

CHROM. 8253

COMPORTEMENT DES ÉTHERS

V. RELATIONS DE TOPOLOGIE-INFORMATION ENTRE LES GRANDEURS DE RÉTENTION ET LA STRUCTURE DES MÉTHOXY- ET ÉTHOXY-ALCANES

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 28 janvier 1975)

SUMMARY

Behaviour of ethers. V. Topology-information relationships between the retention parameters and the structure of methoxy- and ethoxyalkanes

The logarithms of the relative retention times of methoxy- and ethoxyalkanes have been correlated with the structures of these substances, using the DARC topological system. The correlation shows the contribution of each carbon atom of the alkyl groups to the value of $\log t'_R$.

INTRODUCTION

Dans le phénomène de rétention chromatographique l'interaction entre le soluté et le solvant est liée entre autres aux effets polaire et stériques des différents groupements alkyles R du soluté. Dans notre précédent mémoire, nous avons montré qu'il était possible d'évaluer l'intervention de ces effets¹.

Si les relations linéaires extrathermodynamiques que nous avons ainsi établies traduisent l'action des groupements alkyles sous l'angle de leur structure globale, nous voudrions montrer ici qu'il est possible, grâce à la méthode de topologie-information DARC^{2,3}, d'expliciter les contributions respectives de chacun des atomes de carbone constitutifs (sites) d'un groupement R au phénomène chromatographique.

En effet, sans préjuger du mécanisme intime de l'interaction, la méthode DARC permet de faire apparaître la participation individuelle des différents sites d'un groupement alkyle.

Dans le cadre de cette méthode topologique, les molécules sont appréhendées par leur topomodèle qui rassemble, à côté du foyer FO, caractérisant le site privilégié commun à tous les individus de la population examinée, les parties extérieures à ce site qui constituent l'environnement E et qui se développent le long de "directions de

* Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

TABLEAU I
CONTRIBUTIONS DES SITES TOPOLOGIQUES DES ÉTHOXYALCANES

r = Coefficient de corrélation; ψ = test d'Exner; () = variance $\times 10^2$.

Phase stationnaire	Paramètres													r	ψ
	I_{A_1}	I_{A_2}	I_{A_3}	I_{B_1}	I_{B_2}	I_{B_3}	$I_{C_{111}}$	$I_{C_{112}}$	I_D	I_E	I_F	I_G			
Apiezon L	0.183 (0.122)	0.188 (0.037)	0.223 (0.064)	0.326 (0.049)	0.200 (0.046)	0.065 (0.116)	0.317 (0.046)	0.217 (0.116)	0.347 (0.116)	0.328 (0.158)	0.334 (0.158)	0.326 (0.158)	0.999	0.05	
SE-30	0.123 (0.095)	0.210 (0.029)	0.218 (0.050)	0.316 (0.038)	0.214 (0.036)	0.078 (0.090)	0.316 (0.036)	0.221 (0.090)	0.331 (0.090)	0.313 (0.124)	0.280 (0.124)	0.276 (0.124)	0.999	0.05	
Ucon polar	0.107 (0.077)	0.161 (0.023)	0.199 (0.041)	0.303 (0.031)	0.161 (0.029)	-0.003 (0.074)	0.302 (0.029)	0.208 (0.074)	0.329 (0.074)	0.291 (0.101)	0.275 (0.101)	0.296 (0.101)	0.999	0.04	
Carbowax 20M	0.105 (0.123)	0.119 (0.037)	0.159 (0.065)	0.256 (0.049)	0.200 (0.046)	-0.050 (0.117)	0.263 (0.046)	0.156 (0.117)	0.279 (0.117)	0.266 (0.159)	0.258 (0.159)	0.273 (0.159)	0.999	0.07	
XF-1150	0.021 (0.402)	0.114 (0.124)	0.091 (0.214)	0.260 (0.162)	0.098 (0.153)	-0.076 (0.384)	0.229 (0.153)	0.167 (0.384)	0.276 (0.384)	0.215 (0.521)	0.240 (0.521)	0.288 (0.521)	0.997	0.13	
DEGS	-0.019 (0.216)	0.049 (0.666)	0.115 (0.115)	0.223 (0.872)	0.040 (0.821)	-0.166 (0.206)	0.223 (0.821)	0.234 (0.206)	0.254 (0.206)	0.234 (0.280)	0.225 (0.280)	0.224 (0.280)	0.998	0.098	

développement" à partir d'origines dont le nombre est lié au choix et à la structure du foyer.

Pour atteindre une description correcte de l'environnement E il faut que celui-ci soit ordonné. Nous désignerons par empreinte de la population l'environnement ordonné qui rassemble les sites occupés au moins une fois dans les environnements constitutifs de la population³. À chaque environnement E est associé un vecteur "topologie" $\vec{T}(E)$ de composantes t_1, t_2, \dots, t_n , tel que $t_n = 1$ si le n ème site de l'empreinte est occupé dans l'environnement du composé considéré et $t_n = 0$ dans le cas contraire.

De leur côté, les propriétés physico-chimiques ou chimiques sont représentées par l'information $I(E)$ dont les composantes $I(m)$ sont déterminées à partir des m composés constituant la population clé et permettant de chiffrer la contribution de chacun des sites topologiques.

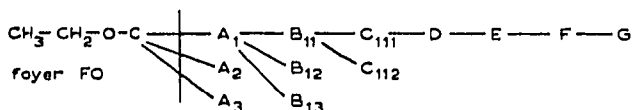
A partir des grandeurs $T(E)$ et $I(m)$ on aboutit à une "relation de topologie-information"

$$I(E) = \langle T(E) | I(m) \rangle$$

dans laquelle l'information $I(E)$ est reliée à la contribution de l'environnement du foyer.

CONTRIBUTION DES SITES

Dans un premier temps, nous avons opéré sur une série de 18 éthoxyalcanes dont l'empreinte est la suivante



Les valeurs de rétention de ces différentes substances ont été publiées par ailleurs⁴. Les contributions des différents sites topologiques à la valeur du terme $\log r_n$, déterminées pour six phases stationnaires qui couvrent l'ensemble du domaine des polarités, sont rassemblées dans le Tableau I. A côté de chaque contribution nous avons fait figurer entre parenthèses la valeur de la variance attachée à ce terme.

TABLEAU II
SYSTÈME SIMPLIFIÉ DES CONTRIBUTIONS DES SITES TOPOLOGIQUES DES ÉTHOXY-ALCANES

Phase stationnaire	Paramètres							r	ψ
	I_{A_1}	I_{A_2}	I_{A_3}	$I_{B_{12}}$	$I_{B_{13}}$	$I_{C_{112}}$	I_p		
Apiezon L	0.179	0.187	0.226	0.196	0.069	0.204	0.330	0.999	0.05
SE-30	0.156	0.192	0.209	0.202	0.068	0.211	0.304	0.998	0.06
Ucon polar	0.114	0.156	0.197	0.158	-0.004	0.197	0.300	0.999	0.05
Carbowax 20M	0.100	0.117	0.161	0.114	-0.049	0.148	0.266	0.998	0.06
XF-1150	0.023	0.116	0.093	0.102	-0.068	0.158	0.247	0.994	0.13
DEGS	-0.023	0.045	0.118	0.033	-0.163	0.220	0.231	0.997	0.09

TABLEAU III
CONTRIBUTION DES SITES TOPOLOGIQUES DES MÉTHOXYALCANES

Nous avons introduit le site A_1 dans le foyer de telle sorte que le premier terme de la série soit identique pour les deux populations.

Phase stationnaire	Paramètres														r	ψ
	I_{A_2}	I_{A_3}	$I_{B_{11}}$	$I_{B_{12}}$	$I_{B_{13}}$	$I_{C_{111}}$	$I_{C_{112}}$	I_b	I_ϵ	I_F	I_G					
Apiezon L	0.232 (0.035)	0.280 (0.060)	0.329 (0.045)	0.214 (0.043)	0.067 (0.108)	0.332 (0.430)	0.230 (0.108)	0.357 (0.108)	0.308 (0.147)	0.325 (0.147)	0.323 (0.147)	0.999	0.06			
SE-30	0.190 (0.093)	0.238 (0.161)	0.327 (0.122)	0.187 (0.115)	0.062 (0.288)	0.279 (0.115)	0.208 (0.288)	0.312 (0.288)	0.314 (0.392)	0.307 (0.392)	0.289 (0.392)	0.998	0.10			
Ucon polar	0.199 (0.071)	0.255 (0.123)	0.287 (0.093)	0.179 (0.088)	0.024 (0.221)	0.311 (0.088)	0.205 (0.221)	0.334 (0.221)	0.291 (0.301)	0.294 (0.301)	0.298 (0.301)	0.998	0.10			
Carbowax 20M	0.158 (0.050)	0.249 (0.086)	0.263 (0.065)	0.132 (0.062)	-0.029 (0.155)	0.282 (0.062)	0.189 (0.155)	0.282 (0.155)	0.271 (0.211)	0.261 (0.211)	0.256 (0.211)	0.999	0.08			
XF-1150	0.142 (0.072)	0.176 (0.126)	0.254 (0.095)	0.092 (0.090)	-0.061 (0.255)	0.228 (0.089)	0.138 (0.225)	0.257 (0.225)	0.230 (0.306)	0.248 (0.306)	0.260 (0.306)	0.998	0.10			
DEGS	0.084 (0.162)	0.201 (0.280)	0.211 (0.213)	0.049 (0.200)	-0.139 (0.503)	0.226 (0.200)	0.109 (0.303)	0.245 (0.503)	0.231 (0.683)	0.217 (0.683)	0.239 (0.683)	0.996	0.16			

TABLEAU IV

SYSTÈME SIMPLIFIÉ DES CONTRIBUTIONS DES SITES TOPOLOGIQUES DES MÉTHOXYALCANES

Nous avons introduit le site A_1 dans le foyer de telle sorte que le premier terme de la série soit identique pour les deux populations.

Phase stationnaire	Paramètres						r	ψ
	I_{A_2}	I_{A_3}	$I_{B_{12}}$	$I_{B_{13}}$	$I_{C_{113}}$	I_P		
Apiezon L	0.228	0.279	0.211	0.064	0.226	0.330	0.998	0.06
SE-30	0.192	0.241	0.194	0.072	0.198	0.305	0.996	0.10
Ucon polar	0.193	0.255	0.168	0.019	0.197	0.304	0.997	0.08
Carbowax 20M	0.153	0.246	0.127	-0.034	0.189	0.271	0.997	0.08
XF-1150	0.143	0.178	0.095	-0.054	0.131	0.244	0.996	0.10
DEGS	0.081	0.203	0.041	-0.139	0.097	0.228	0.991	0.15

La relation "rétention-structure" établie à partir de 18 éthers fait intervenir 12 paramètres. L'examen des vecteurs information met en évidence la nécessité de tenir compte de termes d'interaction. En effet, la valeur de la contribution d'un mailon méthylène de la chaîne linéaire n'est pas rigoureusement constante, comme le montrent les valeurs de $I(A_1, B_{11}, C_{111}, D, E, F, G)$. Néanmoins, dans une première approximation nous pouvons admettre que les n sites P (B_{11}, C_{111}, D, E, F et G) ont une contribution analogue.

Cette simplification qui permet de limiter à sept le nombre de paramètres de l'environnement est compatible avec la loi d'additivité de James-Martin^{5,6}, ce qui revient à utiliser la relation $\log t'_R = a \cdot n_c + b$ pour les éthers linéaires (n_c étant le nombre d'atomes de carbone de cette chaîne).

Cette simplification trouve sa justification dans la validité des corrélations ainsi redéterminées (Tableau II).

Les mêmes arguments peuvent être repris pour une série de 17 méthoxyalcanes (Tableau III). Il apparaît à nouveau qu'il est possible de procéder à la réduction du nombre de paramètres (Tableau IV).

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Pour les deux séries, les valeurs statistiques des régressions obtenues ne sont pas affectées d'une manière sensible par la réduction du nombre de paramètres et nous voyons que la relation de topologie information conserve sa validité.

La préférence³ des relations ainsi établies permet une estimation raisonnable des temps de rétention de 102 éthoxyalcanes et de 99 méthoxyalcanes, dans un intervalle de confiance de 95%. Notons cependant que dans le cas où les incréments n'englobent pas les interactions entre le foyer et le groupe alkyle R, les prévisions, même si elles sont basées sur des déterminations statistiques excellentes, peuvent perdre une partie de leur signification. Dans notre approche, où le temps de rétention est considéré comme une résultante entre les contributions du foyer et du groupement R, les écarts observés expriment les distorsions de nature géométrique ou électronique.

La variation du temps de rétention réduit relatif avec les changements de structure des éthers est due entre autres à l'action des forces de dispersion et aux interactions dipôle-dipôle qui dépendent à la fois de l'induction de la phase stationnaire et de l'environnement E du foyer de la molécule.

Pour les deux séries de substances et l'ensemble des phases stationnaires sélectionnées, la relation de topologie information s'écrit

$$\log t'_{R\varphi_1} = \sum_i^3 A_i J_{A_i} + \sum_{i=2}^3 B_{1i} J_{B_{1i}} + C_{112} J_{C_{112}} + n P I_P$$

Dans le cas des méthoxyalcane le premier terme de l'expression est sommé sur deux sites, alors qu'il l'est sur trois dans le cas des éthoxyalcane.

Dans notre approximation on constate qu'entre les deux séries d'éthers étudiés les vecteurs information I_P des n sites P sont très voisins pour chacune des phases stationnaires. De plus, la comparaison entre les vecteurs I_P et le coefficient a de la relation de James-Martin montre une concordance des résultats (Tableau V). Le faible écart entre a et I_P indique que la contribution d'un site méthylène n'est que faiblement perturbée lorsqu'on substitue ce site.

TABLEAU V

COMPARAISON DU COEFFICIENT a DE LA RELATION DE JAMES-MARTIN AVEC LE VECTEUR INFORMATION I_P

Phase stationnaire	Série		Série	
	MeOR		EtOR	
	a	I_P	a	I_P
Apiezon L	0.327	0.330	0.317	0.330
SE-30	0.300	0.305	0.291	0.304
Ucon polar	0.302	0.304	0.285	0.300
Carbowax 20M	0.268	0.271	0.252	0.266
XF-1150	0.242	0.244	0.227	0.247
DEGS	0.223	0.228	0.210	0.231

CONCLUSION

Le système DARC permet d'exprimer convenablement la variation des logarithmes des temps de rétention réduits relatifs des éthers méthyliques et éthyliques. Une relation de topologie information qui fait intervenir les contributions de chacun des sites carbonés des molécules examinées a été déterminée à partir de 35 éthers; elle peut s'appliquer à 201 composés. Compte-tenu de la règle de James-Martin, cette relation peut se simplifier, tout en conservant une précision suffisante à la prévision du $\log t'_R$. Dans cette approximation la grandeur du vecteur contribution I_P d'un chaînon méthylène est très voisine de la valeur du coefficient a de l'expression $\log t'_R = a n_c + b$. À la différence de cette dernière, la relation de topologie information reste valable pour des molécules ramifiées.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Monsieur J. Chrétien et l'équipe de recherche d'informatique chimique du Professeur J. E. Dubois pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans la résolution de certains calculs pour lesquels la configuration de notre ordinateur était insuffisante.

RÉSUMÉ

La méthode de topologie-information permet d'exprimer la variation de $\log I'_R$ des alcoxyalcane en fonction de leur structure. La relation de topologie information dégagée s'applique à 201 composés. Elle a été établie grâce à la détermination des contributions des sites d'une population de 35 éthers.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Fellous, L. Lizzani-Cuvelier, R. Luft et J. P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 13.
- 2 J. E. Dubois, D. Laurent et A. Aranda, *J. Chim. Phys.*, (1973) 1608; et références citées.
- 3 J. E. Dubois, D. Laurent et A. Aranda, *J. Chim. Phys.*, (1973) 1616; et références citées.
- 4 R. Fellous, L. Lizzani-Cuvelier, R. Luft et J. P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 90 (1974) 149.
- 5 M. B. Evans et J. F. Smith, *J. Chromatogr.*, 5 (1961) 300.
- 6 A. T. James et A. P. J. Martin, *Biochem. J.*, 50 (1952) 679.