

## 115. Indices de rétention de cycloalcanes, cycloalcènes, bicycloalkyles, cycloalkyl-cycloalcényles et bicycloalcényles en chromatographie en phase gazeuse

par **Richard Besson** et **Tino Gäumann**

Institut de chimie-physique de l'EPF Lausanne

(13 II 72)

*Summary.* The retention indices for cycloalkanes, cycloalkenes and bicyclic compounds have been measured as a function of temperature for different liquids phases. The diastereomeric bicycloalkenyl-2 were separated. Some rules concerning the indices are given.

**1. Introduction.** – La chromatographie en phase gazeuse est une des méthodes les plus employées pour l'analyse d'hydrocarbures et de corps plus ou moins volatils. La connaissance du temps de rétention ou de l'indice de rétention selon *Kováts* est primordiale pour l'identification des corps élués [1]. Dans ce travail on s'est occupé des cycloalcanes de  $C_5$  à  $C_8$ , des cycloalcènes de  $C_5$  à  $C_8$  et de certains composés bicycliques résultant de la dimérisation de radicaux provenant de ces différents corps. On a étudié leurs indices de rétention sur 7 phases stationnaires à différentes températures. On en a déduit une relation entre leur structure et leur indice.

**2. Partie expérimentale.** – Les produits monocycliques étaient de qualité *Fluka purum* (99%). Les cycloalcènes ont été redistillés sous azote avant leur emploi. Les substances dimères ont été synthétisées par voie photochimique en irradiant des solutions de cycloalcanes et cycloalcènes contenant de la benzophénone. Certains dimères se trouvent dans le commerce (bicyclohexyle); d'autres (le 3,3'-bicyclohexényle par ex.) ont été synthétisés au laboratoire par action de Mg sur des halogénures d'alkyle ou d'alcényle appropriés. Leur structure a été confirmée par spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge. Les colonnes de chromatographie utilisées avaient les caractéristiques suivantes:

a) capillaires		
1) SQUALANE	Perkin-Elmer colonne U	0,25 mm $\varnothing$ 50 m
2) APIEZON-L	Perkin-Elmer colonne Ap-L	0,25 mm $\varnothing$ 50 m
3) DOW CORNING 550	Perkin-Elmer colonne DC 550	0,25 mm $\varnothing$ 50 m
4) UCON LB 550-X	Perkin-Elmer colonne R	0,25 mm $\varnothing$ 50 m
5) <i>m</i> -bis(phenoxyphenoxy)-benzène + Ap-L 4:1	MBMA	0,25 mm $\varnothing$ 50 m

b) à remplissage

6) TCEP: tris(2-cyanoéthoxy)-propane-1,2,3 (6% sur Kieselgur)	3 m
7) TCDBP: Tetrachlorophthalate de dibutyle (10% sur Céliste)	2,50 m
1-5): Appareil <i>Perkin-Elmer</i> 226, gaz porteur $N_2$ , détecteur FID	
6-7): Appareil <i>Pye</i> 104, Gaz porteur, détecteur FID	

Les *n*-alcanes de référence ont été ajoutés à la solution à chromatographier. Le temps mort a été déterminé par ajustement de 3 alcanes [2].

**3. Résultats.** – Pour la suite nous employerons la nomenclature suivante:

5a = cyclopentyle $C_5H_9$ ·	5e = cyclopentényl-3 $C_5H_7$ ·
6a = cyclohexyle $C_6H_{11}$ ·	6e = cyclohexényl-3 $C_6H_9$ ·
7a = cycloheptyle $C_7H_{13}$ ·	7e = cycloheptényl-3 $C_7H_{11}$ ·
8a = cyclooctyle $C_8H_{15}$ ·	8e = cyclooctényl-3 ( <i>cis</i> ) $C_8H_{13}$ ·

Dans le cas des colonnes capillaires une reproductibilité de 0,5 unité sur les indices nous permet de les donner arrondis à l'unité. Dans le cas des colonnes à remplissage cette reproductibilité est moins bonne (environ 2 unités). Les valeurs des tableaux 1 et 2a sont en accord avec celles d'autres auteurs [3]–[6]. Bien que l'indice de rétention

Tableau 1. *Indices de rétention des cycloalcanes et cycloalcènes à 100°*

Phase stationnaire	cycloalcanes				cycloalcènes			
	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>
SQUALANE	573	674	811	933	557	683	794	904
APIEZON-L	588	689	829	957	572	702	815	931
DC 550	601	695	834	963	590	720	832	947
TCDBP	581	683	829	961	598	729	839	958
R	602	696	836	964	608	733	841	958
MBMA	617	714	868	994	621	755	868	985
TCEP	712	814	997	1153	798	958	1083	1213

Tableau 2a. *Indices de rétention des bicycloalkyles, bicycloalcènes cycloalkyl-cycloalcényles 100°*

composé		phases						
		SQUALANE	ApL	DC 550	TCDBP	R	MBMA	TCEP
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	5e–5c <sup>a)</sup>	1041	1070	1095	1120	1121	1145	1437
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	5e–5a	1066	1094	1101	–	1124	1148	1379
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	5a–5a	1086	1113	1105	1117	1126	1150	1315
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	5e–6e <sup>a)</sup>	1172	1208	1233	1255	1257	1287	1567
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	5e–6a	1170	1204	1216	1229	1231	1264	1478
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	5a–6e	1192	1227	1240	–	1256	1288	–
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	5a–6a	1210	1225	1221	1226	1230	1260	1420
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	5e–7e <sup>a)</sup>	1275	1315	1339	–	1361	1394	1682
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	6e–6e <sup>a)</sup>	1301	1340	1367	1384	1388	1428	1603
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	6e–6a	1299	1336	1350	1358	1364	1403	1553
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	5a–7a	1310	1342	1344	1357	1357	1395	1514
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	6a–6a	1295	1327	1329	1328	1334	1371	–
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	6c–7e <sup>a)</sup>	1417	1449	1473	1484	1495	1533	–
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	5e–8e <sup>a)</sup>	–	1402	1428	–	1448	1480	–
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	6a–7c	1431	1445	1457	1455	1467	1503	–
C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	6a–7a	–	1459	1451	1456	1460	1502	1651
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	7e–7e <sup>a)</sup>	–	1556	1583	1590	1590	1636	–
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	6c–8e <sup>a)</sup>	–	1535	1560	–	1580	1619	–
C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	7a–7a	1534	1585	1574	1588	1586	1634	1784
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	7e–8e <sup>a)</sup>	–	1635	1660	–	1679	1721	–
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	6e–9e <sup>a)</sup>	–	1637	1656	–	–	–	–
C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	8e–8e <sup>a)</sup>	–	1737	1752	–	1770	1811	–
C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	8a–8a	–	1808	1806	–	–	1858	–
C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	9e–9e <sup>a)</sup>	–	1944	1960	–	–	–	–
C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	9a–9a	–	2021	2010	–	–	–	–

a) L'indice indiqué est la moyenne arithmétique de deux formes diastéréomères.

soit une fonction hyperbolique de la température [7], on peut admettre, dans un domaine restreint, une dépendance linéaire [8]–[9]. La variation des indices en fonction de la température a été calculée par regression linéaire sur 4 températures, dans

un intervalle de 60°. Ces coefficients sont sensiblement les mêmes, à nombre d'atomes de C égal, quelle que soit la structure des cycles en question (tableau 2b).

Tableau 2b. Coefficients de température des dimères du tableau 2a

phase	Composés							
	en C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>
SQUALANE	–	4,9	6,2	–	–	–	–	–
Ap-L	5,0	6,7	8,0	9,2	9,5	11,0	11,7	12,5
DC 550	4,4	6,1	7,4	8,3	9,2	10,2	11,3	
R	5,0	6,2	7,2	7,9	8,3	10,2	11,1	
MBMA	6,6	7,8	9,1	9,4	10,7	12,1	14,9	

Ces coefficients expriment  $10 \times \frac{\partial I}{\partial T}$

**4. Discussion.** – 4.1. *Indices.* A partir de l'indice d'un composé bicyclique symétrique, on admet que la contribution d'un cycle est la moitié de la valeur de l'indice (tableau 3). On peut ensuite calculer l'indice d'un composé asymétrique par addition des contributions de chaque cycle. Cette règle énoncée par Kováts [10] est bien vérifiée.

Tableau 3. Contribution de chaque type de cycle sur les composés bicycliques à 100°

Phase stationnaire	cycloalkyle					cycloalcényle				
	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub>
SQUALANE	543	647	767	–	–	520	650	–	–	–
APIEZON-L	557	663	792	904	1010	535	670	778	863	972
DC 550	557	664	787	803	1005	547	683	791	876	980
TCDBP	558	662	794	–	–	560	692	–	883	
R	563	667	793	–	–	561	694	795	885	
MBMA	575	685	817	929	–	572	714	818	906	
TCEP	658	757	892	–	–	718	841	–	–	

On s'aperçoit que la contribution d'un type de cycle (tableau 3) est plus faible que l'indice du composé monocyclique correspondant (tableau 1). Ces écarts ont, pour un type de cycle sensiblement la même valeur quelle que soit la phase stationnaire (sauf TCEP), soit:

37 pour C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	27 pour C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	44 pour C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	60 pour C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>
42 pour C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	36 pour C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	44 pour C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	73 pour C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>

On remarque que le cycle à six atomes de carbone est celui dont les différences sont les plus faibles.

Les composés bicycliques ayant deux doubles liaisons en positions 2 et 2' présentent un doublet dans le chromatogramme des colonnes capillaires. En effet, ils peuvent exister sous deux formes diastéréomères. En s'intéressant à leurs différences, on obtient les valeurs du tableau 4. Les pics correspondants au 5e-7e et 7e-7e ne sont pas dédoublés. Ils présentent néanmoins une largeur de pic anormale pour un corps pur, ce qui permet d'affirmer que les deux formes diastéréomères sont présentes

et mal séparées. En reportant la différence d'indice entre les 2 formes *méso* et *dl* en fonction du nombre de C dans le cycle, on obtient le graphique 1. Pour cela, nous avons postulé qu'il y avait un croisement entre le temps de sortie des 2 formes. C'est-à-dire que la forme sortant la première pour 5e-5e et 6e-6e sortait en deuxième pour les formes 7e-8e et 8e-8e. On pourrait vérifier ceci, soit en chromatographiant un des deux stéréomères seul, soit en récupérant séparément à la sortie du chromatographe les deux formes et en les analysant par NMR.

Tableau 4. *différence d'indice de rétention entre les 2 formes stéréomères à 100°*

	SQUALANE	APIEZON-L	DC 550	R	MBMA
5e-5e	2,0	2,3	3,8	6,0	6,0
5e-6e	2,1	3,4	3,6	6,5	6,1
6e-6e	2,0	2,1	1,5	3,8	4,7
6e-7e	1,6	1,9	1,8	–	1,5
5e-8e	–	3,2	2,4	2,2	3,4
6e-8e	–	3,1	2,1	2,1	3,4
7e-8e	–	13,7	13,0	13,9	15,5
6e-9e	–	4,5	3,0	–	–
8e-8e	–	13,9	13,2	14,9	16,6
9e-9e	–	17,0	16,7	–	–
7e-7e } 5e-7e }	Les deux formes ne sont pas complètement séparées				

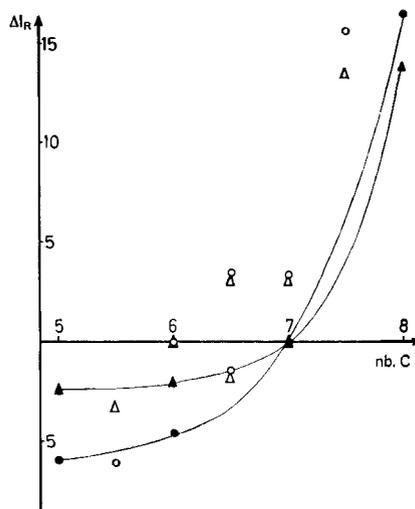


Fig. 1. *Différences d'indices de rétention entre les composés méso et dl en fonction du nombre d'atomes de C dans le cycle. Phases liquides: ○ MBMA, △ Ap-L. Les composés symétriques sont en noir, les composés asymétriques en blanc.*

4.2. *Phases.* En classant les phases par ordre d'indice croissant pour un même corps, on obtient la séquence suivante :

$$I_R(\text{SQ}) < I_R(\text{ApL}) < I_R(\text{DC 550}) < I_R(\text{R}) < I_R(\text{MBMA}) < I_R(\text{TCEP})$$

Le cas de TCDBP est intéressant dans le sens qu'il a une polarité très faible face aux cycloalcanes  $I_R(\text{SQ}) < I_R(\text{TCDBP}) < I_R(\text{ApL})$  et une polarité moyenne vis-à-vis des cycloalcènes  $I_R(\text{DC550}) < I_R(\text{TCDBP}) < I_R(\text{R})$ . Ceci est dû essentiellement au fait qu'il présente une « polarité » pour les acides de Lewis. (Dans notre cas l'acide de Lewis est simplement un carbone lié par une double liaison).

En reportant l'indice de rétention des cycloalcanes et cycloalcènes sur une phase en fonction de l'indice de rétention des mêmes corps sur une autre phase, on trouve les points alignés sur une droite, pour chaque série (fig. 2). La pente de ces droites

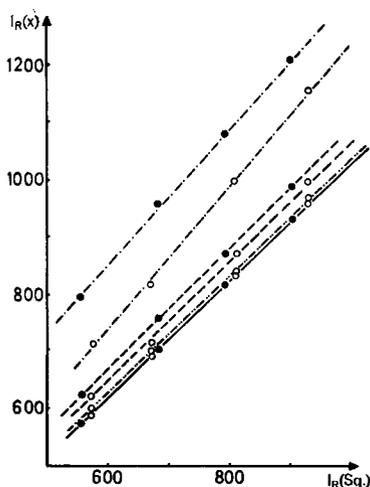


Fig. 2. L'indice de rétention des cycloalcanes (ronds blancs) et cycloalcènes (ronds noirs) sur différentes phases liquides en fonction de leur indice sur squalane — sur ApL, — sur MBMA, - - - sur R, - - sur TCEP.

est très voisine de 1 (1,02–1,05); leur différence n'est pas significative pour la polarité, à l'exception de TCEP (pente 1,20). L'ordonnée à l'origine ( $C_0$ ) de ces droites peut nous donner un chiffre de polarité relative avec le SQUALANE comme référence, on trouve les échelles suivantes :

		SQ	ApL	DC550	TCDBP	R	MBA	TCEP
polarité selon	{ cycloalcane	0	43	62	16	63	80	139
	{ cycloalcène	0	18	32	36	48	53	152

Cette liste confirme ce qu'on déduit à première vue, c'est-à-dire qu'il y a une croissance régulière de la polarité dans l'ordre des phases considérées et un saut brusque pour la dernière (TCEP).

De même avec les composés bicycliques, on peut les aligner dans de mêmes graphiques, en obtenant 3 droites selon le nombre de doubles liaisons dans les cycles (fig. 3).

La pente pour les bicycloalkyles est presque constante (1,04–1,09) de même pour les bicycloalcényles (0,97 à 1,04) et les cycloalkyl-cycloalcényles (0,93–0,97). Il est difficile de tirer un chiffre de ces droites pour définir une polarité; car finalement on calcule une droite avec 4 points, de  $C_{10}$  à  $C_{16}$  et on cherche l'intersection avec l'axe  $C_0$ .

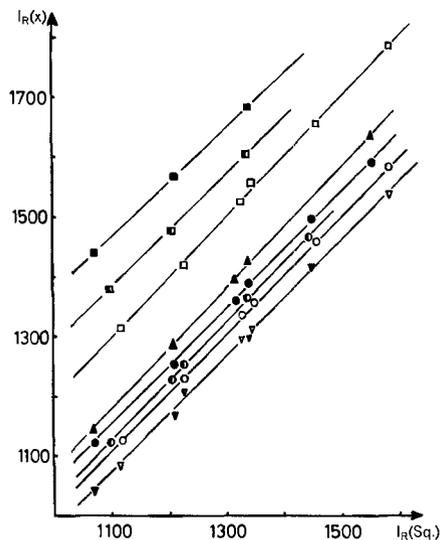


Fig. 3. Indices de rétention des composés bicycliques sur différentes phases liquides en fonction de leur indice sur Ap-L. En noir: bicycloalcényles, en noir et blanc: cycloalkyl-cycloalcènes, en blanc: bicycloalkyles. □: sur TCEP, Δ: sur MBMA, ○: sur R, ▽: sur squalane.

**5. Conclusions.** – Cette étude systématique confirme certaines valeurs trouvées auparavant. Elle a cependant une certaine limite dans le fait que la nature chimique exacte des diverses phases étudiées est mal connue. Il est donc difficile de trouver des rapports thermodynamiques facilement généralisables. Néanmoins, elle met en évidence de façon qualitative 2 types d'influences sur les indices: la structure cyclique et les doubles liaisons carbone-carbone.

Nous remercions le *Fonds National* pour l'appui donné à ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *E. sz Kováts*, *Helv. 41*, 1915 (1958).
- [2] *M. L. Peterson & J. Hirsch*, *J. Lipid Res. L* 132 (1959).
- [3] «Gas Chromatographic Data Compilation», ASTM No DS25A, Philadelphia, 1967.
- [4] *W. O. Reynolds* «Gas Chromatographic Retention Data», Preston Technical Abstracts Co., Evanston, 1966.
- [5] *R. Kaiser*, «Chromatographie in der Gasphase». Band III, Bibliographisches Institut, Mannheim 1969.
- [6] *R. A. Hively & R. E. Hinton*, *J. of Gas Chromatography* 6, 205 (1968).
- [7] *J. Hoigné, H. Widmer & T. Gäumann*, *J. Chromatography* 11, 459 (1963).
- [8] *L. S. Ettre & K. Billeb*, *J. Chromatography* 30, 1 (1967).
- [9] *D. A. Tourres*, *J. Chromatography* 30, 357 (1967).
- [10] *E. sz Kováts* dans «Advances in Chromatography», Vol. I, J. C. Giddings & R. A. Keller (réd.), Marcel Dekker, New York 1965.