solvant. La forme et le volume de la cuve, la manière d'en tapisser l'intérieur de papier filtre, et la position de la plaque dans la cuve, influent en effet sur la saturation de la couche par les vapeurs de solvant, et ainsi sur les résultats¹⁷. Les couches sont maintenues 10 min de plus (surdéveloppement) dans la cuve lorsque le solvant a atteint le front délimité à 10 cm de la ligne de dépôt des substances. Les organophosphorés sont révélés avec le réactif molybdique perchlorique¹.

Ces conditions permettent ainsi l'obtention de résultats à ± 0.015 unité de R_F près, c'est-à-dire une reproductibilité suffisante pour les études envisagées ici. Tous

les résultats donnés sont la moyenne de deux ou trois expériences. Les solvants sont des produits Merck pour analyse, utilisés sans distillation préalable. Les solutés, des phosphates $(RO)_3PO$ principalement, sont préparés au laboratoire, excepté les plus courants que l'on trouve dans le commerce. Les couches d'adsorbant sont des couches commerciales Merck de Gel de Silice F₂₅₄.

INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT ET DE SA STRUCTURE MOLÉCULAIRE

Nous avons classé les solvants en quatre catégories suivant leurs possibilités de formation de liaisons hydrogènes:

Catégorie AB: les solvants contenant à la fois un atome d'hydrogène actif et un atome donneur.

Catégorie A: les solvants contenant uniquement l'atome d'hydrogène actif—les hydrocarbures partiellement halogénés.

Catégorie B: les solvants contenant uniquement l'atome donneur—les cétones, les esters, les éthers et les carbonates.

Catégorie N: les solvants considérés comme inertes—les hydrocarbures en général.

À l'aide de composés avec un groupement phosphoryle $\geq PO$ nous avons testé quelques solvants caractéristiques de ces quatre catégories. Les résultats observés (Tableau I) diffèrent suivant le type de solvant. Avec ces solutés et avec les cétones

TABLEAU I

R_F DE QUELQUES ORGANOPHOSPHORÉS DÉVELOPPÉS DANS LES MÊMES CONDITIONS AVEC DES SOLVANTS DE TYPES DIFFÉRENTS

Substances	Solvants				
	Hexane	Benzène	Chloroforme	Acétone	Méthanol
Triméthylphosphate	0,00	0,00	0,27	0,44	0,72
Triéthylphosphate	0,00	0,00	0,30	0,52	0,75
Tripropylphosphate	0,00	0,00	0,42	0,58	0,77
Tributylphosphate	0,00	0,00	0,45	0,62	0,78
Tripentylphosphate	0,00	0,00	0,47	0,65	0,79
Triheptylphosphate	0,00	0,00	0,53	0,67	0,80
Triocetylphosphate	0,00	0,00	0,54	0,70	0,81
Tri(2-ethylhexyl)phosphate	0,00	0,10	0,58	0,72	0,81
Triphénylphosphate	0,00	0,22	0,62	0,67	0,77
Temps de développement sur 10 cm (min)	20	23	49	21	64

comme solvants, nous avons proposé, dans une récente publication², un processus chromatographique basé sur les principales interactions entre soluté, solvant et adsorbant; nous nous proposons ici d'établir des processus similaires avec les autres catégories de solvants (Fig. 1). Nous allons voir que ces propositions sont en accord avec les résultats obtenus lors de l'utilisation de solvants de ces différentes catégories.

Utilisation des solvants de la catégorie AB (processus a)

Avec ces solvants il y a trois possibilités de liaisons hydrogènes. Les interactions

TABLEAU II

R_F DE PHOSPHATES ORGANIQUES CHROMATOGRAPHIÉS DANS LES MÊMES CONDITIONS AVEC DES ALCOOLS OU DES MÉLANGES HYDROCARBURE-ALCOOL COMME SOLVANTS

Substances	Solvants de développement										
	Hexane-méthanol (% de méthanol)										
	Méthanol	n-Propanol	Isopropanol	n-Butanol	n-Pentanol	80	60	40	30 ^a	25 ^a	5
Triméthylphosphate	0.72	0.49	0.50	0.40	0.35	0.71	0.64	0.55	0.24	0.14	0.02
Triéthylphosphate	0.75	0.63	0.60	0.53	0.51	0.73	0.66	0.59	0.26	0.18	0.07
Tripropylphosphate	0.77	0.69	0.65	0.62	0.69	0.76	0.70	0.63	0.28	0.30	0.13
Tributylphosphate	0.78	0.70	0.67	0.67	0.76	0.79	0.74	0.66	0.39	0.48	0.22
Triocetylphosphate	0.81	0.74	0.69	0.71	0.81	0.79	0.75	0.70	0.62	0.69	0.32
Triphénylphosphate	0.77	0.70	0.67	0.69	0.80	0.76	0.75	0.70	0.34	0.30	0.19
Temps de développement sur 10 cm (min) 64	180	220	215	325	56	27					

^a Mélanges partiellement miscibles.

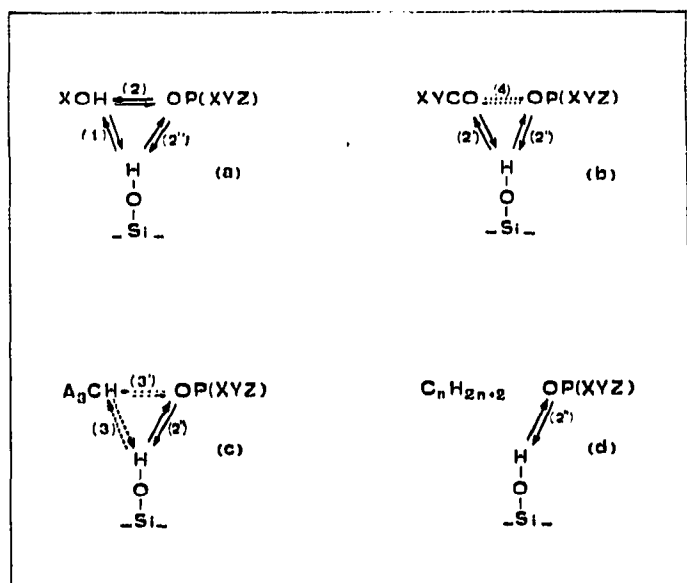


Fig. 1. Principales interactions soluté-solvant-adsorbant possibles lors de la chromatographie d'organophosphorés neutres sur silice avec différents types de solvants. Classement des interactions suivant leur force: $1 > 2$, $2' > 2'' \gg 3$, $3' \gg 4$. XYZ = R ou OR; A = halogène ou H.

du type I, plus fortes que les autres, entraînent une adsorption importante du solvant qui empêche le soluté de se fixer sur la silice. Des essais avec différents alcools montrent leur fort pouvoir éluant pour les organophosphorés neutres (Tableau II). Le comportement de ces alcools est très voisin mais un début de séparation est observé avec les alcools les plus lourds.

En pratique, on peut obtenir de meilleurs résultats en diluant ces solvants dans un hydrocarbure convenable. Le mélange hexane-méthanol (95:5) donne de bons résultats. Il est même possible d'utiliser des mélanges partiellement miscibles, mais leur comportement est difficilement prévisible et explicable.

Les possibilités offertes par les solvants binaires, alcool-hydrocarbure, sont variées mais l'étude théorique, déjà complexe de l'utilisation des alcools seuls, est rendue encore plus difficile par l'apparition de phénomènes de démixion liés à l'adsorption préférentielle par la silice de l'alcool, le composant le plus polaire.

Utilisation de solvants de la catégorie B (processus b)

Ces solvants se sont révélés, en général, les plus intéressants aux points de vue pratique et théorique. Ils sont donneurs d'électrons comme les solutés, mais moins que ces derniers¹⁸. Le processus (b) correspond à une compétition entre soluté et solvant pour les sites hydroxylés de la silice; les interactions dipole-dipole peuvent ici être négligées. Nous avons complété les résultats obtenus précédemment avec quelques cétones² par l'emploi d'autres cétones, d'esters et d'éthers. De la lecture des Tableaux III, IV et V, il est possible de tirer les conclusions suivantes:

Avec les méthylalkylcétones, $\text{CH}_3\text{-CO-(CH}_2\text{)}_{n-1}\text{CH}_3$ (Tableau III). Lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente, les effets inductifs accroissent le pouvoir donneur du groupement carbonyle mais, par contre, les effets stériques

TABLEAU III

R_F DE QUELQUES ORGANOPHOSPHORÉS CHROMATOGRAPHIÉS AVEC DES MÉTHYLALKYLÉTONES ET DANS DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DIFFÉRENTES

(a) et (b) Dans deux cuves différentes, le même jour et dans les mêmes conditions avec 70 ml de solvant (25° et 60 à 65% d'humidité relative). (c) Dans la même cuve que (a) mais avec un lot de plaques différent, 100 ml de solvant et des conditions légèrement différentes (25° et 55% d'humidité relative).

Substances	Solvants de développement					
	Acétone			Méthylethylcétone		
	a	b	c	a	b	c
Triméthylphosphate	0,51	0,47	0,65	0,35	0,37	0,34
Triéthylphosphate	0,60	0,54	0,76	0,46	0,46	0,44
Tripentylphosphate	0,67	0,60	0,86	0,59	0,56	0,56
Tributylphosphate	0,70	0,63	0,88	0,64	0,60	0,62
Tripentylphosphate	0,73	0,67	0,94	0,70	0,68	0,68
Triheptylphosphate	0,77	0,71	0,94	0,75	0,72	0,70
Triocetylphosphate	0,80	0,72	0,97	0,76	0,74	0,75
Tri(2-éthylhexyl)phosphate	0,82	0,73	0,97	0,77	0,75	0,77
Triphénylphosphate	0,76	0,68	0,96	0,76	0,73	0,76
Temps de développement sur 10 cm (min)	20	18	26	23	22	27

beaucoup plus importants en diminuant ce pouvoir; il en résulte que les cétones, de moins en moins "basiques", sont de moins en moins adsorbées et les solutés le sont de plus en plus. Sur la Fig. 2 la courbe donnant R_M' en fonction de n , dans les méthylalkylcétones, traduit bien cette influence des effets inductifs et stériques. Dès que n est supérieur à 3, la contribution des effets inductifs est constante mais celle des effets stériques continue à croître avec n . Cette constatation est à rapprocher de celle faite, dans la précédente publication², pour le soluté: constance des effets inductifs mais augmentation des effets stériques dans les phosphates du type $(C_n \cdot H_{2n'+1}O)_n PO$ lorsque $n' > 4$, et ce fait est certainement en rapport avec la quasi linéarité des relations obtenues entre R_M' et n pour les phosphates dont $n' > 4$ (Fig. 2).

Avec les cétones isomères (Tableau IV). L'adsorption des cétones décroît quand l'encombrement stérique de leur groupement carbonyle croît, ce qui entraîne une diminution de l'élution du soluté. On constate bien, en effet, que les solutés sont alors plus adsorbés avec les cétones symétriques (diéthylcétone) qu'avec leurs isomères dissymétriques (méthylpropylcétone), avec les cétones à chaînes ramifiées (méthylisobutylcétone, méthyl-*tert.*-butylcétone) qu'avec leurs isomères linéaires (méthylbutylcétone) et avec les cétones linéaires et saturées qu'avec leurs isomères cycliques. Ces derniers ont un encombrement du groupement carbonyle très faible et il est probable que l'interaction se fait perpendiculairement à la surface quel que soit le nombre d'atomes de carbone.

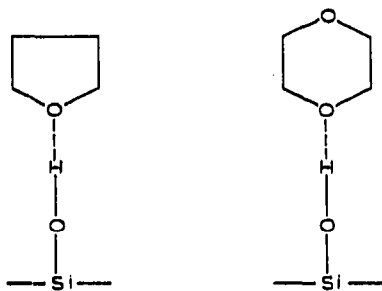
Les solutés sont aussi moins élués avec les cétones à chaînes linéaires et saturées (méthylpropylcétone) qu'avec leurs homologues linéaires non saturés (allylcétone), qui sont plus adsorbés en raison de la présence de doubles ou triples liaisons.

Avec les esters, R-CO-OR (Tableau V). Les remplacements successifs des radicaux alkyls R, dans les cétones, par des radicaux alcoxy OR influent sur l'électronégativité du groupement carbonyle. La plus forte électronégativité du groupement

Méthylpropylcétone			Méthylbutylcétone			Méthylhexylcétone		Méthylnonylcétone	
a	b	c	a	b	c	a	c	a	c
0.28	0.23	0.32	0.23	0.22	0.22	0.18	0.17	0.10	0.12
0.40	0.34	0.41	0.31	0.32	0.32	0.28	0.31	0.17	0.19
0.58	0.49	0.59	0.48	0.48	0.47	0.49	0.49	0.33	0.31
0.67	0.56	0.69	0.59	0.58	0.58	0.66	0.70	0.54	0.55
0.74	0.64	0.76	0.66	0.66	0.66	0.73	0.77	0.66	0.67
0.80	0.69	0.81	0.73	0.73	0.70	0.84	0.84	0.80	0.82
0.82	0.71	0.86	0.75	0.75	0.74	0.88	0.91	0.89	0.90
0.85	0.73	0.88	0.78	0.77	0.79	0.93	0.98	0.97	0.97
0.84	0.71	0.88	0.78	0.78	0.80	0.90	0.95	0.98	0.98
32	28	30	34	36	35	68	75	145	150

OR diminue le pouvoir donneur du $>CO$. Ainsi les phosphates chromatographiés sur silice sont plus élués par les cétones que par les esters correspondants. Les résultats obtenus avec l'acétate et le propionate d'éthyle sont donc logiques par rapport à ceux obtenus respectivement avec la méthylethylcétone et la diéthylcétone.

Avec les éthers, $R-O-R$ (Tableau V). Les éthers se comportent comme les cétones, dans les processus chromatographiques. L'éther diéthylique permet d'excellentes séparations des phosphates organiques, mais la grande volatilité de ce solvant ne permet pas l'obtention de résultats très reproductibles. Le tétrahydrofurane élue fortement les phosphates sur la couche. Le dioxanne, bien que possédant deux atomes d'oxygène donneurs, ne semble pas plus adsorbé que le tétrahydrofurane et l'hypothèse¹⁰ de sa fixation perpendiculairement à la couche semble confirmée ici; de ce fait un seul atome donneur entrerait en jeu.



Avec les solvants $R-CO-NR_2$ et $R_2N-CO-NR_2$. Le remplacement des radicaux alkyls (R) (dans les cétones) par des radicaux N-alkyls (NR_2) augmente fortement le pouvoir donneur du groupement carbonyle qui est alors plus adsorbé par la silice. Les

TABLEAU IV

Rf DE QUELQUES PHOSPHATES ORGANIQUES CHROMATOGRAPHIÉS DANS LES MÊMES CONDITIONS AVEC DES CÉTONES ISOMÈRES COMME SOLVANTS

Substances	Solvants de développement									
	Cétones en C ₅					Cétones en C ₆				
	Dicétyl- cétone	Méthylpro- pylétone	Cyclopén- tanone	Allyl- cétone	Méthylbutyl- cétone	Méthyliso- butylétone	Méthyl-tert- butylétone	Cyclo- hexanone		
Triméthylphosphate	0.16	0.26	0.48	0.50	0.22	0.17	0.13	0.32		
Triéthylphosphate	0.24	0.35	0.59	0.62	0.32	0.25	0.20	0.42		
Tributylphosphate	0.36	0.49	0.72	0.72	0.47	0.39	0.32	0.62		
Tripentylphosphate	0.47	0.58	0.76	0.80	0.58	0.51	0.49	0.72		
Triheptylphosphate	0.53	0.60	0.82	0.84	0.66	0.56	0.57	0.78		
Triocetylphosphate	0.58	0.63	0.83	0.89	0.68	0.62	0.64	0.79		
Tri(2-éthylhexyl)phosphate	0.63	0.68	0.87	0.94	0.75	0.67	0.71	0.84		
Triphénylphosphate	0.70	0.72	0.86	0.95	0.80	0.73	0.79	0.85		
	0.70	0.73	0.86	0.94	0.80	0.74	0.80	0.85		
Temps de développement sur 10 cm (min)	24	28	51	60	35	30	46	85		

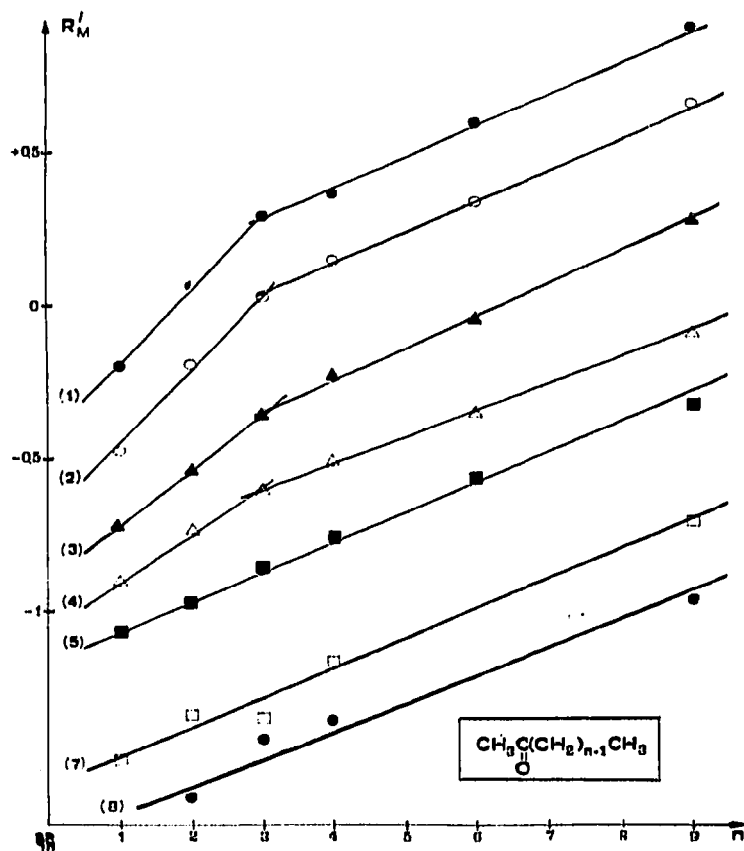


Fig. 2. Influence des effets inductifs et stériques dans les méthylalkylcétones sur la chromatographie des phosphates organiques, 1 = Triméthylphosphate; 2 = triéthylphosphate; 3 = tripropylphosphate; 4 = tributylphosphate; 5 = tripentylphosphate; 7 = triheptylphosphate; 8 = trioctylphosphate. Le facteur correctif du R_F permettant le calcul de R_M' est différent pour chaque catégorie de solvant et est calculé par les méthodes proposées par SNYDER³.

R_F de 0.90 à 1.00 obtenus pour les phosphates chromatographiés avec le diméthylformamide, ou la tétraméthylurée, confirment l'adsorption très importante de ces solvants sur la silice.

Utilisation des solvants de la catégorie A (processus c)

Les résultats mentionnés dans le Tableau VI montrent que le chloroforme est un très bon solvant pour la chromatographie des phosphates. Il faut cependant éviter toute comparaison entre les solvants chlorés, ou du moins le faire très prudemment. L'étude du processus chromatographique est en effet malaisée car nous avons ici des interactions entre soluté, solvant et adsorbant, de forces difficilement comparables, et les anomalies observées par rapport aux séries éluantes, données dans la littérature, proviennent certainement d'interactions soluté-solvant non négligeables dans le cas présent. Nous pouvons signaler la migration inhabituelle du triphénylphosphate par rapport à celle des phosphates aliphatiques; la présence des doubles liaisons du noyau

TABLEAU V

R_F DE PHOSPHATES ORGANIQUES CHROMATOGRAPHIÉS DANS LES MÊMES CONDITIONS AVEC DES CÉTONES, DES ACÉTATES, DES CARBONATES OU DES Éthers
COMME SOLVANTS

Substances	Solvants de développement						
	Éthylméthyl- cétone (P.E. = 77°)	Acétate d'éthyle (P.E. = 79°)	Diéthyl- cétone (P.E. = 103°)	Propionate d'éthyle (P.E. = 99°)	Diéthyl- éther	Tétrahydro- furanne	Dioxanne
Triméthylphosphate	0.37	0.24	0.19	0.11	0.14	0.65	
Triéthylphosphate	0.51	0.30	0.28	0.17	0.25	0.81	0.69
Tripropylphosphate	0.64	0.55	0.45	0.30	0.47	0.90	0.77
Tributylphosphate	0.69	0.67	0.58	0.44	0.66	0.92	0.79
Tripentylphosphate	0.79	0.75	0.67	0.52	0.76	0.94	0.80
Triheptylphosphate	0.77	0.77	0.70	0.60	0.88	0.95	0.81
Triocetylphosphate	0.82	0.84	0.78	0.68	0.92	0.98	0.83
Tri(2-éthylhexyl)phosphate	0.82	0.84	0.81	0.74	0.98	0.98	0.83
Triphénylphosphate	0.81	0.82	0.80	0.74	0.94	0.95	0.82
Temps de développement sur 10 cm (min)	22	30	27	29	29	34	53

TABLEAU VI

R_F DE QUELQUES ORGANOPHOSPHORÉS CHROMATOGRAPHIÉS DANS LES MÊMES CONDITIONS AVEC DES HYDROCARBURES OU DES HYDROCARBURES CHLORÉS

Substances	Solvants de développement						
	Tétrachlorure de carbone	Chloroforme	Dichlorométhane	Dichloro 1,2 éthane	Dichloro 1,3 propane	Chlorocyclohexane	Pentane
Triméthylphosphate	0.00	0.29	0.09	0.04	0.04	0.03	0.00
Triéthylphosphate	0.00	0.39	0.10	0.05	0.05	0.04	0.00
Tripropylphosphate	0.01	0.47	0.12	0.07	0.06	0.04	0.00
Tributylphosphate	0.03	0.57	0.18	0.11	0.10	0.05	0.00
Tripentylphosphate	0.03	0.61	0.20	0.13	0.12	0.07	0.00
Triheptylphosphate	—	0.65	—	—	—	—	0.00
Triocetylphosphate	—	0.67	—	—	—	—	0.00
Tri(2-éthylhexyl)-phosphate	0.03	0.70	0.25	0.13	0.13	0.07	0.00
Triphénylphosphate	0.04	0.70	0.58	0.37	0.34	0.13	0.00
Temps de développement sur 10 cm (min)	49	38	28	27	38	64	

aromatique conduit en effet à des associations avec cette catégorie de solvants et à des interactions soluté-solvant plus importantes.

Utilisation des solvants de la catégorie N (processus d)

Les hydrocarbures saturés tels que le pentane, l'hexane, ou l'octane, ne peuvent participer à des liaisons hydrogènes avec le soluté, ou l'adsorbant, et les organophosphorés à groupement phosphoryle \geq PO sont totalement adsorbés (Tableau VI).

EXPLOITATIONS PRATIQUES ET THÉORIQUE DE CES RÉSULTATS

La connaissance des interactions entre le soluté, le solvant et l'adsorbant, doit permettre une recherche plus rapide du solvant et de l'adsorbant adaptés à une meilleure résolution d'une catégorie de solutés. Cette étude peut être étendue à d'autres solutés soit monofonctionnels, soit polyfonctionnels avec un groupement nettement plus actif en adsorption. Le solvant est le facteur le plus modifiable dans un système chromatographique. Des modifications de sa structure moléculaire peuvent permettre de faire varier sa force éluante et de contrôler d'éventuelles réactions secondaires avec le soluté. Il est également possible de remplacer un solvant unique intéressant mais onéreux (la diéthylcétone par exemple), ou difficile à purifier ou à conserver, par un solvant du même type, plus éluant et moins cher (l'acétone par exemple), en le diluant dans un hydrocarbure inerte (l'hexane par exemple). Nous avons déjà utilisé de tels solvants mixtes dans nos travaux antérieurs^{1,2}.

Du point de vue théorique nous sommes en accord avec les théories émises par SNYDER et SOCZEWSKI: d'une manière générale, la migration du soluté sur la couche est le résultat d'une compétition entre le solvant et le soluté pour les sites actifs de l'adsorbant. Le processus (b) est exactement basé sur ce principe tandis que les processus (a) et (c) sont compliqués par l'existence d'interactions secondaires non

négligeables entre le soluté et le solvant. Dans le cas des systèmes chromatographiques, soluté et solvant donneurs d'électrons et silice, il est possible de mettre en évidence des relations quantitatives traduisant l'influence de la structure moléculaire du solvant, du soluté et de l'adsorbant sur la migration du soluté sur la couche^{2,3,6}. Ces relations, valables avec des solvants uniques, permettent de prévoir les valeurs R_F des substances, d'aider à leur identification et d'envisager le couple solvant-adsorbant le mieux adapté à une séparation donnée. L'étude quantitative des solvants mixtes est par contre difficile car les phénomènes sont alors beaucoup plus complexes: apparition d'un second front de solvant provoqué par la démixion de mélanges de solvants de polarité différente—influence, difficile à contrôler de la phase vapeur, notamment avec des mélanges de solvants pouvant conduire à des azéotropes. L'étude de tels solvants est en cours actuellement²⁰. Dans le cadre de l'étude des interactions entre soluté-solvant et adsorbant, elle doit permettre l'amélioration des conditions de travail en chromatographie sur couches minces, aider au développement de l'utilisation des gradients d'élution et même au renouveau actuel de la chromatographie sur colonnes.

RÉSUMÉ

En se basant sur les capacités d'accepteur ou de donneur de liaisons hydrogènes des solvants, il est possible de schématiser simplement certains processus chromatographiques. Cette possibilité est montrée en chromatographiant des organophosphorés du type XYZP(O) sur silice avec des solvants de différentes catégories. La connaissance des interactions soluté-solvant, adsorbant-soluté et adsorbant-solvant doit ainsi permettre une recherche plus rapide du couple adsorbant-solvant adapté à une séparation donnée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. LAMOTTE ET J. AUVRAY, *J. Chromatogr.*, 56 (1971) 264.
- 2 A. LAMOTTE, M. VIRICEL ET J. AUVRAY, *J. Chromatogr.*, 68 (1972) 143.
- 3 L. R. SNYDER, *Principles in Adsorption Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 4 E. SOCZEWSKI, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 179.
- 5 E. SOCZEWSKI, W. GOLKIEWICZ ET H. SZUMILO, *J. Chromatogr.*, 45 (1969) 1.
- 6 E. SOCZEWSKI ET W. GOLKIEWICZ, *Chromatographia*, 4 (1971) 501.
- 7 R. A. DE ZEEUW, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 915.
- 8 R. A. DE ZEEUW, *J. Chromatogr.*, 32 (1968) 43 et 33 (1968) 222.
- 9 R. A. DE ZEEUW, H. COMPAN, F. J. RITTER, J. H. DHONT, C. VINKENBORG AND R. P. LABADIE, *J. Chromatogr.*, 47 (1970) 382.
- 10 M. VAN HAELEN, *Ann. Pharm. Fr.*, 26 (1968) 563.
- 11 F. REIMERS, *Dansk Tidsskr. Farm.*, 42 (1968) 204.
- 12 A. NIEDERWIESER ET C. C. HONEGGER, *Adv. Chromatogr.*, 2 (1966) 124.
- 13 F. GEISS ET S. SANDRONI, *J. Chromatogr.*, 33 (1968) 201.
- 14 S. M. RYBICKA, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 308.
- 15 R. A. DE ZEEUW, *Chromatographia*, 2 (1969) 518.
- 16 A. LAMOTTE ET H. NAGHIZADEH, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1515.
- 17 A. LAMOTTE, *Symposium de la Société Belge des Sciences Pharmaceutiques, Bruxelles, Septembre, 1972*.
- 18 V. GUTMANN, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer Verlag, New York, 1968.
- 19 T. TAGIYA, Y. SUMIDA ET T. TACHI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 1219.
- 20 M. VIRICEL, *Thèse*, Lyon, Juillet 1972.