

CHROM. 9663

COMPORTEMENT DES ÉTHERS

VII. PRINCIPE DE LA DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'EFFET POLAIRE

ROLAND FELLOUS, ROBERT LUFT et JEAN-PIERRE RABINE

Laboratoire de chimie organique, UER-DM, Institut Polytechnique Méditerranéen, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)

(Reçu le 17 mai 1976; manuscrit modifié reçu le 3 août 1976)

SUMMARY

Behaviour of ethers. VII. Principle of determination of the polar effect constants

It is pointed out that the simplified linear extrathermodynamic relationship

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

where retention data are plotted *versus* the polar factor and the number of ramifications located on the first carbon atom neighbouring the chemical function, leads to a satisfactory result. This relationship may be used for enlargement of the σ^* scale, when applied to chromatographic phenomena. On the other hand, enlargement of this scale can be carried out by incrementation.

INTRODUCTION

Nous avons montré précédemment¹⁻³ que le comportement chromatographique de familles R-Z de composés chimiques est tributaire à la fois des effets polaire et stériques; il peut être exprimé par une relation de "type Taft":

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

Rappelons que les premiers termes de chaque produit de la relation ci-dessus indiquent respectivement la sensibilité du phénomène observé à l'effet polaire (ρ^*), à l'effet stérique global (δ) et à l'influence (h) du nombre de ramifications au niveau du carbone de jonction de R avec la fonction chimique Z. D'autre part, σ^* est la constante d'effet polaire du substituant, E_s sa constante d'effet stérique, n_H le nombre d'atome d'hydrogène porté par le carbone de jonction de R avec Z.

Un examen des coefficients ρ^* , δ et h de cette relation montre que la contribution du produit δE_s est faible par rapport à celles des deux autres produits. Aussi avons-nous testé la validité de la relation simplifiée

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

VÉRIFICATION DE LA VALIDITÉ DE LA RELATION SIMPLIFIÉE

A cet effet, nous nous sommes servis des données chromatographiques relatives aux méthoxyalcane, éthoxyalcane et allyloxyalcane que nous avons publiées antérieurement^{1,2}. Pour chaque famille, nous avons opéré successivement avec deux phases stationnaires et des substances pour lesquelles R correspondait à Me, Et, *n*Pr, *i*Pr, *n*Bu, *i*Bu, *s*Bu, *n*Pent, *i*Pent. Les groupements alkyles tertiaires ont été délibérément écartés pour cette vérification car, au cours de tous nos essais, nous avons observé une déviation systématique dans leur comportement.

TABLEAU I

CORRELATION DES GRANDEURS DE RETENTION PAR LA RELATION GÉNÉRALE
R = Me (sauf pour MeOR), Et, *n*Pr, *i*Pr, *n*Bu, *i*Bu, *s*Bu, *n*Pent, *i*Pent. Dans le cas des méthoxyalcane (MeOR) nous avons choisi le méthoxyéthane comme référence, ce qui conduit à une ordonnée à l'origine égale à -0.431 pour la phase Apiezon L et -0.339 pour SE-30.

Éther (R'OR)	Phases stationnaire	g^*	δ	h	r	ψ
AllylOR	Apiezon L	-17.882	0.079	1.491	0.995	0.13
	SE-30	-16.661	0.042	1.393	0.995	0.13
EtOR	Apiezon L	-20.091	0.076	1.701	0.992	0.17
	SE-30	-18.774	0.069	1.589	0.987	0.21
MeOR	Apiezon L	-22.611	0.124	1.809	0.997	0.09
	SE-30	-19.703	0.101	1.616	0.998	0.08

TABLEAU II

CORRELATION DES GRANDEURS DE RETENTION PAR LA RELATION SIMPLIFIÉE
R = Me (sauf pour MeOR), Et, *n*Pr, *i*Pr, *n*Bu, *i*Bu, *s*Bu, *n*Pent, *i*Pent. MeOR ordonnée à l'origine; Apiezon L = -0.376; SE-30 = -0.294.

Éther (R'OR)	Phases stationnaire	g^*	h	r	ψ
AllylOR	Apiezon L	-17.454	1.483	0.992	0.16
	SE-30	-16.387	1.388	0.994	0.13
EtOR	Apiezon L	-19.679	1.692	0.989	0.18
	SE-30	-18.397	1.581	0.984	0.22
MeOR	Apiezon L	-21.472	1.772	0.986	0.20
	SE-30	-18.778	1.586	0.990	0.17

Dans le Tableau I nous avons regroupé les résultats obtenus à l'aide de la relation générale, dans le Tableau II ceux fournis par la relation simplifiée. Si, dans les deux Tableaux, les valeurs des termes g^* et h diffèrent légèrement entre eux comme il est prévisible, les coefficients statistiques de fiabilité r et ψ (test d'Exner⁴) justifient largement la validité de la relation simplifiée.

Une comparaison détaillée entre les valeurs mesurées et calculées de chacun des termes $\log t'_R$ nous a montré que dans chaque série la différence la plus grande entre ces deux termes se manifestait pour R = *i*Pr, la valeur de $\log t'_R$ mesurée étant systématiquement plus élevée que celle de la valeur calculée.

Pour nous assurer de l'importance de cet écart entre les valeurs calculées et mesurées, nous avons redéterminé (Tableau III) les coefficients g^* et h en excluant les

TABLEAU III

INFLUENCE DE LA CONSTANTE D'EFFET POLAIRE DU GROUPE ISOPROPYLE (CAS DES ÉTHERS)

MeOR ordonnée à l'origine: Apiezon L = -0.376, sans *iPr* = -0.355; SE-30 = -0.294, sans *iPr* = -0.283.

Famille	Phase stationnaire	<i>iPr</i> *	ρ^*	<i>h</i>	<i>r</i>	ψ	<i>p</i>
AllylOR	Apiezon L	+	-17.454	1.483	0.992	0.16	9
		-	-18.311	1.597	0.998	0.09	8
	SE-30	+	-16.387	1.388	0.994	0.13	9
		-	-17.055	1.478	0.998	0.09	8
EtOR	Apiezon L	+	-19.679	1.692	0.989	0.18	9
		-	-20.692	1.827	0.995	0.12	8
	SE-30	+	-18.397	1.581	0.984	0.22	9
		-	-19.556	1.736	0.994	0.14	8
MeOR	Apiezon L	+	-21.472	1.772	0.986	0.20	8
		-	-22.271	1.894	0.996	0.12	7
	SE-30	+	-18.778	1.586	0.990	0.17	8
		-	-19.220	1.654	0.992	0.16	7

* + = Avec *iPr*; - = sans *iPr*.

données relatives aux composés R'-O-*iPr*. Les valeurs de ρ^* et de *h* accusent des différences sensibles, différences que l'on ne retrouve pas lorsqu'on effectue la même redétermination en écartant successivement dans chacune des séries de données celles relatives à un autre composé R-O-R'.

Cette divergence pourrait avoir deux causes: (1) nos mesures concernant les éthers R-O-*iPr* seraient entachées d'une erreur importante; (2) la valeur de la constante d'effet polaire $\sigma_{iPr}^* = -0.190$, déterminée par Taft à partir d'une réaction hétérolytique, ne serait pas celle convenant le mieux dans l'étude du phénomène chromatographique.

Pour vérifier ces hypothèses nous avons examiné des séries chromatographiques établies dans d'autres laboratoires pour des esters⁵, des cétones⁶, des thiols⁷ et des nitriles⁷. Si les corrélations effectuées sur ces familles, en incluant pour le groupement R = *iPr* la valeur $\sigma^* = -0.190$, conduisent à des résultats satisfaisants, la première

TABLEAU IV

INFLUENCE DE LA CONSTANTE D'EFFET POLAIRE DU GROUPE ISOPROPYLE (CAS GÉNÉRAL)

Famille	<i>iPr</i> *	ρ^*	<i>h</i>	<i>r</i>	ψ	<i>p</i>
RCOOMe	+	-10.637	0.887	0.994	0.14	8
	-	-11.164	0.955	0.999	0.05	7
RCOMe	+	-10.697	0.872	0.995	0.13	8
	-	-11.226	0.940	0.999	0.05	7
RSH	+	-11.483	0.967	0.995	0.12	9
	-	-11.861	1.017	0.998	0.09	8
RCN	+	-10.806	0.923	0.995	0.13	8
	-	-11.594	1.045	0.999	0.05	7

* + = Avec *iPr*; - = sans *iPr*.

hypothèse sera vérifiée, si au contraire la suppression de cette valeur apporte des améliorations significatives c'est la seconde hypothèse qui devra être prise en considération.

Comme le montre le Tableau IV, la suppression dans chaque série du terme où $R = iPr$ conduit à une corrélation pour laquelle les facteurs statistiques de fiabilité sont améliorés et où ρ^* et h varient dans le même sens et dans le même ordre de grandeur que précédemment (Tableau III).

En définitive, il apparaît que les corrélations déterminées à l'aide de séries de données dont nous avons écarté celles relatives à $R = iPr$ conduisent aux meilleures relations linéaires extrathermodynamiques.

EXTENSION DE L'ÉCHELLE DES CONSTANTES D'EFFET POLAIRE σ^*

Les facteurs ρ^* et h étant déterminés avec une précision satisfaisante en utilisant les valeurs des constantes σ^* répertoriées dans la littérature^{8,9}, il devient possible de recalculer et d'étendre l'échelle des effets polaires à l'aide de la relation

$$\sigma^* = \frac{1}{\rho^*} \left[\log t'_{R(RZ)} - h(n_H - 3) \right]$$

déduite de la relation simplifiée précédente.

Dans un premier temps nous avons cherché à apprécier l'écart entre la moyenne des valeurs σ^* recalculées pour 10 séries de huit substances et les valeurs σ^* de la littérature (partie supérieure du Tableau V). Les écarts avec ces dernières ne dépassent pas 0.001 unité, les valeurs moyennes et les valeurs individuelles ne s'écartant pas

TABLEAU V

EXTENSION DE L'ÉCHELLE DES CONSTANTES D'EFFET POLAIRE

Famille	$R'-O-R^*$	$RCOOMe$	$RCOMe$	RSH	RCN	Moyenne
Me	-0.000	-0.000	-0.000	-0.000	-0.000	-0.000
Et	-0.099	-0.101	-0.101	-0.099	-0.100	-0.100
<i>n</i> Pr	-0.114	-0.115	-0.115	-0.115	-0.115	-0.115
<i>n</i> Bu	-0.129	-0.130	-0.130	-0.131	-0.130	-0.130
<i>i</i> Bu	-0.122	-0.124	-0.124	-0.126	-0.124	-0.124
<i>s</i> Bu	-0.210	-0.210	-0.210	-0.210		-0.210
<i>n</i> Pent	-0.145	-0.146	-0.146	-0.145	-0.145	-0.145
<i>i</i> Pent	-0.140			-0.138	-0.141	-0.140
<i>i</i> Pr	-0.195	-0.195	-0.195	-0.194	-0.198	-0.195
<i>s</i> Pent	-0.225					-0.225
Me-3 Bu-2	-0.222					-0.222
Me-2 Bu	-0.140					-0.140
Pent-3			-0.224			-0.224
<i>n</i> Hex	-0.161	-0.161	-0.161	-0.160	-0.159	-0.160
<i>n</i> Hept	-0.176	-0.176	-0.176			-0.176
<i>n</i> Oct	-0.191		-0.191	-0.188		-0.190
<i>n</i> Non			-0.205			-0.205

* Les chiffres de cette colonne correspondent à la moyenne déterminée à partir des 6 séries de mesures relatives aux éthers.

entre elles de $\bar{\rho}$ plus de 0.002 unité. La concordance des résultats a été vérifiée à partir de 5 familles de composés chimiques, elle nous autorise à appliquer la formule ci-dessus à la détermination de nouvelles valeurs σ^* (cf. partie inférieure du Tableau V). Dans l'ensemble, les écarts entre valeurs moyennes et valeurs individuelles n'ont pas dépassé l'ordre de grandeur précédemment constaté.

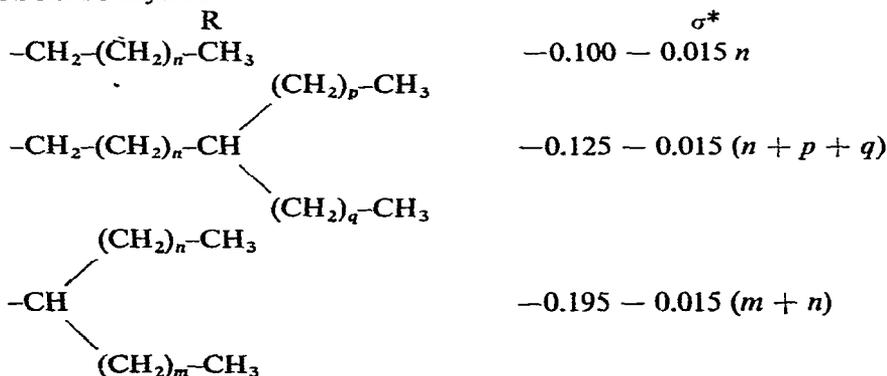
Notons que la nouvelle valeur retenue pour $\sigma_{iPr}^* = -0.195$ est intermédiaire entre celle publiée¹⁰ initialement par Taft ($\sigma^* = -0.200$) et celle adoptée⁸ ultérieurement ($\sigma^* = -0.190$).

L'utilisation de l'échelle de σ^* ainsi élargie a conduit à des résultats très satisfaisants (Tableau VI) lors de la corrélation des grandeurs de rétention de 4 nouvelles familles de substances. Dans ce Tableau nous avons fait figurer entre parenthèses les groupements R dont les σ^* ont été déterminés pour la première fois au cours de ce travail.

TABLEAU VI
VÉRIFICATION DE LA VALIDITÉ DE L'ÉCHELLE σ^* ÉLARGIE

Famille	Bibliographie	ρ^*	h	r	ψ
RNH ₂ R = Me, Et, <i>n</i> Pr, <i>n</i> Bu, <i>s</i> Bu, <i>n</i> Pent, <i>i</i> Pent (<i>i</i> Pr, <i>s</i> Pent, Pent-3, <i>n</i> Hex)	11	-19.649	1.878	0.997	0.09
R-I R = Me, Et, <i>n</i> Pr, <i>n</i> Bu, <i>i</i> Bu, <i>n</i> Fent (<i>i</i> Pr, <i>n</i> Hex, <i>n</i> Hept, <i>n</i> Oct, <i>n</i> Non)	12	-18.911	1.634	0.999	0.05
R-CH = CH ₂ R = Me, Et, <i>n</i> Pr, <i>n</i> Bu, <i>i</i> Bu, <i>i</i> Pent (<i>i</i> Pr, <i>s</i> Pent, Me-2 Bu, Me-3 Bu-2)	13	-33.541	2.851	0.998	0.07
R-CHO R = Me, Et, <i>n</i> Pr, <i>n</i> Bu, <i>s</i> Bu, <i>n</i> Pent (<i>i</i> Pr, <i>s</i> Pent, Pent-3, <i>n</i> Hex, <i>n</i> Hept, <i>n</i> Oct)	14	-14.306	1.199	0.999	0.05

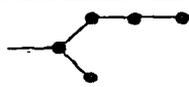
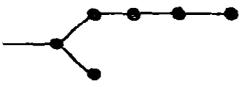
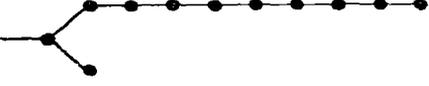
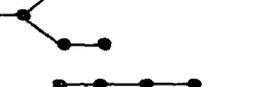
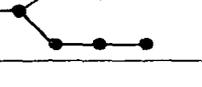
Par ailleurs, un examen détaillé des valeurs du Tableau V montre l'existence d'un incrément de -0.015 unité qui apparaît lors des insertions successives de groupement méthylène:



m, n, p, q , étant des entiers supérieurs ou égaux à 0.

TABLEAU VII

COMPARAISON DES CONSTANTES D'EFFET POLAIRE OBTENUES PAR INCREMENTATION ET A L'AIDE DE LA FORMULE SIMPLIFIÉE

<i>R-CHO</i> (Bibl. 14)	$\sigma^* = f(\rho^*, h)$	σ^* par incrémentation
	-0.225	-0.225
	-0.239	-0.240
	-0.313	-0.315
	-0.225	-0.225
	-0.239	-0.240
	-0.254	-0.255
	-0.269	-0.270
	-0.268	-0.270

Pour vérifier le domaine de validité de cette incrémentation nous avons utilisé les données chromatographiques relatives à une série d'aldéhydes¹⁴. Dans le Tableau VII nous comparons les constantes d'effet polaire obtenues par deux méthodes, d'une part au moyen de la formule $\sigma^* = (1/\rho^*) [\log t'_R - h(n_H - 3)]$, d'autre part grâce à la technique d'incrémentation.

CONCLUSIONS

Nous avons montré qu'une relation linéaire extrathermodynamique rend compte convenablement du comportement chromatographique de nombreuses familles de composés. Seuls interviennent dans cette relation l'effet polaire et le degré de substitution du carbone de jonction des groupes alkyles avec la fonction chimique. Cette relation constitue une base d'évaluation des constantes d'effet polaire des substituants. Celles-ci peuvent être atteintes par ailleurs grâce à une incrémentation simple.

RÉSUMÉ

Les auteurs montrent que la relation linéaire extrathermodynamique simplifiée

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

dans laquelle les données de rétention sont fonction du facteur d'effet polaire et du nombre de ramifications au niveau du carbone de jonction avec la fonction chimique, conduit à des résultats satisfaisants. Cette relation est utilisable pour un élargissement de l'échelle σ^* dans le cas des phénomènes chromatographiques. De plus, cette échelle peut être élargie aussi à l'aide d'un système d'incrémentation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Fellous, L. Lizzani-Cuvelier, R. Luft et J. P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 90 (1974) 149.
- 2 R. Fellous, L. Lizzani-Cuvelier, R. Luft et J. P. Rabine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 2482.
- 3 R. Fellous, L. Lizzani-Cuvelier, R. Luft et J. P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 13.
- 4 O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 3222.
- 5 M. Chastrette et G. Lenfant, *J. Chromatogr.*, 68 (1972) 19.
- 6 M. Chastrette et G. Lenfant, *J. Chromatogr.*, 77 (1973) 255.
- 7 G. Lenfant, *Thèse ès-Sciences*, Lille, 1973.
- 8 N. B. Chapman et J. Shorter, *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum Press, London, New York, 1972, p. 76.
- 9 C. Lefeuvre, *Thèse Spécialité*, Nice, 1970.
- 10 R. W. Taft, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4231.
- 11 J. R. Lindsay Smith et D. J. Waddington, *J. Chromatogr.*, 42 (1969) 183.
- 12 G. Castello, G. D'Amato et E. Biagini, *J. Chromatogr.*, 41 (1969) 313.
- 13 A. W. Ladon et S. Sandler, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 921.
- 14 M. Chastrette, P. Couillault, G. Casteignau et M. Mazet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 1605.