

CHROM. 5932

RELATION DE TOPOLOGIE-INFORMATION ENTRE LA
STRUCTURE D'ESTERS ALIPHATIQUES SATURÉS ET LEUR
TEMPS DE RÉTENTION EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR

MAURICE CHASTRETTE

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69,
Villeurbanne (France)

ET

GÉRARD LENFANT

Laboratoire de Chimie Organique, E.N.S.C.L., Cité Scientifique, B.P. 40, 59, Villeneuve d'Ascq.
(France)

(Reçu le 7 janvier 1972)

SUMMARY

A topology-information relationship, between the structures of saturated aliphatic esters and their retention times in gas chromatography.

The retention times of forty-five saturated aliphatic esters were measured by gas-liquid chromatography on an SE-30 column at five temperatures between 120 and 210 °. The logarithms of the relative retention times of these compounds were correlated accurately by an eleven-parameter equation, using the DARC topological system. By establishing the relationship between these structural parameters and temperature it was possible to calculate the retention times of the forty-five esters at any temperature between 140 and 210°.

INTRODUCTION

L'étude chromatographique d'une vaste population de cétones aliphatiques saturées RCOR' a déjà conduit, grâce aux théories du système topologique DARC mises au point par DUBOIS et coll.¹⁻³, à l'établissement d'une relation générale entre la rétention et la structure de ces composés qui présentent deux directions de développement identiques^{4,5}. L'étude d'esters méthyliques RCOOCH₃ et d'acétates CH₃COOR'⁶ a permis de généraliser à une autre famille de composés organiques la relation précédemment obtenue. Mais dans ce dernier travail, le choix des composés étudiés ne permettait pas de mettre en évidence les interactions entre les deux directions de développement.

Dans cet article nous étendons la méthode à un ensemble plus varié d'esters aliphatiques saturés, ramifiés ou non, dans un domaine de température assez large afin, d'une part, de vérifier sa validité, d'autre part, de mettre en évidence les interactions entre des directions de développement qui ne sont pas formellement équivalentes.

Pour cette étude, nous disposons d'un échantillon suffisamment représentatif de la famille envisagée puisqu'il comprend 45 esters RCOOR' répartis en: 19 esters ramifiés ou non, à une seule direction de développement (R ou R' = CH₃), 25 esters linéaires et 20 esters ramifiés.

La trace³ de cette population expérimentale est représentée sur la Fig. 1.

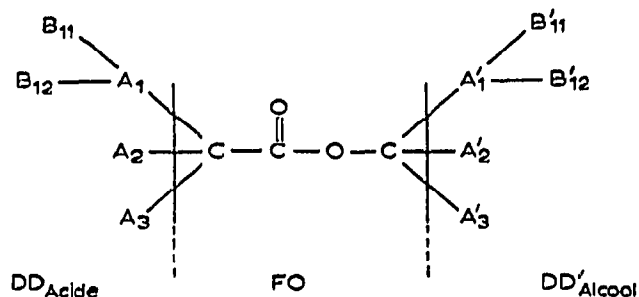


Fig. 1. Trace de la population expérimentale dans le premier E_H . On mentionne sur cette figure les positions contenues dans le premier environnement limité en B occupées au moins une fois par les individus de la population.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les composés étudiés ont une pureté supérieure à 98 % vérifiée par chromatographie en phase vapeur (CPV) analytique sur une colonne non polaire (SE-30) et sur une colonne polaire (DEGS). Les constantes physiques (température d'ébullition et indice de réfraction) sont en bon accord avec celles de la littérature.

L'appareil utilisé est un Aerograph A 700 muni d'un détecteur à conductibilité thermique. Les conditions, identiques à celles de nos précédents travaux^{5,6}, sont les suivantes: la colonne utilisée est en acier inoxydable (5 ft. \times 1/4 in.); la phase stationnaire est du SE-30 à 30 % sur Chromosorb W 60-80; la température de l'injecteur est 225° et celle du détecteur 215°; le débit du gaz porteur (hélium) est de 20 cm³/min.

Pour chaque composé il a été fait cinq à dix mesures, les quantités injectées étant toujours inférieures à 0.1 μ l. La reproductibilité des résultats en $\log t_{R^A}$ dans une série de mesures et dans plusieurs séries différentes est de 1 % en moyenne. L'erreur sur le logarithme du temps de rétention relatif est de 0.006 unités logarithmiques soit une erreur de 1 à 1.5 %.

MÉTHODE D'ÉTABLISSEMENT DE LA RELATION TOPOLOGIE-INFORMATION

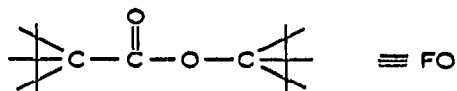
D'une façon générale, une propriété quelconque de la molécule représentée par l'information $I(E)$ peut être calculée selon les théories du système topologique DARC¹ grâce à la relation (1):

$$I(E) = \langle \overrightarrow{T(E)} | \overrightarrow{I(m)} \rangle \quad (1)$$

où $\overrightarrow{T(E)}$ est le vecteur topologie de l'environnement du foyer FO, et $\overrightarrow{I(m)}$ le vecteur caractéristique de l'information, défini à partir d'une population de m éléments.

Ici l'information $I(E)$ est le logarithme des temps de rétention corrigés des esters relatifs à l'acétate de méthyle: $\log t_{R^A}$. Nous avons choisi comme référence l'acétate

de méthyle et non pas le formiate de méthyle de façon à rendre cette étude plus cohérente avec celle menée sur les cétones. Nous prenons comme foyer, dans le système DARC, l'élément structural commun à tous les membres de cette famille, c'est-à-dire:



Pour les esters aliphatiques saturés, les deux directions de développement DD_{Acide} et $\text{DD}_{\text{Alcool}}$ (respectivement DD et DD') sont totalement différentes de sorte qu'il y a lieu de les distinguer dans la description de l'environnement (Fig. 1). La relation (1) doit être remplacée² par la relation (2):

$$\log t_R^\wedge = \langle \overrightarrow{T(DD)} | I(m) \rangle + \langle \overrightarrow{T(DD')} | I'(m) \rangle \quad (2)$$

L'environnement E du foyer FO sera ainsi complètement décrit si l'on se donne l'état de substitution des différentes positions A_i , B_{ij} , A'_i et B'_{ij} . À chacune de ces composantes topologiques est associée la composante d'information correspondante

$$I_{A_i}, I_{B_{ij}}, I_{A'_i} \text{ et } I_{B'_{ij}}$$

Le logarithme du temps de rétention relatif s'exprime donc par la relation:

$$\log t_R^\wedge = \sum_{i=1}^{i=3} A_i I_{A_i} + \sum_{i=1}^{i=3} A'_i I_{A'_i} + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} B_{ij} I_{B_{ij}} + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} B'_{ij} I_{B'_{ij}} \quad (3)$$

Mais, comme dans le cas des cétones⁵, il y a lieu de remarquer qu'il n'y a pas, en général, additivité des effets structuraux. La relation (2) devrait donc conduire a priori, pour les esters, à des écarts significatifs; de sorte qu'il convient de tenir compte des interactions interdirections de développement. On postule¹ que la contribution des interactions inter-directions de développement est égale au produit scalaire:

$$\langle \overrightarrow{T(DD)} | \text{MINTER} | \overrightarrow{T(DD')} \rangle$$

où la matrice d'interaction inter-directions de développement (*MINTER*) est telle que son élément d'indice (*ij*) mesure l'interaction explicite entre la *i*ème composante de $\overrightarrow{T(DD)}$ et la *j*ème composante de $\overrightarrow{T(DD')}$. La relation générale de topologie-rétention devient donc:

$$\log t_R^\wedge = \langle \overrightarrow{T(DD)} | I(m) \rangle + \langle \overrightarrow{T(DD')} | I'(m) \rangle + \langle \overrightarrow{T(DD)} | \text{MINTER} | \overrightarrow{T(DD')} \rangle \quad (4)$$

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DE SUBSTITUTION ET D'INTERACTION

Nous avons utilisé une phase stationnaire SE-30 très peu polaire qui, bien que polymère mal défini, présente l'avantage de pouvoir être utilisée dans un vaste domaine de températures. Dans le souci d'obtenir une relation rétention-structure plus générale, cette étude a été faite aux cinq températures suivantes: 210, 180, 160, 140 et 120°.

Dans un premier temps, l'échantillon d'esters initial est fractionné en sous-familles. Pour chaque sous-famille, nous calculons la relation générale de topologie-rétention (4) pour une température donnée en faisant le minimum d'hypothèses sur les paramètres. Ensuite, nous effectuons les simplifications qui conduiront à la relation définitive.

Pour simplifier le calcul de la relation générale (4) nous admettons, comme dans nos précédents travaux⁴⁻⁶, que l'environnement actif E^* , qui comprend les positions sur lesquelles s'exerce l'influence du foyer, est limité au premier E_B . Par conséquent, les positions de la chaîne linéaire extérieures à E^* , notées p , sont considérées comme équivalentes.

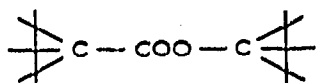
Les valeurs des logarithmes des temps de rétention relatifs observés sont rassemblées dans le Tableau VIII. Les conditions chromatographiques sont précisées dans la PARTIE EXPÉRIMENTALE.

RELATIONS DE TOPO-INFORMATION OBTENUES

Nous avons distingué trois sous-familles: esters méthyliques, acétates, esters linéaires.

Esters méthyliques, RCOOCH₃

La structure des onze esters méthyliques de notre échantillon est parfaitement décrite en envisageant six substitutions successives différentes à partir du foyer



Le calcul de $\log t_R^A$ par la méthode des moindres carrés conduit à une relation rétention-structure du type:

$$\log t_R^A = A_1 I_{A_1} + A_2 I_{A_2} + A_3 I_{A_3} + B_{11} I_{B_{11}} + B_{12} I_{B_{12}} + p I_p$$

où A_1 , A_2 , A_3 , B_{11} , B_{12} et p représentent le nombre de substitutions dans les positions correspondantes.

Les valeurs des six paramètres de substitution de cette relation sont portées dans le Tableau I pour l'ensemble des températures envisagées. L'examen de ces six paramètres structuraux montre que les positions A_2 et B_{12} sont équivalentes à toutes les températures. Une relation rétention-structure à cinq paramètres peut donc être établie à chacune des températures pour les onze esters étudiés:

$$\log t_R^A = A_1 I_{A_1} + (A_2 + B_{12}) I_{A_2} + A_3 I_{A_3} + B_{11} I_{B_{11}} + p I_p \quad (5)$$

Les valeurs de ces paramètres sont portées dans le Tableau II. Nous n'avons pas jugé nécessaire de réduire davantage le nombre de paramètres.

Acétates, CH₃ COOR'

La structure des neuf acétates de notre échantillon est entièrement décrite au moyen de six substitutions successives différentes. Une relation de topo-information du type précédent peut être calculée par la méthode des moindres carrés:

$$\log t_R^A = A'_1 I_{A'_1} + A'_2 I_{A'_2} + A'_3 I_{A'_3} + B'_{11} I_{B'_{11}} + B'_{12} I_{B'_{12}} + p' I_{p'} \quad (6)$$

TABLEAU I

VALEURS DES PARAMÈTRES DE SUBSTITUTION DES ESTERS MÉTHYLIQUES ET DES ACÉTATES

Les paramètres obtenus sont calculés par la relation 4 sans simplification.

	Paramètres de substitution	Température (°C)				
		210	180	160	140	120
Esters méthyliques	I_{A_1}	0.170	0.197	0.217	0.241	0.268
	I_{A_2}	0.102	0.115	0.124	0.134	0.142
	I_{A_3}	0.064	0.076	0.085	0.095	0.106
	$I_{B_{11}}$	0.162	0.186	0.203	0.222	0.241
	$I_{B_{12}}$	0.099	0.112	0.121	0.132	0.139
	I_p	0.169	0.195	0.215	0.234	0.258
	r^n	1	0.999	0.999	0.999	0.999
	ψ^n	0.000	0.002	0.002	0.001	0.002
Acétates	$I_{A'_1}$	0.150	0.168	0.182	0.197	0.213
	$I_{A'_2}$	0.076	0.090	0.100	0.112	0.125
	$I_{A'_3}$	0.075	0.089	0.098	0.107	0.118
	$I_{B'_{11}}$	0.169	0.194	0.215	0.236	0.260
	$I_{B'_{12}}$	0.093	0.114	0.128	0.145	0.163
	I_p	0.169	0.195	0.214	0.235	0.258
	r	1	0.999	0.999	0.999	0.999
	ψ	0.000	0.002	0.001	0.001	0.006

ⁿ Dans tous les tableaux r représente le coefficient de corrélation et ψ le critère d'EXNER⁷.

TABLEAU II

RELATIONS RÉTENTION-STRUCTURE DES ESTERS MÉTHYLIQUES (CORRÉLATION 5)

No.	Paramètres	Température (°C)				
		210	180	160	140	120
1	I_{A_1}	0.170	0.197	0.218	0.241	0.268
2	$I_{A_2} = I_{B_{12}}$	0.101	0.114	0.123	0.133	0.142
3	I_{A_3}	0.064	0.076	0.085	0.095	0.103
4	$I_{B_{11}}$	0.161	0.185	0.202	0.221	0.240
5	I_p	0.169	0.195	0.215	0.234	0.258
	r	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
	ψ	0.003	0.004	0.005	0.006	0.010

Les valeurs de six paramètres ainsi introduits sont données dans le Tableau I. Après examen de ces paramètres on admet que, dans le domaine de température envisagé, les positions A'_2 et A'_3 d'une part et les positions B'_{11} et p' d'autre part sont équivalentes.

Nous pouvons donc établir la relation rétention-structure suivante, faisant intervenir quatre paramètres de substitution:

$$\log t_R^A = A'_1 I_{A'_1} + (A'_2 + A'_3) I_{A_2} + B'_{12} I_{B'_{12}} + (B'_{11} + p') I_p \quad (7)$$

Les valeurs de ces paramètres, calculées aux cinq températures, sont portées

TABLEAU III

RELATIONS RÉTENTION-STRUCTURE DES ACÉTATES (CORRÉLATION 7)

No.	Paramètres	Température (°C)				
		210	180	160	140	120
1	$I_{A'_1}$	0.150	0.168	0.182	0.198	0.214
2	$I_{A'_2} = I_{A'_3}$	0.076	0.090	0.099	0.110	0.123
3	$I_{B'_{12}}$	0.093	0.114	0.128	0.145	0.163
4	$I_p = I_{p'_{11}}$	0.169	0.195	0.214	0.235	0.258
	r	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
	ψ	0.004	0.004	0.005	0.006	0.010

dans le Tableau III. Il n'est pas possible de réduire davantage le nombre de paramètres sans diminuer sensiblement la valeur de la corrélation.

Ensemble des esters ayant une seule direction de développement

La comparaison des neuf paramètres de substitution introduits précédemment (Tableaux II et III) permet de considérer les positions p et p' comme équivalentes. Aussi est-il possible d'établir pour les dix-neuf esters ayant une seule direction de développement une corrélation à huit paramètres:

$$\log t_R^\wedge = A_1 I_{A_1} + (A_2 + B_{12}) I_{A_2} + A_3 I_{A_3} + B_{11} I_{B_{11}} + A'_1 I_{A'_1} + (A'_2 + A'_3) I_{A'_2} + B'_{12} I_{B'_{12}} + (p + p' + B'_{11}) I_p \quad (8)$$

où $A_1, A_2, A_3, B_{11}, B_{12}, p, A'_1, A'_2, A'_3, B_{11}, B'_{12}$ et p' représentent le nombre de substitutions dans les positions correspondantes.

Les valeurs de ces paramètres calculées par la méthode des moindres carrés aux cinq températures sont données dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

RELATIONS RÉTENTION-STRUCTURE DE L'ENSEMBLE DES ESTERS AYANT UNE SEULE DIRECTION DE DÉVELOPPEMENT, RCOOR' AVEC R OU R' = CH₃ (CORRÉLATION 8)

No.	Paramètres	Température (°C)				
		210	180	160	140	120
1	I_{A_1}	0.170	0.197	0.218	0.241	0.268
2	$I_{A_2} = I_{B_{12}}$	0.101	0.114	0.123	0.133	0.142
3	I_{A_3}	0.064	0.076	0.085	0.095	0.103
4	$I_{B_{11}}$	0.161	0.185	0.202	0.221	0.240
5	$I_{A'_1}$	0.150	0.168	0.182	0.198	0.214
6	$I_{A'_2} = I_{A'_3}$	0.076	0.090	0.099	0.110	0.123
7	$I_{B'_{12}}$	0.093	0.114	0.128	0.145	0.163
8	$I_p = I_{p'} = I_{B'_{11}}$	0.169	0.195	0.214	0.235	0.259
	r	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
	ψ	0.003	0.004	0.005	0.006	0.010

Esters linéaires, RCOOR'

Notre échantillon comporte vingt-cinq esters linéaires répartis en six esters méthyliques, cinq acétates et quatorze esters linéaires à deux directions de développement.

L'interaction entre les directions de développement est décomposée selon la relation générale (4) en faisant apparaître tous les paramètres d'interaction sur lesquels il n'est pas fait, a priori, d'autre hypothèse que de considérer comme nulles les interactions entre les positions extérieures à l'environnement actif.

Pour les esters linéaires, le nombre de paramètres de substitution se réduit à quatre

$$I_{A_1}, I_{B_{11}}, I_{A'_1}, I_{B'_{11}} = I_{p'} = I_p$$

et les paramètres d'interaction sont

$$I_{A_1A'_1}, I_{A_1B'_{11}}, I_{B_{11}A'_1} \text{ et } I_{B_{11}B'_{11}}.$$

Dans le domaine de températures étudié, le calcul montre, d'une part, que les valeurs des paramètres de substitution sont les mêmes que pour les esters méthylés et, d'autre part, que les quatre paramètres d'interaction sont pratiquement nuls. Il est ainsi possible d'établir, pour les vingt-cinq esters linéaires de notre échantillon, une relation à quatre paramètres du type:

$$\log t_R^A = A_1 I_{A_1} + B_{11} I_{B_{11}} + A'_1 I_{A'_1} + (p + p' + B'_{11}) I_p \quad (9)$$

Les valeurs de ces paramètres sont portées dans le Tableau V.

TABLEAU V

RELATIONS RÉTENTION-STRUCTURE POUR LES ESTERS LINÉAIRES (CORRÉLATION 9)

No.	Paramètres	Température (°C)			
		210	180	160	140
1	I_{A_1}	0.168	0.199	0.220	0.241
2	$I_{B_{11}}$	0.161	0.183	0.201	0.221
3	$I_{A'_1}$	0.148	0.167	0.183	0.198
4	$I_p = I_{p'} = I_{B'_{11}}$	0.169	0.195	0.214	0.235
	r	0.999	0.999	0.999	0.999
	ψ	0.002	0.004	0.004	0.003

L'étude de ces esters linéaires conduit donc à une relation plus simple que pour les cétones linéaires⁵ puisqu'il n'y a pas d'interaction entre les deux directions de développement. La relation de EVANS ET SMITH⁸ est alors vérifiée, c'est-à-dire que, dans ce cas, il y a additivité des effets de R et de R'. Nous verrons dans la discussion quelle explication donner à ce comportement des esters linéaires.

Ensemble de l'échantillon

Pour les 45 esters de l'échantillon, nous calculons, sans faire aucune simplification a priori, la relation (4) qui s'exprime analytiquement par:

$$\begin{aligned}
 I_{RR'} = & \sum_{i=1}^{i=3} A_i A'_i I_{A_i A'_i} + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} (A_i B'_{ij}) I_{(A_i B'_{ij})} \\
 & + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} (A'_i B_{ij}) I_{(A'_i B_{ij})} + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} (B_{ij} B'_{ij}) I_{(B_{ij} B'_{ij})} \quad (10)
 \end{aligned}$$

Les interactions sont des quatre types $A_i A'_i$, $A_i B'_{ij}$, $(A'_i B_{ij})$ et $(B_{ij} B'_{ij})$, les interactions entre positions extérieures à l'environnement actif étant considérées comme nulles. Dans le cas des esters, les interactions ne sont pas formellement symétriques; ainsi les interactions des types $A_i B'_{ij}$ et $A'_i B_{ij}$ ne peuvent pas être considérées comme équivalentes a priori. Pour cette population, le calcul de la relation (4) par la méthode des moindres carrés montre que les paramètres de substitution ont les mêmes valeurs que précédemment; les mêmes simplifications peuvent donc être introduites. En outre, trois paramètres d'interaction seulement ne sont pas négligeables; ce sont

$$I_{A_3 A'_1}, I_{A_3 A'_2} \text{ et } I_{A_3 A'_3}$$

Il est possible, en tenant compte de ces résultats, de réduire à onze le nombre de paramètres nécessaires pour calculer les temps de rétention des 45 esters de notre échantillon. Cela conduit pour chaque température envisagée à une relation du type suivant:

$$\begin{aligned}
 \log t_R^\Lambda = & A_1 I_{A_1} + (A_2 + B_{12}) I_{A_2} + A_3 I_{A_3} + B_{11} I_{B_{11}} + A'_1 I_{A'_1} + (A'_2 + A'_3) I_{A'_2} \\
 & + B'_{12} I_{B'_{12}} + (p + p' + B'_{11}) I_p + A_3 A'_1 I_{A_3 A'_1} + A_3 A'_2 I_{A_3 A'_2} \\
 & + A_3 A'_3 I_{A_3 A'_3} \quad (11)
 \end{aligned}$$

Les valeurs des paramètres de substitution et d'interaction sont portées dans le Tableau VI: une plus grande réduction du nombre des paramètres n'a pas été

TABLEAU VI

RELATIONS RÉTENTION-STRUCTURE POUR L'ENSEMBLE DES ESTERS DE L'ÉCHANTILLON
(CORRÉLATION 11)

No.	Paramètres	Température (°C)			
		210	180	160	140
1	I_{A_1}	0.169	0.198	0.219	0.241
2	$I_{A_2} = I_{B_{12}}$	0.102	0.113	0.122	0.133
3	I_{A_3}	0.063	0.076	0.086	0.095
4	$I_{B'_{12}}$	0.093	0.114	0.128	0.144
5	$I_p = I_{p'} = I_{B'_{11}}$	0.169	0.195	0.214	0.235
6	$I_{A_3 A'_1}$	-0.009	-0.012	-0.016	-0.016
7	$I_{B_{11}}$	0.161	0.184	0.202	0.221
8	$I_{A'_1}$	0.148	0.167	0.183	0.198
9	$I_{A'_2} = I_{A'_3}$	0.076	0.090	0.099	0.109
10	$I_{A_3 A'_2}$	-0.011	-0.021	-0.027	-0.038
11	$I_{A_3 A'_3}$	0.028	-0.029	-0.029	-0.031
	r	0.999	0.999	0.999	0.999
	ψ	0.003	0.006	0.009	0.007

envisagée, bien qu'elle semble possible, en particulier à 210°. Les écarts entre les logarithmes des temps de rétention observés et ceux calculés par la relation 11 n'excèdent jamais 0.004, et la moyenne des écarts est 0.001, valeur nettement inférieure à l'erreur expérimentale moyenne (0.006).

Une corrélation semblable a été obtenue à partir des résultats de ALLEN ET HAKEN⁹ portant sur 64 esters. Les logarithmes des temps de rétention relatifs à l'acétate de méthyle de ces esters (à 150° sur colonne SE-30 à 10 % sur Célite) obéissent à une relation du type 4 à douze paramètres. Le coefficient de corrélation est de 0.999. L'écart moyen est d'environ 0.01 unité logarithmique.

Par ailleurs, dans le domaine de températures envisagé, le logarithme des temps de rétention des esters varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue de la colonne. Il en est de même pour chaque paramètre I_i de substitution et d'interaction, ce qui permet d'introduire la relation

$$I_i = \frac{a_i}{T} + b_i \quad (12)$$

Les valeurs des coefficients a_i et b_i calculés, pour chaque paramètre I_i , par la méthode des moindres carrés sont données dans le Tableau VII. Il est donc possible de calculer le logarithme du temps de rétention relatif d'un ester quelconque de notre population expérimentale à n'importe quelle température comprise entre 140° et 210°.

TABLEAU VII

VARIATION DES PARAMÈTRES I_i DE SUBSTITUTION ET D'INTERACTION DES ESTERS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

No.	Paramètres	a_i	b_i	r	ψ
1	I_{A_1}	205	-0.255	0.999	0.025
2	I_{A_2}	88	-0.081	0.998	0.068
3	I_{A_3}	92	-0.126	0.999	0.058
4	$I_{B_{11}}$	171	-0.194	0.999	0.013
5	$I_{A'_1}$	144	-0.149	0.999	0.038
6	$I_{A'_2}$	94	-0.117	0.999	0.054
7	$I_{B'_{12}}$	145	-0.206	0.999	0.033
8	I_p	188	-0.220	0.999	0.005
9	$I_{A_1A'_1}$	- 22	0.035	0.951 ^b	0.435
10	$I_{A_1A'_2}$	- 75	0.145	0.995	0.138
11	$I_{A_1A'_3}$	- 8	-0.012	0.922 ^b	0.546

^b La relation 12 est moins bien vérifiée lorsque les paramètres d'interaction sont définis par un nombre insuffisant de composés.

DISCUSSION

Les deux directions de développement (DD et DD') ayant des origines de développement bien distinctes, les paramètres structuraux correspondants sont nettement différents. Toutefois, la contribution I_p ou I_p' d'un maillon $-CH_2$ de la chaîne linéaire extérieure à l'environnement actif (ici le premier E_B) est la même pour les deux directions de développement ($I_p = I_p'$). Ceci indique qu'une substi-

TABLEAU VIII

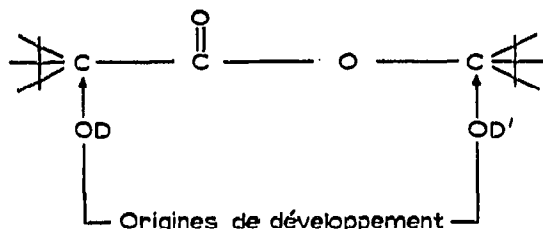
VALEURS DES LOGARITHMES DES TEMPS DE RÉTENTION RELATIFS EXPÉRIMENTAUX DES ESTERS ALIPHATIQUES SATURÉS

No.	R	R'	Température (°C)				
			210	180	160	140	120
1	Et	Me	0.170	0.197	0.218	0.241	0.268
2	iPr	Me	0.272	0.312	0.342	0.375	0.411
3	Pr	Me	0.332	0.382	0.421	0.463	0.510
4	tBu	Me	0.336	0.388	0.427	0.470	0.517
5	iBu	Me	0.431	0.495	0.542	0.595	0.649
6	sBu	Me	0.434	0.498	0.546	0.597	0.652
7	Bu	Me	0.501	0.579	0.635	0.698	0.768
8	Am	Me	0.670	0.774	0.851	0.932	—
9	Hex	Me	0.839	0.969	1.065	—	—
10	Hept	Me	1.008	—	—	—	—
11	Me	Et	0.150	0.168	0.182	0.197	0.214
12	Me	iPr	0.226	0.259	0.282	0.309	0.338
13	Me	Pr	0.319	0.363	0.397	0.433	0.473
14	Me	sBu	0.395	0.453	0.498	0.546	0.600
15	Me	iBu	0.412	0.477	0.525	0.578	0.637
16	Me	tBu	0.301	0.348	0.380	0.416	0.457
17	Me	nBu	0.488	0.558	0.611	0.668	0.731
18	Me	nAm	0.657	0.753	0.825	0.903	—
19	Et	Et	0.318	0.366	0.402	0.441	—
20	Et	iPr	0.396	0.457	0.500	0.550	—
21	Et	Pr	0.487	0.563	0.620	0.673	—
22	Et	tBu	0.471	0.544	0.598	0.653	—
23	Et	sBu	0.563	0.653	0.719	0.785	—
24	Et	nBu	0.656	0.758	0.832	—	—
25	Et	nAm	0.825	—	—	—	—
26	Pr	Et	0.479	0.551	0.604	0.661	—
27	Pr	iPr	0.557	0.640	0.700	0.771	—
28	Pr	Pr	0.648	0.744	0.819	0.895	—
29	Pr	nBu	0.817	0.939	1.031	—	—
30	Pr	nAm	0.986	—	—	—	—
31	iPr	Et	0.422	0.479	0.522	0.573	—
32	sBu	Pr	0.591	0.672	0.735	0.808	—
33	sBu	Et	0.583	0.664	0.730	0.794	—
34	tBu	Et	0.475	0.545	0.595	0.652	—
35	tBu	iPr	0.540	0.612	0.665	0.723	—
36	tBu	Pr	0.644	0.739	0.807	0.888	—
37	tBu	tBu	0.588	0.673	0.735	0.801	—
38	tBu	nBu	0.813	0.930	—	—	—
39	Bu	Pr	0.817	0.938	—	—	—
40	Bu	Bu	0.986	—	—	—	—
41	Bu	Am	1.155	—	—	—	—
42	Am	Et	0.817	0.940	—	—	—
43	Am	Pr	0.986	—	—	—	—
44	Am	Bu	1.154	—	—	—	—
45	Me	Me	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

tion à l'extérieur du premier E_B se traduit par une variation de la rétention qui doit être attribuée entièrement à la chaîne carbonée.

Lorsque la substitution a lieu à l'intérieur de l'environnement actif la signification des paramètres est moins claire car ceux-ci traduisent la somme des effets

due à la modification de la chaîne d'une part et à l'influence de cette modification sur le foyer d'autre part.



Nous remarquons par ailleurs que les paramètres d'interaction sont nuls pour tous les esters excepté pour les pivalates qui sont très encombrés au voisinage du carbonyle. Ceci peut s'expliquer par le fait que les origines de développement sont séparées par un élément structural (le foyer) volumineux; les interactions sont donc relativement faibles et seules se manifestent celles qui concernent la position A_3 . A cause de la libre rotation autour de la liaison O-C, les différents substituants en position A_3' jouent le même rôle, de sorte que les interactions A_3A_3' sont du même ordre de grandeur.

CONCLUSIONS

L'étude des relations rétention-structure d'une famille de composés comportant deux directions de développement différentes a permis de généraliser la méthode utilisée pour les cétones qui possèdent deux directions de développement formellement équivalentes.

Nous avons obtenu, pour 45 esters aliphatiques saturés, une relation qui fait intervenir huit paramètres de substitution et seulement trois paramètres d'interaction. Ces paramètres structuraux varient linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue de la colonne. Les écarts entre les logarithmes des temps de rétention observés et ceux calculés par cette relation sont en moyenne égaux à 0,001, c'est à dire nettement inférieurs à l'erreur expérimentale moyenne. Tous les paramètres d'interaction, sauf les trois qui correspondent aux pivalates, sont négligeables. Ainsi la relation d'additivité proposée par EVANS ET SMITH est beaucoup mieux vérifiée pour les esters que pour les cétones.

La comparaison des corrélations obtenues pour 39 cétones d'une part et pour 45 esters d'autre part nous a montré que la méthode est applicable avec une bonne précision à une vaste population constituée de composés appartenant à des familles chimiques différentes. Par ailleurs, il nous est possible maintenant d'inclure dans une même corrélation des composés à fonctions chimiques différentes; dans un prochain mémoire nous proposerons une relation à treize paramètres pour une population de 75 composés comprenant à la fois des esters et des cétones.

RÉSUMÉ

Les temps de rétention en chromatographie en phase vapeur d'une série de quarante cinq esters aliphatiques saturés ont été mesurés à plusieurs températures dans un intervalle de 120 à 210° sur une colonne SE-30. Une relation générale de topo-information faisant intervenir onze paramètres structuraux a été obtenue à l'aide du système topologique DARC. Les écarts moyens entre les logarithmes des

temps de rétention relatifs calculés par cette relation et ceux observés sont inférieurs à 0.004. La relation établie entre les paramètres structuraux et la température permet de calculer les temps de rétention des esters de la population étudiée à une température quelconque dans l'intervalle 120–210°.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIEILLARD, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 264 (1967) 1019.
- 2 J. E. DUBOIS et D. LAURENT, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 268 A (1969) 405.
- 3 J. E. DUBOIS et D. LAURENT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2449.
- 4 J. E. DUBOIS, G. LENFANT et M. CHASTRETTE, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 265 (1967) 602.
- 5 G. LENFANT, M. CHASTRETTE et J. E. DUBOIS, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (1971) 220.
- 6 M. CHASTRETTE et G. LENFANT, *C.R. Acad. Sci., (Paris)*, 271 (1970) 79.
- 7 O. EXNER, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 131 (1966) 3222.
- 8 M. B. EVANS et J. F. SMITH, *J. Chromatogr.*, 5 (1961) 300.
- 9 I. D. ALLEN et J. K. HAKEN, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 409.

J. Chromatogr., 68 (1972) 19–30