

CHROM. 8279

COMPORTEMENT DES ÉTHERS

IV. ÉTABLISSEMENT DE RELATIONS LINÉAIRES EXTRATHERMODY- NAMIQUES ENTRE PARAMÈTRES STRUCTURAUX ET GRANDEURS DE RÉTENTION

R. FELLOUS, L. LIZZANI-CUVELIER, R. LUFT* et J. P. RABINE

Laboratoire de Chimie organique, Institut Polytechnique Méditerranéen, Université de Nice, 28, av. de Valrose, 06034-Nice Cedex (France)

(Reçu le 24 décembre 1974)

SUMMARY

Behaviour of ethers. IV. Determination of linear extrathermodynamic relationships between structural parameters and retention data

The linear extrathermodynamic relationship $\log t'_R = \rho^* \sigma^* + \delta E_s + h(n - 3)$ between polar and steric factors of a group of compounds and their relative retention data has been established for a series of esters, ketones, aldehydes, alcohols and ethers. It seems to be applicable to all groups of chemical compounds. In all the cases examined the polar factor ρ^* prevails.

MÉTHODE ET RÉSULTATS

L'existence¹⁻³ d'une relation linéaire de type

$$\log t'_{R(R-Z)\varphi_2} = a \cdot \log t'_{R(ROEI)\varphi_1} + b$$

entre les logarithmes des temps de rétention réduits relatifs des éthoxyalcane et ceux de substances RZ implique, pour chacune de telles relations, une contribution analogue des groupements alkyles R aux grandeurs de rétention. Pour représenter la variation du terme $\log t'_R$, il y a lieu par conséquent de confronter cette grandeur avec des paramètres structuraux propres à chacun des substituants R. Compte-tenu du fait que les interactions entre soluté et phase stationnaire peuvent être considérées comme des phénomènes polaires entre autres de type dipôle-dipôle⁴ nous avons tenté d'établir une relation

$$\log t'_{R(R-Z)\varphi_1} = f(\sigma^*)$$

* Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

entre le comportement des substances et le paramètre d'action que constituent les constantes d'effet polaire σ^* , affectées aux groupes R. Nous avons vérifié que cette relation était applicable à diverses familles chimiques et obtenu des graphes dont les deux exemples suivants (Fig. 1, relatif aux amines⁵, Fig. 2, relatif aux alcools⁶), traduisent l'allure générale.

Dans tous les cas l'ensemble des points se répartit le long de trois droites à peu près parallèles. Les intervalles qui séparent la première droite du point singulier qui constitue le groupe méthyle ou qui séparent deux droites voisines sont tous du même ordre de grandeur.

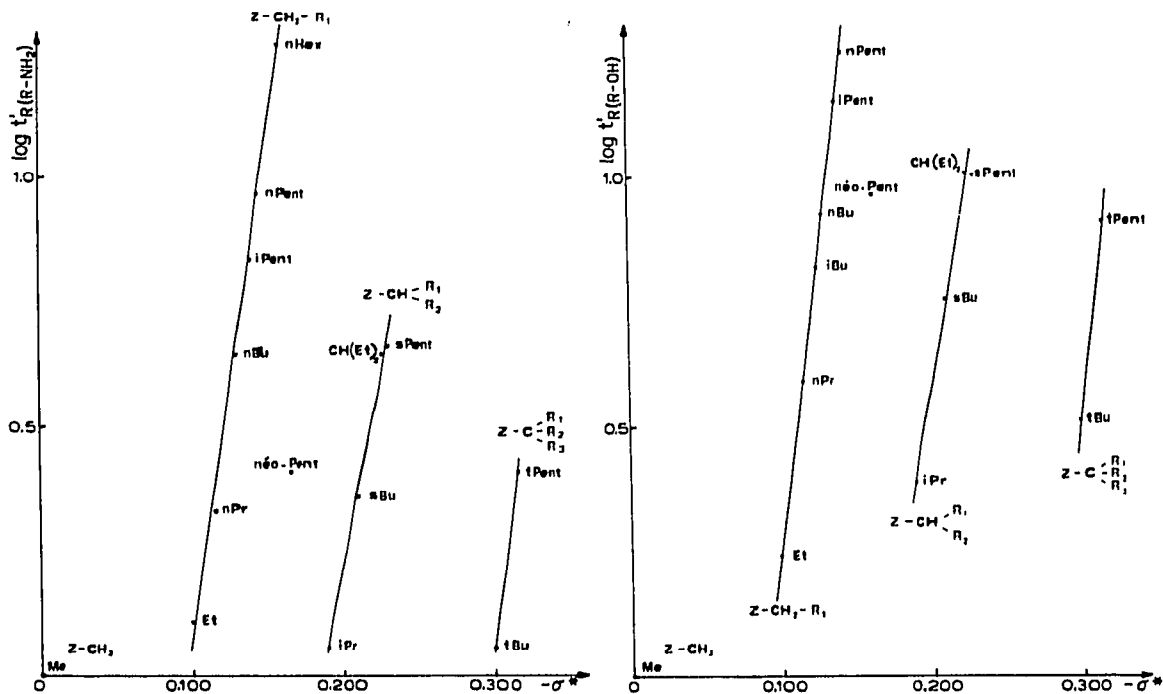


Fig. 1. Variation des grandeurs de rétention en fonction des constantes d'effet polaire. Cas des amines⁵.

Fig. 2. Variation des grandeurs de rétention en fonction des constantes d'effet polaire. Cas des alcools⁶.

On observe que les groupes alkyles rassemblés le long d'une droite se différencient de ceux de la droite voisine par le degré de substitution de l'atome de jonction avec la fonction chimique Z. Cela signifie qu'il existe un effet stérique qui se manifeste essentiellement par le nombre de ramifications au niveau de cet atome de jonction.

Si le parallélisme des droites montre que la sensibilité de l'effet polaire est la même, quelle que soit la structure du groupe R, la régularité des intervalles entre ces droites suggère de son côté que le remplacement successif des hydrogènes du carbone adjacent à Z par des groupes alkyles quelconques entraîne des variations quantifiées. C'est la raison pour laquelle, nous basant sur une représentation de Hancock *et al.*^{8,9} nous avons remplacé le terme E_s de l'expression classique de Taft par une grandeur corrigée, tenant compte de notre observation

$$E_{s(\text{corrigé})} = E_s + k(n_H - 3)$$

où n_H représente le nombre d'atomes d'hydrogène portés par le carbone de jonction.
La relation entre le comportement et les paramètres d'action devient alors

$$\log t'_{R(R-Z)\varphi_1} = \rho^* \sigma^* + \delta E_s + h(n_H - 3)$$

où $h = \delta k$.

Les coefficients ρ^* , δ et h sont indépendants de la structure du groupement R et caractérisent la sensibilité du phénomène chromatographique aux effets polaire et stériques. Dans le Tableau I, nous avons regroupé les valeurs de ces coefficients pour huit familles de substances chimiques et des phases stationnaires variées.

TABLEAU I

 VARIATION DES COEFFICIENTS ρ^* , δ , k ET h AVEC LA NATURE DE LA FAMILLE R-Z

r = Coefficient de corrélation; ψ = test d'Exner; p = nombre de points.

R-Z/Phases	Bibl.	ρ^*	δ	k	h	r	ψ	p
R-CH=CH ₂	10	-33.07	0.026	106.9	2.78	0.999	0.03	9
Squalane								
(E)R-CH=CH-Me	10	-32.52	0.047	58.94	2.77	0.999	0.02	6
Squalane								
R-I	11	-18.58	0.008	193.7	1.55	0.999	0.05	8
Tricrésylphosphate								
R-OH	6	-21.53	0.113	17.61	1.99	0.995	0.12	9
Céélite/PEG 1500								
R-NH ₂	5	-21.59	0.039	50.26	1.96	0.992	0.16	9
Carbowax 20M								
Céélite/KOH								
R-CO-Me	7	-19.99	0.114	14.04	1.60	0.997	0.11	7
Hallcomid M18ol								
R-COOMe	12	-14.39	0.064	18.44	1.18	0.997	0.09	7
SE-30								
MeCOOR	7	-20.02	0.074	23.11	1.71	0.997	0.09	9
Hallcomid M18ol								

Les valeurs élevées de ρ^* , comparées à celles de δ , montrent que la sensibilité à l'effet polaire est le facteur dominant dans le phénomène chromatographique. Le facteur stérique n'intervient de façon importante qu'au niveau du carbone de jonction avec la fonction chimique Z sans que, toutefois, le produit δE_s soit négligeable. Les valeurs négatives de ρ^* traduisent l'effet donneur d'électrons des groupements alkyles R.

Pour vérifier dans quelle mesure la sensibilité à l'effet polaire du phénomène chromatographique était liée à l'interaction soluté-solvant, nous avons regroupé dans le Tableau II et pour six phases stationnaires les valeurs de ρ^* relatives à sept populations.

Les données de base pour l'établissement de ce tableau proviennent en partie des travaux de McReynolds⁷ et en partie des recherches de notre laboratoire¹³⁻¹⁵. Il apparaît nettement que pour une famille de substances déterminée ρ^* varie avec la nature de la phase stationnaire employée et croît avec la polarité relative de celle-ci. Par ailleurs, l'exemple des éthers montre que si pour une fonction chimique donnée

TABLEAU II

VARIATION DES COEFFICIENTS ρ^* , δ ET h AVEC LA NATURE DE LA PHASE STATIONNAIRE

Pour l'établissement de chacune des corrélations, nous avons utilisé un minimum de huit substances.

Phase	Familles R-Z		ρ^*	δ	h	r	ψ
Apiezon L	MeCOOR	(7)	-20.09	0.060	1.710	0.998	0.07
	MeCOR	(7)	-20.09	0.089	1.615	0.998	0.08
	RCHO	(7)	-21.56	0.060	1.730	0.998	0.08
	ROH	(7)	-21.70	0.017	1.873	0.997	0.09
	EtOR	(13)	-21.24	0.148	1.829	0.996	0.11
	CH ₂ =CH-CH ₂ OR	(14)	-18.71	0.139	1.591	0.996	0.11
	ϕ OR	(15)	-16.89	0.085	1.467	0.998	0.08
SE-30	MeCOOR		-17.54	0.048	1.485	0.998	0.08
	MeCOR		-17.61	0.081	1.420	0.998	0.08
	RCHO		-18.43	0.052	1.482	0.997	0.10
	ROH		-18.95	0.026	1.653	0.997	0.10
	EtOR		-19.33	0.120	1.665	0.995	0.12
	CH ₂ =CH-CH ₂ OR		-16.91	0.086	1.446	0.996	0.09
	ϕ OR		-14.30	0.052	1.227	0.997	0.09
Ucon polar	MeCOOR		-18.12	0.080	1.560	0.997	0.09
	MeCOR		-17.97	0.117	1.459	0.997	0.09
	RCHO		-19.67	0.080	1.595	0.998	0.08
	ROH		-20.03	0.052	1.809	0.997	0.09
	EtOR		-19.21	0.130	1.673	0.996	0.12
	CH ₂ =CH-CH ₂ OR		-16.19	0.115	1.376	0.996	0.11
	ϕ OR		-13.91	0.100	1.221	0.997	0.09
Carbowax 20M	MeCOOR		-15.38	0.103	1.356	0.997	0.09
	MeCOR		-15.25	0.145	1.257	0.997	0.09
	RCHO		-16.85	0.105	1.380	0.999	0.05
	ROH		-16.83	0.074	1.562	0.997	0.08
	EtOR		-17.10	0.166	1.476	0.995	0.12
	CH ₂ =CH-CH ₂ OR		-14.71	0.150	1.260	0.996	0.11
	ϕ OR		-11.72	0.117	1.051	0.995	0.12
XF-1150	MeCOOR		-14.57	0.059	1.282	0.999	0.06
	MeCOR		-14.22	0.114	1.172	0.997	0.09
	RCHO		-15.55	0.077	1.293	0.999	0.05
	ROH		-15.61	0.065	1.426	0.997	0.09
	EtOR		-15.80	0.187	1.392	0.992	0.11
	CH ₂ =CH-CH ₂ OR		-13.02	0.121	1.120	0.996	0.11
	ϕ OR		-10.00	0.122	0.917	0.991	0.17
DEGS	MeCOOR		-12.02	0.088	1.084	0.996	0.10
	MeCOR		-12.23	0.094	1.045	0.962	0.35
	RCHO		-13.68	0.094	1.155	0.998	0.07
	ROH		-12.95	0.075	1.223	0.990	0.17
	EtOR		-14.81	0.208	1.311	0.993	0.15
	CH ₂ =CH-CH ₂ OR		-11.86	0.152	1.012	0.995	0.12
	ϕ OR		-8.94	0.135	0.823	0.976	0.27

on change l'environnement en remplaçant des groupes alkyles saturés par des groupes plus riches en électrons (liaisons éthyléniques ou cycle benzénique), le facteur ρ^* est affecté et varie dans le même sens que précédemment; cela signifie qu'il y a renforce-

ment de l'interaction soluté-solvant. Il ressort également de l'étude du Tableau II que les acétates et les méthylcétones d'une part, les aldéhydes, les alcools et les éthers aliphatiques d'autre part ont des comportements analogues.

CONCLUSION

En conclusion, il nous a été possible d'établir une relation linéaire extrathermodynamique entre le comportement chromatographique de diverses populations chimiques et les paramètres d'effets stériques et polaire. La sensibilité à ce dernier constitue le facteur dominant dans le phénomène chromatographique. L'expression que nous avons établie permet une prévision raisonnable des logarithmes des temps de rétention réduits relatifs.

RÉSUMÉ

La relation linéaire extrathermodynamique $\log t'_R = \rho^* \sigma^* + \delta E_s + h(n - 3)$ entre le comportement d'une population chimique et les paramètres d'effets stériques et polaire a été établie à partir d'une série d'esters, de cétones, d'aldéhydes, d'alcools et d'éthers. Elle permet une prévision raisonnable des grandeurs de rétention. Il apparaît que dans le phénomène chromatographique le facteur polaire intervient d'une manière prépondérante.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Fellous, L. Lizzani-Cuvelier, R. Luft et J. P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 7.
- 2 R. Fellous, L. Lizzani-Cuvelier, R. Luft et J. P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 90 (1974) 149.
- 3 R. Fellous, L. Lizzani-Cuvelier, R. Luft, J. P. Rabine et M. Rouillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 2482.
- 4 F. Vernon, *J. Chromatogr.*, 87 (1973) 29.
- 5 J. R. Lindsay Smith et D. J. Waddington, *J. Chromatogr.*, 42 (1969) 183.
- 6 J. R. Lindsay Smith et D. J. Waddington, *J. Chromatogr.*, 36 (1968) 145.
- 7 W. O. McReynolds, *Gas Chromatographic Retention Data*, Preston Technical Abstracts Co., Evanston, Ill., 1966.
- 8 C. K. Hancock, E. A. Meyers et B. J. Jager, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4211.
- 9 C. K. Hancock et C. P. Falls, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4214.
- 10 R. A. Hively et R. E. Hinton, *J. Gas Chromatogr.*, 6 (1968) 203.
- 11 G. Castello, G. D'Amato et E. Biagini, *J. Chromatogr.*, 41 (1969) 313.
- 12 I. D. Allen et J. K. Haken, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 409.
- 13 J. C. Cuvelier, *Thèse de Spécialité*, Nice, 1972.
- 14 J. P. Rabine, *Thèse de Spécialité*, Nice, 1973.
- 15 C. Lafeuillouse, *Thèse de Spécialité*, Nice, 1970.