

CHROM. 6493

Note

Comportement des phosphoramides et thiophosphoramides en chromatographie sur couches minces

Les phosphoramides représentent une catégorie très intéressante de composés dans laquelle l'hexaméthylphosphorotriamide (hexamétopol ou HMPT) est très connu pour ses propriétés diverses: dissolvant d'espèces organiques, minérales ou macromoléculaires, solvant réactionnel, catalyseur, etc. Les phosphoramides à chaînes plus longues se sont révélés récemment très intéressants en extraction liquide-liquide où l'intérêt de l'hexamétopol s'est trouvé diminué par sa solubilité dans l'eau¹.

Partie expérimentale

Les oxydes $(R_2N)_3PO$ et les sulfures $(R_2N)_3PS$ sont synthétisés suivant les indications de STUEBE ET LANKELMA² pour $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ et C_4H_9 . Ils sont purifiés par rectification sous pression réduite ou recristallisation. Les substances sont analysées par chromatographie sur couches minces et l'analyse élémentaire est réalisée dans des laboratoires spécialisés. Nous avons personnellement réalisé les spectres d'absorption dans l'infra-rouge qui ne sont pas encore mentionnés dans la littérature³.

Les conditions expérimentales sont simples mais strictes afin de pouvoir comparer les résultats obtenus entre différents essais: conditionnement des couches de silice 60 F₂₅₄ Merck, dépôt des substances puis développement dans une cuve ordinaire tapissée de papier filtre; toutes ces opérations sont réalisées dans une salle climatisée où la température et le degré d'humidité sont contrôlés⁴.

Résultats et discussion

Nous avons utilisé le même type de solvants que ceux mis au point au laboratoire pour la chromatographie des phosphates^{5,6}. Le processus chromatographique est basé sur la compétition entre le soluté, donneur d'électrons par l'intermédiaire du groupement phosphoryle et un solvant également donneur pour les sites hydroxylés de la silice.

Les solvants qui conviennent le mieux sont la méthylisobutylcétone, la diéthylcétone et les mélanges hexane-acétone dans un rapport voisin de 70:30. D'autres mélanges de solvants inertes (hydrocarbures linéaires saturés) et de solvants donneurs (cétones, esters ou éthers) dans des proportions judicieusement choisies en fonction du type de silice et des conditions de développement se sont révélés également efficaces. Nous donnons dans le Tableau I quelques résultats pour illustrer ces possibilités.

Les composés soufrés sont beaucoup plus élués par un même solvant que leurs homologues non soufrés; cette constatation est en accord avec le processus chromatographique proposé et les interactions par liaisons hydrogènes moins fortes entre P(S) et HO-Si qu'entre P(O) et HO-Si. Un solvant moins éluant est donc préférable pour les thiophosphoramides.

TABLEAU I

R_F DE QUELQUES PHOSPHORAMIDES, THIOPHOSPHORAMIDES, PHOSPHATES ET AUTRES ORGANOPHOSPHORÉS CHROMATOGRAPHIÉS SUR SILICE MERCK 60 F₈₅₄

Substances	Solvants				
	Hexane-acétone		Méthylisobutylcétone	Diéthylcétone	Hexane-diéthyléther (90:10)
	70:30	60:40			
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$	0.04	0.06	0.03	0.04	
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{PO}$	0.15	0.25	0.09	0.10	
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_3\text{PO}$	0.44	0.57	0.27	0.26	
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_3\text{PO}$	0.54	0.72	0.49	0.45	
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{O}$	0.53		0.71	0.67	0.16
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{PS}$	0.67		0.73	0.71	0.35
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]_2\text{PS}$	0.75		0.75	0.72	0.50
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}]_2\text{PS}$	0.79		0.77	0.74	0.57
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	0.18		0.15	0.20	
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{PO}$	0.27		0.23	0.24	
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	0.40		0.38	0.34	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{O}$	0.50		0.51	0.46	
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$	0.43		0.34	0.31	
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}$	0.14		0.12	0.13	

Les effets électroniques des groupements (R_2N) sur le groupement phosphoryle sont théoriquement plus forts que ceux des groupements (RO) et doivent conférer au $\text{P}(\text{O})$ un plus grand pouvoir de donneur d'électrons. Ceci est confirmé jusqu'à $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ par une adsorption plus importante des phosphoramides; cependant pour $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ phosphoramide et phosphate ont sensiblement le même R_F et le phosphor-

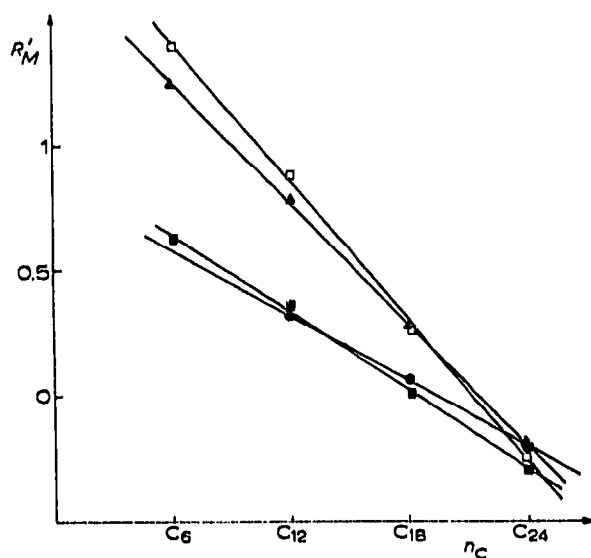


Fig. 1. Relation entre la migration du soluté (R'_M) et sa structure moléculaire (n_C = nombre d'atomes de carbone) pour les organophosphorés chromatographiés avec la méthylisobutylcétone (MIC) et la diéthylcétone (DEC). ■, $(\text{RO})_3\text{PO}$ (solvant MIC); □, $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PO}$ (solvant MIC); ●, $(\text{RO})_3\text{PO}$ (solvant DEC); ▲, $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PO}$ (solvant DEC).

amide a également un R_F plus fort que celui de l'oxyde de phosphine $(C_4H_9)_3PO$ et celui du phosphonate $(C_4H_9O)_2(C_4H_9)PO$. Ce résultat provient d'une influence beaucoup plus prononcée des effets d'encombrement stérique dans les phosphoramides lorsque la longueur de la chaîne augmente.

Ces commentaires se justifient plus nettement lorsque nous étudions le comportement chromatographique du soluté en fonction de sa structure moléculaire (Fig. 1). La migration du soluté est caractérisée par R_M' et la structure du soluté par le nombre d'atomes de carbone dans les molécules de soluté. Les mêmes réserves concernant ces choix peuvent être émises comme dans les précédentes publications^{5,6}. Cependant ces relations montrent bien l'importance plus grande que prennent les effets stériques dans les phosphoramides lorsque la longueur de la chaîne augmente ainsi que le comportement des esters soufrés par rapport aux non soufrés.

Avec tous ces solvants, les composés $(R_2N)_3P$, principales impuretés dans les phosphoramides et thiophosphoramides, sont totalement retenus sur la couche (R_F 0.00).

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

J. C. MAGAND
C. GONNET
A. LAMOTTE

- 1 C. GONNET, *Thèse de Doctorat ès-Sciences*, Lyon, 1972.
- 2 C. STUEBE ET H. P. LANKELMA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 976.
- 3 J. C. MAGAND, résultats non publiés.
- 4 H. NAGUIZADEH ET A. LAMOTTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1515.
- 5 A. LAMOTTE ET J. AUVRAY, *J. Chromatogr.*, 56 (1971) 264.
- 6 A. LAMOTTE, M. VIRICEL ET J. AUVRAY, *J. Chromatogr.*, 68 (1972) 143.

Reçu le 21 novembre 1972