

CHROM. 8290

Note

Chromatographie en phase gazeuse de dérivés cyclaniques et aromatiques substitués par les groupements ou atomes C=O, OH, Cl, Br, F et CH₃

JEAN BONASTRE et PHILIPPE GRENIER

Laboratoire de Chimie Analytique, Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Université de Pau et des Pays de l'Adour, B.P. 290-64016 Pau (France)

et

FRANCK METRAS et MARIE-FLORENCE GRENIER-LOUSTALOT*

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Université de Pau et des Pays de l'Adour, B.P. 290-64016 Pau (France)

(Reçu le 9 décembre 1974; manuscrit modifié reçu le 28 février 1975)

Dans le cadre général d'une étude de dérivés substitués par différents groupements (Cl, Br, F, CH₃, OH, C=O) en série cyclanique¹⁻³ nous avons été amenés à synthétiser des composés dont les structures ont été établies par différentes techniques (chromatographie gaz-liquide, UV, IR, résonance magnétique nucléaire, RX)²⁻⁶. En chromatographie gaz-liquide afin d'identifier les composés et de connaître l'influence des substituants suivant sa position dans le cycle (α , β , γ), nous avons déterminé les indices de rétention de Kováts^{7,8} de quatre-vingts composés présentant de un à quatre substituants et ayant suivant les composés différentes positions et orientations.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Chromatographie gaz-liquide

Le remplissage chromatographique utilisé est constitué de 10% de phtalate de diisodécyle (Applied Science Labs., State College, Pa., États-Unis) déposé sur du Chromosorb G de granulométrie 0.12-0.16 mm. Trois colonnes en inox ont été employées pour notre étude: une colonne de 1/4 in. (6 m de longueur) et deux colonnes de 1/8 in. (4 m de longueur). L'appareil utilisé est un Varian 1521 à détection catharométrique. Le gaz vecteur est l'hydrogène.

Origine des produits

Certains produits sont commerciaux (*cf.* Tableau I), cependant nous avons synthétisé la plus grande majorité, inconnus jusqu'alors, selon des méthodes originales. La particularité de la série cyclohexanique est de présenter un équilibre conformationnel.



* Attachée de Recherches au CNRS.

Les propriétés physicochimiques de ces équilibres sont étudiées dans les références 1-4. Ces travaux ont exigé des produits de très haute pureté et ont tous été testés par chromatographie. Outre l'aspect purement analytique, il nous a semblé que cette étude contribue à l'avancement et la connaissance des interactions soluté-solvant en chromatographie en phase gazeuse, précédemment étudié par nous sur diverses autres séries: aromatiques, alcools et cétones linéaires⁹⁻¹².

Pureté des produits utilisés

Les produits commerciaux (pureté 99%) ont été utilisés directement. Dans le cas contraire, leur pureté a été assurée par chromatographie préparative sur un appareil Hupe Bush APG 402. Les produits synthétisés ont été obtenus à un degré de pureté supérieur à 99% soit par cristallisations successives, soit par chromatographie préparative.

PHASE STATIONNAIRE

Le phtalate de diisodécyle de masse moléculaire 446.67 a un point d'ébullition de 255° sous 5 mm. Nous avons déterminé sa densité à différentes températures. On trouve: -0.973 à 30°, 0.956 à 50.4° et 0.940 à 75°. Selon notre échelle⁷⁻¹¹, la polarité 29 à 140° classe ce composé parmi les solvants peu polaires. La classification de Brown¹³ lui confère une forte valeur de la fraction de rétention.

Ce solvant chromatographique solubilise bien les dérivés apolaires, donneurs d'électrons ou possédant un hydrogène actif. Ces qualités nous l'ont fait choisir pour l'étude des divers composés hydroxylés et halogénés à effectuer.

L'efficacité d'une colonne chromatographique est liée à la valeur k de la pente des droites représentatives de la fonction $\log d'_R \rightarrow F(I)$. La différence d'indice de rétention, ΔI , nécessaire entre deux solutés pour obtenir la séparation théorique limite est:

$$\Delta I = \frac{0.8686}{k \sqrt{N_{\text{eff}}}}$$

où N_{eff} est le nombre de plateaux théoriques effectifs.

L'efficacité théorique maximum est trouvée pour une colonne sur laquelle tous les solutés auraient un coefficient d'activité égal à un. La valeur de k à 140° est alors de $3 \cdot 10^{-3}$; pour une colonne de 4 m possédant 4000 plateaux (valeur moyenne trouvée sur le Chromosorb G), on peut calculer $\Delta I = 4.5$ unités d'indice.

Sur le phtalate de diisodécyle on détermine à 140° une valeur de k égale à $2.56 \cdot 10^{-3}$ ce qui permet de calculer une valeur de ΔI de 5.4 unités d'indice, relativement proche de la valeur maximum théorique.

INDICES DE RETENTION I°

Les indices de rétention $I^{\circ 7-12}$ sont calculés dans le cas de l'idéalité pour lequel tous les solutés ont un coefficient d'activité de 1. On a

$$I^\circ = 100 \frac{\log P_z^\circ - \log P_x^\circ}{\log P_{z+1}^\circ - \log P_z^\circ} + 100 Z$$

TABLEAU I
VALEURS DE RÉTENTION

No.	Composés	Origine*	T° à 160°	$\partial I^\circ / \partial T$	Indices de rétention		
					140°	160°	170°
1	Cyclopentane	a	540.8	0.0114	592	598	
2	Cyclohexane	a	644.1	0.0567	694	709	
3	Cyclohexène	b	650.5	0.0444	723	735	
4	Benzène	a	636.0	-0.0200	740	745	
5	Fluoro benzène	a	649.0		758		
6	Méthyl cyclohexane	b	716.9	0.133	761	767	
7	Fluoro cyclohexane	c (2)			803	808	
8	Cyclopentanol	a			905	903	
9	Cyclopentanone	a			906	920	
10	Méthyl-2 cyclopentanone	a			947	953	
11	Chloro benzène	a	825.7	0.077	958	966	
12	Méthyl-3 cyclopentanone	b			964	971	
13	Cyclopentène-2 one	b			979	984	
14	Chloro cyclohexane	a				994	
15	Cyclohexanol	a	944.0		1010	1013	
16	Méthyl-2 fluoro-2 cyclohexanone	c (2)			1026	1029	
17	Cyclohexanone	a	920.4	0.100	1015	1028	1033
18	Diméthyl-3,4 cyclopentanone	b			1031	1033	
19	Anisole	a					1034
20	tert.-Butyl cyclohexane	a			1027	1036	
21	Bromo benzène	a	922.6	0.140	1056	1068	
22	Méthyl-2 cyclohexanone	b			1065	1076	
23	cis-Méthyl-4 cyclohexanol	b			1072	1083	
24	trans-Méthyl-4 cyclohexanol	b			1079	1083	
25	Cyclohexénone	b			1082	1090	
26	Méthyl-4 cyclohexanone	b			1078	1092	1091
27	Méthyl-3 cyclohexanone	b			1086	1100	
28	Diméthyl-2,6 cyclohexanone	b			1111	1117	
29	Difluoro-1,1 bromo-4 cyclohexane	c (2)					1124
30	Méthyl-2 cyclohexénone	c (2)			1124	1130	
31	Méthyl-4 cyclohexénone	c (2)			1136	1144	
32	Diméthyl-2,5 cyclohexanol	b			1142	1151	
33	Diméthyl-4,4 cyclohexanone	c (2)			1147	1156	
34	Diméthyl-4,4 deutéro-2,2,6,6 cyclohexanone	c (2)			1143		
35	Diméthyl-4,4 cyclohexénone	c (2)			1167	1176	
36	Triméthyl-3,3,5 cyclohexanone	b			1160	1170	
37	Acétophénone	a	1129.4	0.060		1230	
38	Méthyl-2 chloro-2 cyclohexanone	c (2)			1178	1188	
39	o-Chloro phénol	a				1208	
40	Hydroxy-2 cyclohexanone	a				1225	
41	Tétraméthyl-2,2,4,4 cyclohexanone	c (2)			1206	1225	
42	Tétraméthyl-3,3,5,5 cyclohexanone	b			1218	1230	
43	Alcool benzylique	a	1165.0	-0.327			1234
44	trans-Dichloro-1,2 cyclohexane	b				1207	1235
45	cis-Dichloro-1,4 cyclohexane	b					1245
46	Chloro-2 cyclohexanone	c (2)					1245
47	Phénol	a	1044.6	-0.468		1237	1247
48	Dichloro-1,2 benzène	a	1026	0.137	1168	1178	

(Continué sur la p. 200)

TABLE I (continué)

No.	Composés	Origine*	I° à 160°	$\partial I^\circ/\partial T$	Indices de rétention		
					140°	160°	170°
49	<i>trans</i> -Dichloro-1,4 cyclohexane	b				1268	
50	Chloro-4 cyclohexanone	c (1, 2)			1284		
51	Fluoro-4 phénol	b			1295	1302	
52	Diméthyl-2,6 phénol	b				1320	
53	Phényl éthyl cétone	a	1206	0.029		1325	
54	Fluoro-3 phénol	b				1325	
55	Cyclohexane dione-1,4	a			1324	1328	
56	<i>p</i> -Cresol	a	1145.5	-0.344		1338	
57	<i>cis-tert.</i> -Butyl-4 cyclohexanol	c (2)				1336	
58	<i>m</i> -Cresol	a	1145.7	-0.343		1344	
59	<i>cis</i> -Cyclohexane diol-1,2	b			1275	1286	
60	<i>trans</i> -Cyclohexane diol-1,2	b			1289	1296	
61	<i>cis</i> -Cyclohexane diol-1,3	b				1346	
62	<i>cis</i> -Cyclohexane diol-1,4	b			1350-	1354	
					1356		
63	<i>trans</i> -Cyclohexane diol-1,3	b				1360	
64	<i>trans-tert.</i> -Butyl-4 cyclohexanol	c (2)				1362	
65	<i>tert.</i> -Butyl-4 cyclohexanone	a			1374		
66	<i>trans</i> -Dibromo-1,2 cyclohexane	a			1384		
67	Méthyl-4 hydroxy-4 cyclohexanone	c (2)			1385		
68	Diméthyl-2,5 phénol	a	1180.1	-0.161		1387	
69	Hydroxy-4 cyclohexanone	c (1, 2)			1388		
70	<i>tert.</i> -Butyl-4 cyclohexénone	c (2)				1418	
71	Bromo-4 cyclohexanol	c (2)					
72	Diméthyl-2,3 phénol	a	1220.9	-0.136		1425	
73	<i>cis</i> -Dibromo-1,4 cyclohexane	c (2)				1433	
74	Dichloro-2,4 phénol	a				1437	
75	Diméthyl-3,5 phénol	a	1247.6	-0.485		1440	
76	Dichloro-2,5 phénol	a				1445	
77	Diméthyl-3,4 phénol	a	1278.8	-0.470		1464	
78	<i>trans</i> -Dibromo-1,4 cyclohexane	c (2)				1496	
79	<i>p</i> -Chloro phénol	a				1535	
80	Bromo-4 phénol	b				1650	
81	Bromo-4 cyclohexanone	c (2)				1425	

* (a) Produit commercial pureté > 99%. (b) Produit commercial purifié par chromatographie préparative (appareil Hupe Bush). (c) Produit nouveau synthétisé (bibl.).

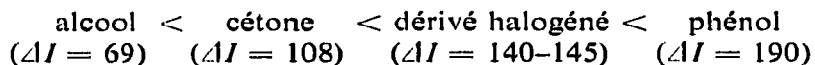
où P° représente les pressions de vapeur du soluté x et de deux alcanes z et $z+1$ dont les pics chromatographiques encadrent celui du soluté x .

L'écart entre l'indice de rétention expérimental I_x et l'indice I_x° marque la différence de comportement du soluté x par rapport aux alcanes normaux. Si $I_x - I_x^\circ$ est négatif le coefficient d'activité du soluté est supérieur à celui de l'alcane de même indice. La solubilité du composé x est alors moins bonne que celle de l'alcane. Si au contraire $I_x - I_x^\circ$ est positif, le coefficient d'activité de x est inférieur (meilleure solubilité) à celui de l'alcane. On démontre en effet que

$$\log \frac{P_x^\circ}{P_z^\circ} = k^\circ (I_x^\circ - 100z) - k (I_x - 100z)$$

Le coefficient d'activité du *n*-nonane a été déterminé par une méthode d'analyse frontale. Sa valeur est de: 1.30 à 80° — 1.24 à 100° — 1.19 à 120°.

Le Tableau I montre pour les composés étudiés que la différence $I - I^\circ$ est toujours positive. Pour les fonctions dans l'ordre croissant de retard d'élution on trouve



BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. F. Grenier-Loustalot, *Thèse de 3ème cycle*, Pau, 1971.
- 2 M. F. Grenier-Loustalot, *Thèse d'État*, Pau, 1974 (A.O. CNRS 10690)
- 3 M. F. Grenier-Loustalot, F. Metras et J. Petrissans, *J. Mol. Struct.*, 24 (1975) 261.
- 4 M. F. Grenier-Loustalot, M. Loudet, J. Petrissans, S. Gromb et F. Metras, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 4195.
- 5 M. F. Grenier-Loustalot, F. Metras et J. Petrissans, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, sous presse.
- 6 A. Lectard, A. Lichanot, F. Metras, A. Hauw et J. Gaultier, *Crist. Struct. Comm.*, sous presse.
- 7 E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- 8 A. Wehrly et E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2709.
- 9 J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1395.
- 10 J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 118.
- 11 J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 1292.
- 12 J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1129.
- 13 I. Brown, *J. Chromatogr.*, 10 (1963) 284.