

CHROM. 4474

LES APPLICATIONS DE LA THÉORIE DE LA CHROMATOGRAPHIE
D'ADSORPTION LINEAIRE DE SNYDER EN SÉRIE HÉTÉROCYCLIQUE

II. CAS DE LA SILICE; COMPARAISON AVEC L'ALUMINE

GASTON VERNIN

AVEC LA COLLABORATION TECHNIQUE DE MME G. VERNIN

Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences de St.-Jérôme, 13-Marseille 13° (France)

(Reçu le 6 mai 1969; manuscrit modifié reçu le 8 octobre 1969)

SUMMARY

Applications of SNYDER's theory on linear adsorption chromatography to heterocyclic compounds. II. Silica gel in comparison with aluminium oxide

SNYDER's theory of linear adsorption chromatography has been applied to one hundred thiazoles, and we have experimentally determined the adsorption energy on silica gel and aluminium oxide (Merck).

By comparing these results with the adsorption energy estimated by calculations using data in fixed tables, we could determine the total interactions of different groups inside these molecules.

The interactions are additive, in the case of the groups that are weakly adsorbed (alkyl and halogen) and in the absence of steric hindrance on every side of the adsorption center.

The sensitivity of these molecules to the steric effects of the alkyl groups is more important on aluminium oxide than on silica gel.

In the series of the 4-aryl thiazoles with different groups in the 2-position we have also studied the variation of adsorption energy, under the effects, of the substituents in a position *para* to the phenyl group in the 4-position and of the substituents in 2-position.

This study allows us to relate these variations to the polar and steric effects of these substituents, but, the molecule being complex, other phenomena may also occur.

INTRODUCTION

L'étude précédente nous a permis de préciser les facteurs qui déterminent la séparation, sur alumine, des thiazoles diversement substitués aux positions -2, -4 et -5 du cycle et de déterminer les effets dûs aux interactions électroniques et stériques entre ces substituants et l'atome d'azote cyclique. Etant donnée la très grande similitude chimique et physique entre l'alumine et la silice et leur utilisation très générale

en chromatographie d'adsorption, il nous a semblé naturel de poursuivre avec la silice notre étude initiale sur l'alumine.

L'objet de ce mémoire est de montrer à l'aide des composés étudiés précédemment par application de la théorie de SNYDER, les similitudes et les différences éventuelles de leurs affinités d'adsorption pour ces deux adsorbants. Les relations, valables pour l'alumine, doivent être légèrement modifiées lors de l'emploi de la silice, par suite des différences fondamentales qui caractérisent le mode d'adsorption de ces deux supports. Ainsi, la relation générale qui permet le calcul du R_M' dans un système chromatographique donné devient¹:

$$R_M' = \log \frac{V_a W_a}{V_s} + \alpha \left[\sum^i Q^{\circ}_i - f'(Q^{\circ}_k) \sum^{i \neq k} Q^{\circ}_i + \sum^i \sum^j q^{\circ}_{ij} - \varepsilon^{\circ} \sum^i a'_i \right] \quad (1)$$

où S° a été remplacé par sa valeur calculée¹.

Tous les termes de cette relation ont la même signification que dans le cas de l'alumine mais $f'(Q^{\circ}_k)_{\text{silice}} = 0.4 f'(Q^{\circ}_k)_{\text{alumine}}$ ¹. Les variations d'énergie d'adsorption dues à la localisation d'un groupement dans une molécule sont en effet plus faibles sur silice que sur alumine. Cette fonction $f'(Q^{\circ}_k)$ (qui est égale à 0.18 pour un composé aromatique) est supposée indépendante de la position relative des groupements i par rapport à k . Cependant lorsque la distance entre les groupements délocalisés i et le groupement localisé k est supérieure ou égale à 6.2 Å, cette fonction décroît, car les variations de l'énergie d'adsorption de la molécule dues aux effets de localisation sont plus faibles¹.

De même, on a la relation¹ :

$$(a'_i)_{\text{silice}} = (a_i)_{\text{calculé}} + 16 f(Q^{\circ}_k) \quad (2)$$

(sur une couche de silice d'activité voisine de 0.6). Cette augmentation de la surface occupée par la molécule, sur la silice désactivée, est due à un effet de localisation du solvant ou à des différences d'énergie d'adsorption du solvant en différents points de la surface de l'adsorbant (bibl. 1).

Ces différences entre la silice et l'alumine résident dans le fait que les groupements hydroxyle à la surface de la silice sont plus aptes à réagir avec les molécules adsorbées, pour donner lieu à une adsorption localisée, que les sites d'adsorption à la surface de l'alumine. SNYDER a montré que ces valeurs de a'_i décroissent lorsque l'activité de la couche augmente et que pour une couche d'activité standard ($\alpha = 1$): $a'_i = a_i$. La courbe de variation $\Delta a_i = f(Q^{\circ}_k)$ établie par SNYDER¹ montre que pour $Q^{\circ}_k \geq 4$, ce qui est le cas en série thiazolique, Δa_i est constant et égal à 7 (bibl. 1).

Des tables de valeurs de ε° (bibl. 2-5) de A_s (bibl. 3, 4), de S° (bibl. 3) et de Q°_i (bibl. 6) sur la silice permettent de calculer le R_M' , de n'importe quel composé.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le mode opératoire ainsi que les valeurs R_M' des thiazoles étudiés ont été reportés dans des mémoires précédents. Mais comme pour l'alumine, ceux-ci ont à nouveau

¹ La valeur précédemment donnée par SNYDER¹² était de 14.5.

TABLEAU I

PRINCIPAUX SYSTÈMES CHROMATOGRAPHIQUES AVEC LEURS CARACTÉRISTIQUES

<i>Eluants</i>	ϵ°	<i>Adsorbants</i>	<i>R_F du mélange test Desaga</i>	<i>Composés étudiés et références bibliographiques</i>	<i>No. du système et paramètres chromatographiques</i>
Hexane-CH ₂ Cl ₂ (50:20)	0.2	SiO ₂ GF ₂₅₁	0.41; 0.45; 0.70	Dialcyl-2,4 thiazoles ⁹ (<i>R_F</i> du thiazole 0.03)	1 (<i>a</i> = 0.6; <i>p</i> = -1.05)
Hexane-CH ₂ Cl ₂ (50:20)	0.2	Film 301 R	0.07; 0.13; 0.39	Aryl-4 et halogéno-2 aryl-4 thiazoles (<i>R_F</i> du thiazole 0.26)	2 (<i>a</i> = 0.6; <i>p</i> = -2.2)
Benzène	0.25	SiO ₂ GF ₂₅₁	0.52; 0.58; 0.70	Composés témoins (<i>R_F</i> du thiazole 0.12)	3a (<i>a</i> = 0.35; <i>p</i> = -0.85)
CHCl ₃	0.26	SiO ₂ GF ₂₅₁	—	Composés témoins (<i>R_F</i> du thiazole 0.32)	3b (<i>a</i> = 0.56; <i>p</i> = -1.2)
Hexane-acétone (55:15)	0.30	SiO ₂ GF ₂₅₁	0.10; 0.48; 0.55 0.62	Diaryl-4,5 thiazoles diversement substitués en -2	4 (<i>a</i> = 0.66; <i>p</i> = -2)
CH ₂ Cl ₂	0.32	SiO ₂ GF ₂₅₁	0.35; 0.70; 0.92	Alcyl-2 thiazoles diversement sub- stitués en -2	5 (<i>a</i> = 0.43; <i>p</i> = -1.2)
CH ₂ Cl ₂	—	—	—	(<i>R_F</i> du thiazole 0.3)	6a (<i>a</i> = 0.55; <i>p</i> = -1.1)
CH ₂ Cl ₂ + AcOEt	0.34	SiO ₂ GF ₂₅₁	0.10; 0.90; 0.95	Alcyl et dialcyl thiazoles (<i>R_F</i> du thiazole 0.2)	6b (<i>a</i> = 0.6; <i>p</i> = -1)
AcOEt	0.38	SiO ₂ GF ₂₅₁	—	Amino-2 thiazole et hydroxy-2 aryl-4 thiazoles (<i>R_F</i> du thiazole 0.62)	7 (<i>a</i> = 0.52; <i>p</i> = -1.4)
				Amino-2, hydroxy-2 thiazoles et com- posés témoins (<i>R_F</i> du thiazole 0.66)	8a (<i>a</i> = 0.6; <i>p</i> = -1.2)
					8b (<i>a</i> = 0.55; <i>p</i> = -1.35)

été relevés afin de nous replacer dans des conditions identiques et faciliter la reproduction des résultats.

Les plaques de silice GF₂₅₄ ont été préparées à partir de 30 g d'adsorbant dans 70 cm³ d'eau distillée et activées 30 min à 100-110°. L'activité de la couche ne varie pratiquement plus, après ce laps de temps. Les plaques sont utilisées dans les 24 h après leur préparation. Le mélange test Desaga à trois colorants et le thiazole sont pris dans chaque cas comme solutés de référence.

Détermination des paramètres chromatographiques

Les solutés témoins choisis pour déterminer les paramètres chromatographiques ont été l'acétophénone ($S^\circ = 6.2$), l'aniline ($S^\circ = 6.6$), le *p*-anisidine ($S^\circ = 8.6$) le

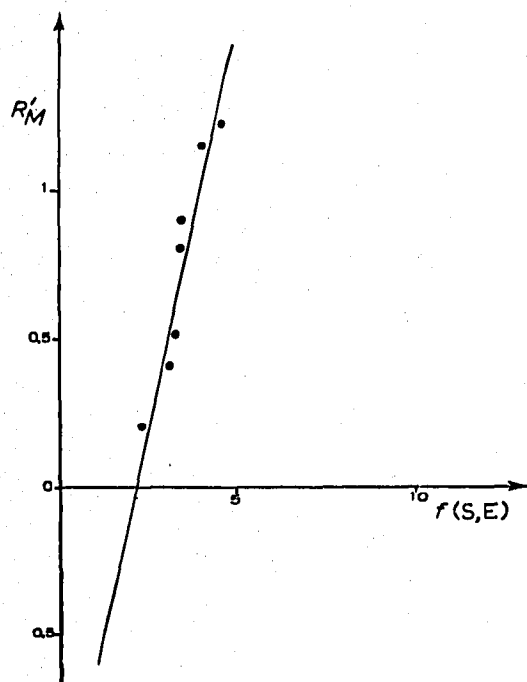


Fig. 1. Paramètres chromatographiques de la silice déterminés à partir des composés témoins. ($\alpha = 0.57$, $\beta = -1.2$). Éluant, le benzène.

p-nitrophénol ($S^\circ = 8.5$) la pyridine ($S^\circ = 7.7$) la chloro-2 pyridine ($S^\circ = 6.5$) et le thiazole ($S^\circ = 6.8$) dont les énergies d'adsorption et les A_S sur silice sont connus ou facilement calculables (éqn. 1) (cf. Fig. 1).

Les différents systèmes chromatographiques utilisés au cours de cette étude ainsi que les paramètres chromatographiques déterminés pour chaque série de composés, par la méthode de SNYDER précédemment décrite pour l'alumine, sont rassemblés dans le Tableau I. Les résultats obtenus montrent que sur onze systèmes cités, la moyenne des valeurs des paramètres chromatographiques obtenus sur sept d'entre eux (1, 3b, 6a, 7, 8a et 8b) est la suivante: $\alpha = 0.57$ et $\beta = -1.2$, valeurs assez voisines de celles trouvées par SNYDER⁷ à partir des résultats de JANÁK⁸: $\alpha = 0.56$ et $\beta = -1.29$, sur silice avec l'hexane normal.

TABLEAU II

ENERGIE D'ADSORPTION (S°) ET EFFETS POLAIRES ET STÉRIQUES ($\sum q^\circ_{ij}$) DES ALCOYL ET DIALCOYL THIAZOLES ISOMÈRES SUR SILICE GF 254

S° du thiazole = 6.8 ± 0.2 .

Solutés	Systèmes et $R_{M'}$		S°_{th-1}	ΔS°	$\sum q^\circ_{ij}$		Δ
					Exp.	Calc.	
<i>Alcoyl-2 thiazoles</i>							
	6b	6a					
Méthyl	0.47	0.37	7.2	0.4	0.3		
Éthyl	0.35	0.29	7.1	0.3	0.235		
n-Propyl	0.18	0.16	6.9	0.1	0.075		
Isopropyl	0.18	0.06	6.75	-0.05	-0.13		
tert.-Butyl	0.05	-0.1	6.4	-0.4	-0.53		
<i>Alcoyl-4 thiazoles</i>							
	6b						
Méthyl	0.40		7.1	0.3	0.2		
Éthyl	0.29		7	0.2	0.135		
Isopropyl	0.20		6.9	0.1	0.02		
tert.-Butyl	0		6.5	-0.3	-0.43		
<i>Alcoyl-5 thiazoles</i>							
	6b						
Méthyl	0.42		7.2	0.4	0.3		
Éthyl	0.44		7.3	0.5	0.435		
Isopropyl	0.40		7.35	0.55	0.47		
tert.-Butyl	0.35		7.4	0.6	0.47		
<i>Dialcoyl-2,4 thiazoles</i>							
	I						
Diméthyl-2,4	1.65		7.5	0.7	0.5	0.5	0
Méthyl-4 éthyl-2	1.4		7.3	0.5	0.235	0.435	-0.1
Méthyl-4 isopropyl-2	1.23		7.1	0.3	0.12	0.07	0.05
Méthyl-4 tert.-butyl-2	0.91		6.7	-0.1	-0.35	-0.35	0
Méthyl-2 tert.-butyl-4	0.96		6.7	-0.1	-0.33	-0.13	-0.2
Éthyl-2 tert.-butyl-4	0.70		6.4	-0.4	-0.6	-0.2	-0.3
Isopropyl-2 tert.-butyl-4	0.42		6.15	-0.65	-0.87	-0.56	-0.4
Di-tert.-butyl-2,4	-0.6		4.8	-2	-2.26	-0.96	-1.3
<i>Dialcoyl-2,5 thiazoles</i>							
	6b						
Diméthyl-2,5	0.67		7.6	0.8	0.6	0.6	0
Diméthyl-4,5	0.67		7.6	0.8	0.6	0.5	0.1
Méthyl-5 éthyl-2	0.44		7.4	0.6	0.435	0.535	-0.1
Méthyl-5 isopropyl-2	0.15		7.1	0.3	0.12	0.17	-0.05
Méthyl-5 tert.-butyl-2	-0.16		6.85	0.05	-0.18	-0.23	0.05

DISCUSSION

Influence des groupements alcoyle

L'examen des résultats du Tableau II nous montre que sur silice, l'effet d'un méthyle est sensiblement le même quelque soit sa position sur le cycle. Lorsque l'on passe aux termes supérieurs, l'énergie d'adsorption croît dans la série des alcoyl-5 thiazoles et décroît dans la série des alcoyl-2 et -4 thiazoles, par suite des effets stériques de ces groupements.

En reprenant les hypothèses précédemment émises pour l'alumine, on peut évaluer les effets stériques de ces groupements alcoyl-2 et -4. Ils doivent être sensiblement les mêmes pour les deux séries (cf. Tableau III). Si nous comparons les valeurs

TABLEAU III

EFFETS POLAIRES ET STÉRIQUES DES GROUPEMENTS ALCOYLE SUR SILICE

Groupements	Effets polaires des substituants en -2, -4 ou -5	Effets stériques	
		$\beta_S E'_s$	
	q°_{ij} (exp.) ^a	-2	-4
Méthyle	0.3	0	-0.1
Éthyle	0.43	-0.2	-0.3
Isopropyle	0.47	-0.6	-0.5
tert.-Butyle	0.47	-1	-0.9

^a Calculé à l'aide de la relation $q^{\circ}_{ij} = q_i \cdot \sigma_j = 0.35 \pm 0.05$ avec $q_i = -2$.

ainsi évaluées, à celles obtenues pour l'alumine, nous obtenons la relation linéaire suivante:

$$(\beta_S E'_s)_{\text{silice}} = 2.6 (\beta_A E'_s)_{\text{alumine}} + 1.45 \quad (3)$$

E'_s étant la constante d'encombrement stérique des groupements alcoyle. β_S et β_A sont des paramètres qui dépendent des conditions expérimentales et de la sensibilité de l'atome d'azote du cycle à l'environnement stérique. Cette relation montre que la silice est moins sensible aux effets stériques des substituants alcoyle que l'alumine, ce que nous avons déjà montré par ailleurs^{9,10}. Les différences entre la silice et l'alumine se font surtout sentir au niveau des substituants isopropyl et tertiobutyl en -4.

Dans la série des dialcoyl-2,4 thiazoles, les variations d'énergie d'adsorption de l'atome d'azote du cycle sous les effets polaires et stériques conjugués des substituants alcoyle en -2 et en -4 sont additives, excepté si l'encombrement stérique autour de l'azote croit successivement en -2 et en -4, c'est à dire, si les deux groupements alcoyle en -2 et en -4 sont deux isopropyle ou deux tertiobutyle ou l'un et l'autre.

Il faut, dans ce cas, faire intervenir un facteur de correction Δ tenant compte de la diminution d'énergie d'adsorption de l'atome d'azote due à la présence de ces deux groupements. Ce facteur est sensiblement le même pour deux isopropyle ou un isopropyle et un tertiobutyle ($\Delta = -0.3$); il est nettement plus élevé lorsque deux groupements tertiobutyle occupent les positions adjacentes à l'azote ($\Delta = -1.3$). (cf. Tableau IV). Ces variations sont également additives dans la série des dialcoyl-2,5 thiazoles.

Ce phénomène peut aussi être généralisé à d'autres hétérocycles azotés dialcoylés, dans des conditions expérimentales identiques. Cette loi d'additivité des effets

TABLEAU IV

ÉCARTS À L'ADDITIVITÉ DANS LA SÉRIE DES ALCOYL-2 tert.-BUTYL-4 THIAZOLES

Dialcoyl-2,4 thiazoles	Δ (Dialcoyl-2,4 thiazoles)	
	Alumine	Silice
Méthyl-2 tert.-butyl-4	-0.09	-0.2
Éthyl-2 tert.-butyl-4	-0.5	-0.3
Isopropyl-2 tert.-butyl-4	-1.5	-0.4
tert.-Butyl-2 tert.-butyl-4	-2.7	-1.3

TABLEAU V

EFFETS POLAIRES ET STÉRIQUES SUR SILICE DES SUBSTITUANTS EN -2 DANS LE THIAZOLE, LE PHÉNYL-4 THIAZOLE, ET LE DIPHÉNYL-4,5 THIAZOLE

Substituants en -2	Thiazole			Phényl-4 thiazole			Diphényl-4,5 thiazole ^d		
	S ^a	ΔS ^{ob}	$\sum_j^i q_{ij}^c$	S ^a	ΔS ^a	$\sum_j^i q_{ij}^c$	S ^a	ΔS ^a	$\sum_j^i q_{ij}^c$
H	6.8	0	0	7.8	0	0	9.8	0	0
CH ₃	+0.11	0.4	0.31	8.1	+0.3	+0.2	9.8	0	-0.1
C ₆ H ₅	+1.5	0.8	-0.43	8	+0.2	-1	10.2	0.4	-0.8
-SCH ₃	+1.3	-0.1	-1.16	7.7	-0.1	-1.2	9.75	-0.05	-1.1
-OCH ₃	+1.8	+0.2	-1.3	6.8	-1	-0.85	8.5	-1.3	-1.15
Cl	-0.2	-1.2	-1.035	5.7	-1.1	-0.96	11.1	+1.3	0.75
Br	-0.17	-1.1	-0.96	7.7	+0.9	+0.35	13.3	+3.5	0.05
SH	+0.67	+0.9	+0.35	10.2	3.4	-0.05	14.5	+4.7	+0.5
OH	4.2	3.4	-0.1	12.1	+4.3	+0.1			
NH ₂	5.1	4.1	-0.1						

^a Calculée d'après la relation générale (éqn. 1) en prenant la moyenne des valeurs obtenues dans les systèmes 6a et 6b.^b ΔS^a est la différence entre la molécule substituée en -2 et la molécule non substituée en -2.^c $\sum_j^i q_{ij}^c$ est calculée à partir de la relation $\sum_j^i q_{ij}^c = \Delta S^a - 0.82 Q^i$.^d Les valeurs R_F des diaryl-4,5 thiazoles ont été déterminés dans le système 5, ceux des thiazoles diversement substitués en -2 dans les systèmes 6a et 6b et ceux des phényl-4 thiazoles diversement substitués en -2 dans les systèmes 2 et 7.

des groupements alcoyle recoupe des résultats théoriques, obtenus par la méthode HMO, des charges électroniques du thiazole substitué par des groupements méthyle¹¹.

Ces calculs ont, en effet, montré que la disponibilité du doublet de l'azote peut être obtenue par additivité d'incrément caractéristiques des substituants alcoyles portés par le cycle.

Influence des substituants en -2 en série thiazolique (thiazole, phényl-4 thiazole, diphényl-4,5 thiazole)

Les variations d'énergie d'adsorption de l'atome d'azote dans le thiazole, le phényl-4 thiazole et le diphényl-4,5 thiazole, dues à la présence de groupements divers à la position -2 manifestent une très grande sensibilité de l'atome d'azote du cycle sous les effets inductifs de ces substituants (*cf.* Tableau V). Ces variations sont sensiblement les mêmes pour les trois séries envisagées, excepté pour le groupement méthyle dont l'effet donneur se fait d'autant moins sentir que la molécule est moins basique.

Il en est de même pour le groupement phényle en -2 dont l'effet de conjugaison plus important dans les diphényl ou triphényl thiazoles, ajouté à un effet stérique supplémentaire, diminue de façon sensible l'énergie d'adsorption de la molécule.

Contrairement à l'alumine, la Silice G ou GF₂₅₄, légèrement acide est donc beaucoup plus sensible aux effets inductifs des substituants en -2 qu'à leurs effets stériques, par suite de la plus grande interaction acide-base entre le soluté et le support.

Influence des substituants sur le cycle thiazolique

Nous avons rassemblé dans le Tableau VI les énergies d'adsorption des aryl thiazoles ainsi que les variations d'énergie d'adsorption de ces molécules, par rapport au thiazole non substitué, sous l'influence des effets polaires (et stériques) des différents substituants. Ces variations sont comparées aux valeurs calculées par additivité des effets dus aux différents groupements pris séparément.

Exception faite pour les dérivés nitrés en *para* des aryl-4 thiazoles diversement substitués en -2 dont les énergies d'adsorption semblent avoir été surestimées, et pour les composés en -2, 4 dont l'encombrement stérique est important, l'accord est bon entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par additivité. Ce résultat est intéressant, car il rend plus facile l'appréciation du R_F d'une molécule polysubstituée. Il serait ainsi facile de calculer les R_F des aryl-5 thiazoles diversement substitués en -2 de la même façon que dans le cas des aryl-4 thiazoles.

Cette méthode a été appliquée aux thiométhyl-2 aryl-4 thiazoles dont nous avons calculé les R_F dans le système 2.

Influence des substituants en para dans les aryl-4 thiazoles substitués ou non en -2

Les effets polaires des substituants en *para* ont été évalués de la même manière que dans le cas de l'alumine. Les résultats, rassemblés dans le Tableau VII montrent que ces effets sont sensiblement les mêmes pour un même groupement en *para* quel que soit le groupement à la position -2. D'autre part les variations observées ne sont pas du même ordre que les variations auxquelles on aurait pu s'attendre en se basant sur les σ_p de ces substituants. On en déduit que cette augmentation d'énergie d'adsorption est liée à l'énergie d'adsorption de ces groupements et non aux effets polaires qu'ils peuvent exercer sur l'atome d'azote du cycle.

TABLEAU VI

ENERGIES D'ADSORPTION ET EFFETS POLAIRES ET STÉRIQUES PAR RAPPORT AU THIAZOLE ET SUR SILICE DES ARYL-THIAZOLES DIVERSEMENT SUBSTITUÉS EN -2 OU EN *para* DU PHÉNYL-4
 S° thiazole = 6.8.

Solutés	Systèmes et $R_{M'}$	S°_{th-t}	ΔS°	$\frac{1}{\Sigma q^{\circ}_{ij}}$		Δ
				Exp.	Calc.	
<i>Aryl-4 thiazoles</i>						
Phényl-4	2	0.20	7.8	1	-0.23	
<i>p</i> -Tolyl-4		0.37	8.3	1.5	+0.18	
<i>p</i> -Chlorophényl-4		0.29	8.15	1.35	+0.285	
<i>p</i> -Bromophényl-4		0.26	8.1	1.3	+0.21	
<i>p</i> -Méthoxyphényl-4		0.78	9.8	3.0	+0.27	
<i>p</i> -Nitrophényl-4		1.15	10.9	4.1	+0.57	
<i>Chloro-2 aryl-4 thiazoles</i>						
Phényl-4	2	-0.53	6.8	0	-1.065	-1.265 +0.2
<i>p</i> -Tolyl-4		-0.42	7	+0.2	-0.955	-0.855 -0.1
<i>p</i> -Chlorophényl-4		-0.58	6.8	0	-0.9	-0.75 -0.15
<i>p</i> -Bromophényl-4		-0.60	6.8	0	-0.95	-0.825 +0.125
<i>p</i> -Nitrophényl-4		0.05	8.7	1.9	-0.665	-0.765 +0.1
<i>p</i> -Méthoxyphényl-4		0.50	10	3.2	-0.265	-0.565 +0.3
<i>Thiométhyl-2 phényl-4 thiazoles</i>						
Phényl-4	2	-0.25	7.7	0.9	-1.39	-1.39 0
<i>p</i> -Tolyl-4		-0.05	8.15	1.35	-1.03	-0.98 -0.15
<i>p</i> -Chlorophényl-4		-0.1	7.95	1.15	-0.975	-0.875 -0.1
<i>p</i> -Bromophényl-4		-0.1	8	1.2	-0.95	-0.95 0
<i>p</i> -Méthoxyphényl-4		+0.5	9.75	2.95	-0.84	-0.89 0.05
<i>p</i> -Nitrophényl-4		+1	11.2	4.4	-0.29	-0.69 0.4
<i>Divers</i>						
Phényl-5	6	+1.2	8.3	+1.5	+0.3	0.3 0
<i>p</i> -Nitrophényl-5		+1.45	11.1	4.3	+0.73	0.73 0
Diphényl-4,5		-0.2	9.8	+3	0.54	+0.07 0.47
Diphényl-2,4		-0.9	8	1.2	-1.26	-0.66 -0.6
Diphényl-2,5		-0.32	9.4	2.6	+0.15	-0.13 +0.28
Triphényl-2,4,5		-0.7	10.2	3.4	-0.3	-0.36 +0.06
<i>Mercapto-2 aryl-4 thiazoles</i>						
Phényl-4	3a	-0.11	9.1	2.3	0.52	0.12 0.4
<i>p</i> -Tolyl-4		-0.23	9.05	2.25	0.38	0.53 -0.15
<i>p</i> -Chlorophényl-4		-0.21	9	2.2	0.585	0.635 -0.05
<i>p</i> -Bromophényl-4		-0.25	8.95	2.15	0.51	0.56 -0.05
<i>p</i> -Méthoxyphényl-4		0.06	10.8	4	0.72	0.62 +0.1
<i>p</i> -Nitrophényl-4			12.3	5.5	1.32	0.82 +0.5
<i>Hydroxy-2 aryl-4 thiazoles</i>						
Phényl-4	7	-0.25	11.3	4.5	-0.18	-0.28 +0.2
<i>p</i> -Tolyl-4		-0.15	11.5	4.7	-0.07	+0.13 -0.2
<i>p</i> -Chlorophényl-4		-0.33	11.5	4.7	+0.185	+0.235 -0.05
<i>p</i> -Bromophényl-4		-0.35	11.5	4.7	+0.16	0.16 0
<i>p</i> -Méthoxyphényl-4		0	13.4	6.6	+0.42	0.22 +0.2
<i>p</i> -Nitrophényl-4		+0.3	14.8	8	+0.93	0.42 +0.5
<i>Amino-2 aryl-4 thiazoles</i>						
Phényl-4	7	-0.1	12.1	5.3	-0.13	-0.33 0.2
<i>p</i> -Tolyl-4		-0.17	12.2	5.4	-0.12	0.08 -0.2
<i>p</i> -Chlorophényl-4		-0.2	12.1	5.3	0.035	0.185 -0.15
<i>p</i> -Bromophényl-4		-0.15	12.3	5.5	0.21	0.11 0.1
<i>p</i> -Méthoxyphényl-4		0.14	14	7.2	0.27	0.17 0.1
<i>p</i> -Nitrophényl-4		0.7	16.2	9.4	1.57	0.47 1.1

TABLEAU VII

EFFETS POLAIRES, DANS L'ADSORPTION SUR SILICE, DES SUBSTITUANTS EN *para* DES ARYL-4 THIAZOLES DIVERSEMENT SUBSTITUÉS EN -2

Groupements en <i>para</i>	$\sum_j q_{0j}$						
		$(1-0.4) f(Q^{\circ}_i) \cdot Q^{\circ}_i$ $= 0.82 \cdot Q^{\circ}_i$	H	Cl	SCH ₃	SH	OH
CH ₃	-0.09	0.4	-0.1	+0.25	-0.15	0	0
Cl	-0.16	0.514	+0.16	+0.41	+0.06	0.26	+0.16
Br	-0.14	0.44	+0.11	+0.44	0	0.22	+0.3
CH ₃ O	1.5	0.5	+0.4	+0.55	+0.2	0.5	+0.4
NO ₂	2.3	0.8	+0.9	1.2	+0.9	1.2	+1.8

Pour les groupements en *para* on peut considérer qu'étant donné leur éloignement du centre d'adsorption leur délocalisation est faible ainsi que leurs effets polaires.

Par suite, la variation d'énergie d'adsorption ΔS° , lorsque l'on passe de la molécule non substituée en *para* à la molécule substituée, est égale à l'énergie d'adsorption du groupement considéré $\Delta S^{\circ} = Q^{\circ}_i$, d'où $R_M' = \alpha(Q^{\circ}_i - \varepsilon^{\circ} \cdot a_i)$; avec le pentane et sur un adsorbant d'activité 1 on aurait: $R_M' = \alpha \cdot \Delta S^{\circ} = \alpha Q^{\circ}_i$. Ceci nous amène à attribuer une énergie d'adsorption positive de +0.25 aux groupements halogéno. Nous trouvons une valeur de 0.2 pour l'énergie d'adsorption du groupe ment méthyle (la valeur donnée par SNYDER est de 0.11). Quant aux groupements plus fortement adsorbés comme le méthoxy et le nitro, les variations d'énergie d'adsorption de la molécule sont en moyenne de +1.9 pour le méthoxy et de +3 pour le nitro, ce

TABLEAU VIII

ENERGIE D'ADSORPTION DE L'ATOME D'AZOTE EN FONCTION DE L'ENCOMBREMENT STERIQUE

Solutés	$Q^{\circ} (-N=) (\pm 0.2)$	
	Al ₂ O ₃ exp. ^a	SiO ₂ exp.
Thiazole ^a	4.1	5.3
Benzothiazole	3.7	4.9
Méthyl-2 thiazole	3.6	5.3
Éthyl-2 thiazole	3.5	5.2
Isopropyl-2 thiazole	3.3	4.9
<i>tert.</i> -Butyl-2 thiazole	3	4.5
Diméthyl-2,4 thiazole	3.6	5.3
Di- <i>tert.</i> -butyl-2,4 thiazole	0	2.5
Chloro-2 thiazole	3.7	4.6
Bromo-2 thiazole	3.6	4.5
Thiométhyl-2 thiazole	3.2	4.4
Di- <i>tert.</i> -butyl-2,5 thiazole	2.9	4.4
Phényl-2 thiazole	3.1	4.9
Phényl-4 thiazole	3.6	5.1
Diphényl-2,4 thiazole	2.3	4.1
Amino-2 thiazole	3.8	4.5

^aS⁰exp. thiazole = 5.8.

qui correspond sensiblement aux énergies d'adsorption de ces groupements (1.83 et 2.8).

Ainsi, pour l'ensemble des dérivés substitués en *para* d'un phényl en position -4 et à *fortiori*, pour un substituant phényl en position -5 du thiazole, on peut considérer que, sur la silice, $f'(Q_k) = 0$.

Comparaison de l'influence des effets stériques des substituants en -2 et en -4 sur l'énergie d'adsorption de l'azote sur alumine et sur silice

La relation (4 bis) avec l'inclusion des effets polaires des substituants va nous permettre de calculer l'énergie d'adsorption de l'azote pour l'ensemble des composés étudiés. En effet, la variation d'énergie de l'atome d'azote $\Delta Q^\circ_{(-N=)}$ lorsque l'on passe de la molécule non substituée à la molécule substituée est reliée aux effets polaires et stériques des substituants par la relation :

$$\Delta Q^\circ_{(-N=)} = \sum^j q^\circ_{ij} = \rho_i \sigma_j + \beta E_s \quad (4)$$

d'où

$$\Delta Q^\circ_{(-N=)} - \rho_i \sigma_j = f(E'_s) \quad (4 \text{ bis})$$

Nous avons donc rassemblé dans le Tableau VIII, les valeurs pour la silice et pour l'alumine de l'énergie d'adsorption de l'atome d'azote dans différentes configurations, en faisant l'hypothèse, admise en série pyridinique par SNYDER, que les effets polaires des substituants sont sensiblement les mêmes aux différentes positions du cycle, ce qui permet de déterminer expérimentalement $\rho_i \cdot \sigma_j$ par simple différence entre les q°_{ij} des substituants en -2 et en -5.

Les résultats du Tableau VIII font apparaître une très grande sensibilité de l'atome d'azote vis-à-vis de l'encombrement stérique des groupements environnants.

L'alumine est beaucoup plus sensible que la silice à ces effets, comme le montrent les résultats obtenus avec le méthyl-2 thiazole et le ditertiobutyl-2,4 thiazole. Il semblerait donc que le site d'adsorption auquel serait attaché l'atome d'azote adsorbé serait plus grand sur l'alumine que sur la silice, cela est au moins conforme à ce que l'on pense des différences entre les sites d'adsorption de ces deux adsorbants⁶.

Les résultats obtenus en série pyridinique par SNYDER⁶ ou avec d'autres hétérocycles azotés (benzothiazoles, pipéridines etc...) d'autre part, sont tout à fait semblables.

CONCLUSION

Au cours de cette étude, les points suivants ont pu être établis :

(1) Les variations d'énergie d'adsorption, sur silice et sur alumine, de l'atome d'azote cyclique, sous l'influence des effets polaires des substituants aux différentes positions du cycle, sont additives en l'absence d'effets stériques importants. Des facteurs de correction tenant compte de ces effets ont été proposés.

(2) On note la très grande sensibilité de l'atome d'azote du cycle vis-à-vis de l'encombrement stérique des groupements alcoyle, en position adjacente.

(3) Une sensibilité importante de la silice vis-à-vis des effets inductifs des substituants en -2, par suite des interactions acido-basiques entre le soluté et l'adsorbant.

(4) Sur silice, les variations d'énergie d'adsorption dûes aux effets polaires des substituants en *para* d'un phényle, sont pratiquement indépendantes des effets polaires que peuvent exercer ces substituants sur le reste de la molécule et de leur délocalisation par rapport à l'atome d'azote.

(5) L'alumine est, en général, plus sensible aux effets polaires et stériques des substituants sur le cycle, que la silice. Ce résultat est identique à celui observé par SNYDER⁷ avec les dérivés de la pyridine.

(6) Enfin, des relations empiriques simples permettent de relier les variations d'énergie d'adsorption observées sur ces deux adsorbants.

REMERCIEMENTS

Je suis heureux de remercier le Docteur L.R. SNYDER, Senior Research Associate au centre de recherche de la Compagnie de l'Union à Brea (Californie) pour les précieux conseils qu'il a eu l'extrême obligeance de me fournir ainsi que Monsieur le Professeur J. METZGER qui m'a encouragé tout au long de cette étude. Je remercie également R. COTTET et A. BABADJAMIAN qui m'ont aimablement fourni un grand nombre d'alcoyl thiazoles.

RÉSUMÉ

La théorie de la chromatographie d'adsorption linéaire de SNYDER a été appliquée à une centaine d'hétérocycles thiazoliques dont nous avons déterminé expérimentalement les énergies d'adsorption sur silice et alumine Merck.

La comparaison de ces résultats avec les énergies d'adsorption estimées par le calcul à l'aide des tables établies, nous a permis de déterminer les interactions globales des divers groupements à l'intérieur de ces molécules.

Ces interactions sont additives, dans le cas de groupements faiblement adsorbés (alcoyle et halogéno) et en l'absence d'encombrement stérique de part et d'autre du centre d'adsorption.

La sensibilité de ces molécules vis-à-vis des effets stériques des groupements alcoyle est plus importante sur alumine que sur silice.

Dans la série des aryl-4 thiazoles diversement substitués en position -2, nous avons également étudié les variations d'énergie d'adsorption, sous ces effets, des substituants en *para* du phényl en -4 et des substituants en -2.

Cette étude ne nous a pas permis de relier ces variations aux effets polaires et stériques des substituants car, étant donné la complexité de ces molécules, d'autres phénomènes peuvent également se produire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. R. SNYDER, *Principles of Adsorption Chromatography*, M. Dekker, New York, 1968.
- 2 L. R. SNYDER, *J. Chromatog.*, 25 (1966) 274.
- 3 L. R. SNYDER, *J. Chromatog.*, 11 (1963) 195.
- 4 L. R. SNYDER ET E. R. FETT, *J. Chromatog.*, 18 (1965) 461.
- 5 L. R. SNYDER, *J. Chromatog.*, 8 (1962) 178.
- 6 L. R. SNYDER, *J. Chromatog.*, 23 (1966) 388.
- 7 L. R. SNYDER, in J. C. GIDDINGS AND R. A. KELLER (Rédacteurs), *Advances in Chromatography*, M. Dekker, New York, 1967, p. 3-46.

- 8 J. JANÁK, *J. Chromatog.*, 15 (1964) 15.
 - 9 G. VERNIN ET J. METZGER, *Bull. Soc. Chim. France*, 3 (1967) 846.
 - 10 G. VERNIN, R. COTTET, R. GALLO, J. M. SURZUR ET J. METZGER, *Bull. Soc. Chim. France*, 12 (1967) 4492.
 - 11 J. VITRY, *Thèses Sciences*, Marseille, 1965.
 - 12 L. R. SNYDER, *Adv. Anal. Chem. Instr.*, 3 (1964) 251.
- J. Chromatog.*, 46 (1970) 66-78