

CHROM. 6534

RELATION DE TOPOLOGIE-INFORMATION ENTRE LA STRUCTURE DE CÉTONES ET D'ESTERS ALIPHATIQUES SATURÉS ET LEUR TEMPS DE RÉTENTION EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

MAURICE CHASTRETTE

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

ET

GERARD LENFANT

Laboratoire de Chimie Organique, E.N.S.C.L., Cité Scientifique, BP No. 40, 59-Villeneuve D'Ascq (France)

(Reçu le 22 novembre 1972)

SUMMARY

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

The retention times of forty-five saturated aliphatic esters and forty saturated aliphatic ketones measured by gas-liquid chromatography on an SE-30 column at five temperatures between 120 and 210° have been correlated with their structures using the DARC topological system.

Previously calculated parameters for the two groups of compounds have been compared. It has been shown that the logarithms of the relative retention times of eighty-two compounds can be accurately correlated with their structure by means of a sixteen-parameter equation.

INTRODUCTION

L'emploi du système DARC¹⁻³, qui introduit la notion de topologie dans la description de la structure des composés chimiques, a permis de proposer des relations entre le temps de rétention en chromatographie gaz-liquide et la structure de cétones aliphatiques saturées^{4,5} d'une part et d'esters aliphatiques saturés^{6,7} d'autre part. Ces relations font intervenir un nombre relativement faible de paramètres de substitution et de paramètres d'interaction entre les deux directions de développement. Bien que ces deux familles soient chimiquement différentes, elles présentent certaines analogies structurales qui suggèrent la comparaison des paramètres structuraux précédemment définis.

La comparaison entre les deux familles devant être faite dans un domaine de

température aussi vaste que possible, nous avons tout d'abord complété les mesures des temps de rétention des cétones de notre échantillon. Puis, partant de la comparaison des relations de topo-information obtenues pour chacune des familles, nous avons établi des relations groupant l'ensemble des composés utilisés, et cherché à préciser quantitativement les analogies que présentent, du point de vue chromatographique, les cétones et les esters.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'appareil utilisé est un Aérogaph A 700 muni d'un détecteur à conductibilité thermique. Les temps de rétention corrigés ont été mesurés au chronomètre et à partir des distances de rétention sur le papier enregistreur. Nous avons fait en sorte que la quantité injectée soit la même pour le composé étudié et pour l'étalon, ce qui se traduit par des aires de pic égales.

Toutes les mesures sur les cétones et les esters ont été faites dans les mêmes conditions: colonne en acier inoxydable, 5 ft. \times $\frac{1}{4}$ in.; phase stationnaire SE-30 à 30% sur Chromosorb W 60-80 mesh; température de l'injecteur, 205°; du détecteur, 215°; courant de pont, 175 mA; gaz porteur, hélium; débit, 20 ml/min; enregistreur Honeywell; quantité injectée inférieure à 0,1 μ l.

Pour chaque composé, il a été fait cinq à dix mesures. 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 moyenne sur le logarithme du temps de rétention relatif est de 0,006 unités logarithmiques, soit une erreur de 1 à 1,5%.

RÉSULTATS

Relations rétention-structure des esters et des cétones aliphatiques saturés

Dans nos précédents travaux⁴⁻⁷ il a été établi une relation générale (1) entre la topologie et le temps de rétention:

$$\log t_R^A = \langle \overline{T(E)} \mid \overline{I(m)} \rangle \quad (1)$$

où $T(E)$ est le vecteur topologie de l'environnement du foyer FO (Fig. 1) et $I(m)$ le vecteur caractéristique de l'information, défini à partir de m éléments de la population.

Toutefois, pour les raisons précédemment exposées^{6,7}, il y a lieu, dans le cas de composés à deux directions de développement (Fig. 1), d'exprimer dans cette relation la contribution des deux directions de développement et d'introduire les interactions inter-directions de développement.

Pour des composés ayant deux directions de développement identiques (DD_1) et (DD_2) la relation (1) s'exprime selon la relation (2):

$$\log t_R^A = \langle \overline{T(DD_1)} + \overline{T(DD_2)} \mid \overline{I(m)} \rangle + \langle \overline{T(DD_1)} \mid MINTER \mid \overline{T(DD_2)} \rangle \quad (2)$$

où $MINTER$ est la matrice d'interactions inter-directions de développement.

Les relations rétention-structure des cétones sont donc calculées au moyen de cette expression, l'acétone étant le composé de référence.

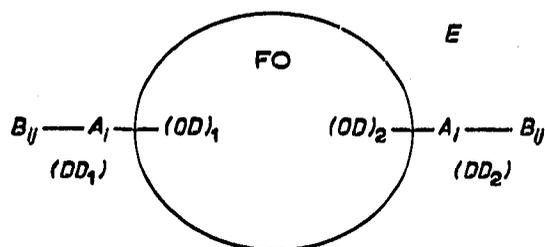


Fig. 1. Topomodèle. Le foyer FO est l'élément structural commun à tous les membres d'une série. Les origines de développement OD sont les atomes du foyer auxquels est lié l'environnement E. À chaque origine de développement correspond une direction de développement DD.

Pour des composés ayant deux directions de développement différentes (DD) et (DD') la relation (1) s'exprime selon la relation (3) :

$$\log t_R^A = \langle \overline{T(DD)} \mid \overline{T(m)} \rangle + \langle \overline{T(DD')} \mid \overline{T(m)} \rangle + \langle \overline{T(DD)} \mid \overline{T(DD')} \rangle \text{MINTER} \quad (3)$$

Les relations rétention-structure des esters sont calculées au moyen de cette expression, l'acétate de méthyle étant le composé de référence.

Relations rétention-structure des esters aliphatiques saturés. Dans un précédent travail⁷ la relation (3) a été calculée pour un ensemble de 45 esters aliphatiques saturés RCOOR', à chacune des cinq températures envisagées (210°, 180°, 160°, 140° et 120°) en faisant intervenir huit paramètres de substitution et trois paramètres d'interaction. Les positions de R sont notées A₁ et B_{1j} et celles de R', A'₁ et B'_{1j}.

TABLEAU I

RELATIONS RÉTENTION-STRUCTURE POUR L'ENSEMBLE DES ESTERS DE L'ÉCHANTILLON—RÉLATION (4)

No.	Paramètres	Température (°C)			
		210	180	160	140
1	I _{A1}	0.169	0.198	0.219	0.241
2	I _{A2} = I _{B12}	0.102	0.113	0.122	0.133
3	I _{A3}	0.063	0.076	0.086	0.095
4	I _{B11}	0.161	0.184	0.202	0.221
5	I _{A'1}	0.148	0.167	0.183	0.198
6	I _{A'2} = I _{A'3}	0.076	0.090	0.099	0.109
7	I _{B'12}	0.093	0.114	0.128	0.144
8	I _p = I _{p'} = I _{B'11}	0.169	0.195	0.214	0.235
9	I _{A3A'1}	-0.009	-0.012	-0.016	-0.016
10	I _{A3A'2}	-0.011	-0.021	-0.027	-0.038
11	I _{A3A'3}	-0.028	-0.029	-0.029	-0.031
	r ^a	0.999	0.999	0.999	0.999
	ψ	0.003	0.006	0.009	0.007

^a r est le coefficient de corrélation et ψ le critère d'EXNER⁸.

Les relations obtenues sont du type suivant (relation 4):

$$\begin{aligned} \log t_R^A = & A_1 I_{A_1} + (A_2 + B_{12}) I_{A_2} + A_3 I_{A_3} + B_{11} I_{B_{11}} + A'_1 I_{A'_1} + \\ & + (A'_2 + A'_3) I_{A'_2} + B'_{12} I_{B'_{12}} + (p + p' + B'_{11}) I_p + A_3 A'_1 I_{A_3 A'_1} + \\ & + A_3 A'_2 I_{A_3 A'_2} + A_3 A'_3 I_{A_3 A'_3} \end{aligned} \quad (4)$$

TABLEAU III

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	iPr	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

Les valeurs des paramètres de substitution et d'interaction de cette corrélation sont portées dans le Tableau I. Ces paramètres varient linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue.

Les logarithmes des temps de rétention relatifs à l'acétate de méthyle sont portés dans le Tableau II.

Relations rétention-structure des cétones aliphatiques saturées. Nous avons conduit l'étude d'un échantillon de cétones aliphatiques saturées uniquement à 210^{04,5}. Or, nos travaux sur les esters ont montré que certaines simplifications justifiées à haute température n'étaient plus valables à température plus basse. Autrement dit, une relation rétention-structure ne peut être satisfaisante que si elle est vérifiée pour une population bien représentative de la famille étudiée, dans un vaste domaine de température.

TABLEAU III

RELATIONS RÉTENTION-STRUCTURE POUR L'ENSEMBLE DES CÉTONES DE L'ÉCHANTILLON—RÉLATION (5)

No.	Paramètres	Température (°C)				
		210	180	160	140	100
1	I_{A_1}	0,188	0,209	0,225	0,242	0,283
2	I_{A_2}	0,124	0,139	0,151	0,163	0,190
3	I_{A_3}	0,103	0,113	0,120	0,128	0,148
4	$I_{B_{11}}$	0,162	0,186	0,203	0,223	0,267
5	$I_{B_{13}}$	0,082	0,092	0,097	0,105	0,120
6	$I_{B_{21}}$	0,160	0,177	0,192	0,205	0,240
7	$I_{B_{31}}$	0,218	0,250	0,273	0,301	—
8	I_p	0,169	0,195	0,214	0,235	0,284
9	$I_{A_1A_1}$	-0,021	-0,013	-0,009	-0,004	+0,005
10	$I_{A_1A_2}$	-0,018	-0,022	-0,021	-0,023	-0,019
11	$I_{A_1A_3}$	-0,006	-0,008	-0,009	-0,010	-0,011
12	$I_{A_2A_2}$	-0,011	-0,016	-0,021	-0,027	-0,049
13	$I_{A_3A_3}$	+0,060	+0,065	+0,070	+0,078	—
	r	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	ψ	0,006	0,005	0,005	0,005	0,007

Nous avons donc mesuré les temps de rétention des cétones de notre échantillon à plusieurs températures et calculé les relations de topo-information correspondantes. La méthode utilisée ayant été décrite⁵ nous nous contenterons de présenter, dans les Tableaux III et IV, les résultats obtenus. Le nombre de paramètres n'a pas été réduit pour ne pas gêner la comparaison avec les esters. On vérifie, comme dans le cas des esters, que ces paramètres varient linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue. Les coefficients des équations correspondantes sont portés dans le Tableau V.

Pour les 40 cétones de notre échantillon, les relations obtenues sont de la forme (relation 5):

$$\begin{aligned}
 \log t_R^A = & A_1 I_{A_1} + A_2 I_{A_2} + (A_3 + B_{12}) I_{A_3} + B_{11} I_{B_{11}} + B_{13} I_{B_{13}} + B_{21} I_{B_{21}} + \\
 & + B_{31} I_{B_{31}} + p I_p + (A_1 A_1 + A_2 A_3 + A_3 B_{11}) I_{A_1 A_1} + A_1 A_2 I_{A_1 A_2} + \\
 & + (A_1 A_3 + A_1 B_{11} + A_2 B_{11} + B_{11} B_{11}) I_{A_1 A_3} + A_2 A_2 I_{A_2 A_2} + A_3 A_3 I_{A_3 A_3} \quad (5)
 \end{aligned}$$

TABLEAU IV

VALEURS DES LOGARITHMES DES TEMPS DE RÉTENTION RELATIFS EXPÉRIMENTAUX DES CÉTONES ALIPHATIQUES SATURÉES

No.	R	R'	Température (°C)				
			210	180	160	140	100
1	Me	Me	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	Me	Et	0,191	0,211	0,227	0,243	0,283
3	Me	iPr	0,313	0,349	0,376	0,405	0,475
4	Me	Pr	0,354	0,397	0,430	0,465	0,549
5	Me	tBu	0,420	0,465	0,499	0,535	0,620
6	Me	iBu	0,453	0,508	0,549	0,594	0,700
7	Me	sBu	0,476	0,535	0,579	0,628	0,740
8	Me	nBu	0,523	0,592	0,644	0,700	0,834
9	Me	neoPe	0,538	0,601	0,647	0,699	0,819
10	Me	CHEt ₃	0,637	0,713	0,772	0,834	0,980
11	Me	nAm	0,694	0,787	0,858	0,935	1,118
12	Me	nHex	0,863	0,982	1,072	1,170	1,403
13	Me	Et ₃ C	0,958	1,076	1,166	1,263	—
14	Me	Hept	1,033	1,177	1,286	—	—
15	Me	Oct	1,200	—	—	—	—
16	Me	Non	1,365	—	—	—	—
17	Et	Et	0,360	0,406	0,443	0,480	0,571
18	Et	Pr	0,514	0,583	0,636	0,692	0,824
19	Et	Bu	0,683	0,780	0,850	0,927	1,109
20	Et	Am	0,852	0,975	1,063	—	1,394
21	Et	Hex	1,023	—	—	—	—
22	Et	Hept	1,191	—	—	—	—
23	Pr	Pr	0,664	0,754	0,823	0,897	1,072
24	Pr	Bu	0,833	0,948	1,034	1,132	—
25	Pr	Am	1,003	—	—	—	—
26	Bu	Bu	1,004	—	—	—	—
27	Am	Am	1,338	—	—	—	—
28	iPr	Et	0,460	0,523	0,571	0,624	0,746
29	iPr	iPr	0,558	0,625	0,677	0,732	0,864
30	iPr	Pr	0,616	0,696	0,758	0,824	0,981
31	iPr	Bu	0,784	0,891	0,972	1,059	—
32	iPr	Am	0,951	1,084	—	—	—
33	iPr	Hex	1,122	—	—	—	—
34	tBu	Et	0,560	0,628	0,680	0,736	—
35	tBu	iPr	0,634	0,719	0,783	0,850	—
36	tBu	Pr	0,691	0,787	0,859	0,936	—
37	tBu	tBu	0,770	0,875	0,954	1,039	—
38	tBu	Bu	0,860	0,981	1,073	1,171	—
39	tBu	Am	1,028	—	1,287	—	—
40	tBu	Hex	1,197	—	—	—	—

Comparaison des paramètres structuraux et généralisation des relations rétention-structure

Les relations établies séparément pour les esters et pour les cétones présentent, grâce à l'emploi du système DARC, une grande analogie formelle. Nous avons cherché à tirer parti de cette analogie, d'une part pour tenter de mieux comprendre les interactions entre les directions de développement, d'autre part, pour établir une corrélation générale groupant les deux familles.

Comparaison des paramètres structuraux des deux familles étudiées. Le choix des foyers des deux populations a permis de mettre en évidence la similitude entre les

TABLEAU V

VARIATION DES PARAMÈTRES STRUCTURAUX DES CÉTONES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE—

$$I_i = \frac{a_i}{T} + b_i$$

No.	Paramètres	a_i	b_i	Coeff. de corrélation	Critère d'EXNER
1	I_{A_1}	150	-0.134	0.999	0.009
2	I_{A_2}	108	-0.100	0.999	0.029
3	I_{A_3}	73	-0.049	0.999	0.031
4	$I_{B_{11}}$	172	-0.194	0.999	0.010
5	$I_{B_{12}}$	62	-0.045	0.998	0.062
6	$I_{B_{21}}$	131	-0.112	0.999	0.030
7	$I_{B_{22}}$	235	-0.269	0.999	0.028
8	I_p	188	-0.221	0.999	0.003
9	$I_{A_1A_1}$	42	-0.106	0.994	0.144
10	$I_{A_1A_2}$	-0.72	-0.019	0.802	1.286
11	$I_{A_1A_3}$	-9.5	0.013	0.988	0.193
12	$I_{A_2A_2}$	-63	0.122	0.983	0.240
13	$I_{A_3A_3}$	51	-0.046	0.987	0.227

directions de développement DD^C des cétones et DD^E des esters (Fig. 2). Cette similitude se manifeste dans les contributions des positions correspondantes de ces directions de développement. Comme le montre le Tableau VI les contributions $I_{B_{11}}$ prennent la même valeur pour les deux familles, aux erreurs d'expérience près. Il en est de même pour les contributions $I_{B_{12}}$ et I_p , dans tout le domaine de température étudié.

Par contre les contributions I_{A_i} des esters sont plus faibles que les contributions correspondantes des cétones. Ces différences correspondent aux interactions entre les positions A_i et l'origine de développement OD' de la partie alcool des esters. Nous pouvons évaluer indirectement ces interactions en faisant l'hypothèse que dans les esters l'oxygène "alcoolique" se comporte comme un groupe CH_2 vis à vis de la phase stationnaire apolaire que nous avons utilisée. Dans cette hypothèse l'interaction entre une position A_i d'un ester et le foyer est égale à l'interaction entre la

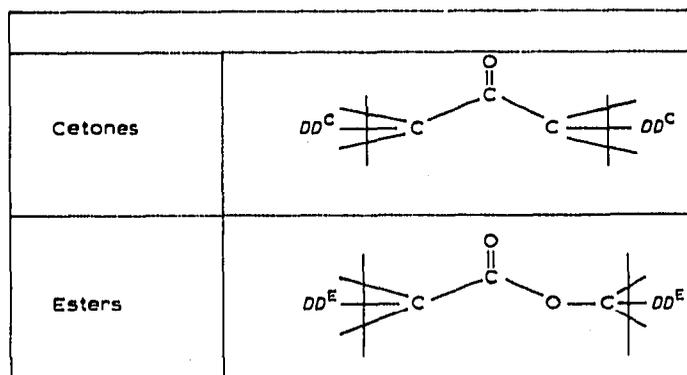


Fig. 2. Directions de développement des cétones et des esters. Les contributions des différentes positions seront notées I^C dans le cas des cétones et I^E dans le cas des esters.

TABLEAU VI

COMPARAISON DES PARAMÈTRES STRUCTURAUX DES CÉTONES ET DES ESTERS

Cétones	Esters	Température (°C)			
		210	180	160	140
$I_{B_{11}}^C$	$I_{B_{11}}^E$	0.162	0.186	0.203	0.222
		0.161	0.184	0.202	0.221
$I_{B_{12}}^C$	$I_{B_{12}}^E$	0.103	0.113	0.120	0.128
		0.102	0.113	0.122	0.133
I_p	$I_p = I_{p'}$	0.169	0.195	0.214	0.235
		0.169	0.195	0.214	0.235

position A_i correspondante d'une cétone et la position A_1 de l'autre voie de développement de la cétone (Fig. 2). On doit avoir quelle que soit la température,

$$I_{A_i OD'}^E = I_{A_i}^E - I_{A_i}^C = I_{A_i A_1}^C \quad (6)$$

où OD' est l'origine de développement de la voie de développement DD' . Comme on le voit sur le Tableau VII, cette relation est bien vérifiée, compte tenu de la précision avec laquelle sont connus les paramètres, pour les positions A_1 et A_2 . La relation (6) ne s'applique pas à la position A_3 , qui joue donc un rôle particulier comme nous l'avons signalé dans nos précédents travaux^{6,7}. L'encombrement stérique d'un substituant méthyle dans cette position est plus important dans le cas des cétones que dans le cas des esters.

En ce qui concerne les directions de développement DD^C et DD^E on ne remarque pas d'autre analogie que celle relative aux positions p et p' .

Généralisation des relations rétention-structure. La comparaison des valeurs des paramètres structuraux introduits lors de l'étude des cétones et des esters, et l'interprétation des différences observées nous autorisent à proposer une relation commune pour 37 cétones et 45 esters. Cette nouvelle population de 82 composés comprend l'ensemble de l'échantillon de cétones (à l'exclusion de MeCOneoPe, MeCOCH₂Et₂ et MeCOC₂Et₃, qui font intervenir $I_{B_{13}}$, $I_{B_{21}}$ et $I_{B_{31}}$, paramètres qui ne se retrouvent pas

TABLEAU VII

COMPARAISON DES PARAMÈTRES D'INTERACTION $I_{A_i A_1}^C$ ET $I_{A_i OD'}^E$

Cétones	Esters	Température (°C)			
		210	180	160	140
$I_{A_1 A_1}^C$	$I_{A_1 OD'}^E = I_{A_1}^E - I_{A_1}^C$	-0.021	-0.013	-0.009	-0.004
		-0.019	-0.011	-0.006	-0.001
$I_{A_2 A_1}^C$	$I_{A_2 OD'}^E = I_{A_2}^E - I_{A_2}^C$	-0.018	-0.022	-0.021	-0.023
		-0.022	-0.026	-0.029	-0.030
$I_{A_3 A_1}^C$	$I_{A_3 OD'}^E = I_{A_3}^E - I_{A_3}^C$	-0.006	-0.008	-0.009	-0.010
		-0.040	-0.037	-0.034	-0.033

dans la population d'esters étudiés) et l'ensemble de l'échantillon d'esters précédemment étudiés.

Sans faire aucune hypothèse nouvelle, il est alors possible de calculer pour 82 composés appartenant à deux familles chimiques distinctes une relation rétention-structure faisant intervenir huit paramètres de substitution et huit paramètres d'interaction (relation 7):

$$\begin{aligned} \log t_R^A = & A_1 I_{A_1} + A_2 I_{A_2} + (A_3 + B_{12}) I_{A_3} + B_{11} I_{B_{11}} + \\ & + (p + p' + B'_{11}) I_p + A'_1 I_{A'_1} + (A'_2 + A'_3) I_{A'_2} + B'_{12} I_{B'_{12}} + \\ & + (A_1 A_1 + A_2 A_3 + A_3 B_{11} + A_1 OD') I_{A_1 A_1} + (A_1 A_2 + A_2 OD') I_{A_1 A_2} + \\ & + (A_1 A_3 + A_1 B_{11} + A_2 B_{11} + B_{11} B_{11}) I_{A_1 A_3} + (A_2 A_2 + A_3 A'_1) I_{A_2 A_2} + \\ & + A_3 A_3 I_{A_3 A_3} + A_3 A'_3 I_{A_3 A'_3} + A_3 A'_2 I_{A_3 A'_2} + A_3 OD' I_{A_3 OD'} \end{aligned} \quad (7)$$

Les valeurs de ces paramètres calculées à trois températures sont portées dans le Tableau VIII. L'extension considérable de la population n'entraîne pas de modifications des valeurs des paramètres calculées; elle est donc justifiée.

TABLEAU VIII

RELATIONS RÉTENTION-STRUCTURE COMMUNES AUX CÉTONES ET AUX ESTERS—RÉLATION (7)

No.	Paramètres	Température (°C)		
		210	180	160
1	A_1	0.190	0.210	0.226
2	A_2	0.124	0.140	0.151
3	A_3	0.103	0.113	0.121
4	B_{11}	0.162	0.185	0.202
5	p	0.169	0.195	0.214
6	$A_1 A_1$	-0.022	-0.013	-0.007
7	$A_1 A_2$	-0.019	-0.024	-0.026
8	$A_1 A_3$	-0.006	-0.007	-0.009
9	$A_2 A_2$	-0.010	-0.013	-0.016
10	$A_2 A_3$	+0.061	+0.063	+0.067
11	A'_1	0.149	0.167	0.183
12	A'_2	0.077	0.090	0.099
13	B'_{12}	0.094	0.114	0.128
14	$A_3 A'_3$	-0.029	-0.029	-0.029
15	$A_3 A'_2$	-0.012	-0.021	-0.028
16	$A_3 OD'$	-0.040	-0.038	-0.037
	r	0.999	0.999	0.999
	ψ	0.003	0.006	0.009

CONCLUSION

La comparaison des paramètres structuraux intervenant dans des relations de topo-information établies indépendamment pour des cétones et des esters aliphatiques saturés a permis de préciser les analogies qui existent entre ces composés du point

de vue de la chromatographie gaz-liquide sur phase apolaire. Elle a conduit à considérer la direction de développement correspondant à la partie acide des esters comme pratiquement équivalente aux directions de développement des cétones. De plus l'oxygène simplement lié de la fonction ester a été considéré comme équivalent à un groupe CH_2 en α du carbonyle.

À partir de ces hypothèses de travail nous avons pu établir une corrélation à 16 paramètres groupant 82 composés appartenant à deux familles voisines et calculer leurs temps de rétention avec une bonne précision dans un vaste domaine de température.

Nous cherchons à obtenir les données expérimentales nécessaires pour étendre ces résultats à d'autres familles chimiques.

RÉSUMÉ

Les temps de rétention de quarante cinq esters aliphatiques saturés et de quarante cétones aliphatiques saturées, mesurés en chromatographie gaz-liquide sur une colonne SE-30, à cinq températures comprises entre 120 et 210°, sont reliés à leur structure en utilisant le système topologique DARC. Les paramètres calculés précédemment dans deux corrélations séparées sont comparés. Les logarithmes des temps de rétention relatifs de quatre vingt deux esters ou cétones peuvent être calculés avec une bonne précision en utilisant une seule équation à seize paramètres.

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*, 268A (1969) 405.
- 3 J. E. DUBOIS ET D. LAURENT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2449 (1969).
- 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.*, 91 (1971) 220.
- 6 M. CHASTRETTE ET G. LENFANT, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 271 (1970) 79.
- 7 M. CHASTRETTE ET G. LENFANT, *J. Chromatogr.*, 68 (1972) 19.
- 8 O. EXNER, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 131 (1966) 3222.