

CHROM. 9900

## ÉTABLISSEMENT D'UNE ÉCHELLE DE CONSTANTES D'EFFET POLAIRE $\sigma_c^*$ ADAPTÉE À LA CHROMATOGRAPHIE

ROLAND FELLOUS, ROBERT LUFT\* et JEAN-PIERRE RABINE

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

(Reçu le 8 novembre 1976)

---

### SUMMARY

*A new  $\sigma_c^*$  polar effect constants scale adapted to chromatography*

In order to predict retention data in gas-liquid chromatography, extension of the Taft scale of  $\sigma^*$  polar effect constants is essential and can be carried out by means of the equation  $\log t'_R = \rho^* \sigma^* + h(n_H - 3)$ . Using retention data of alcohols,  $\sigma^*$  of 42 substituents have been estimated, giving rise to a  $\sigma_c^*$  scale appropriated in the field of chromatography.

---

### INTRODUCTION

A partir de diverses séries de mesures chromatographiques nous avons montré dans notre précédent mémoire<sup>1</sup> que le comportement des composés d'une famille RZ peut être représenté de façon satisfaisante par une relation linéaire extrathermodynamique simplifiée. Dans cette relation

$$\log t'_{RRZ} = \rho^* \sigma^* + h(n_H - 3) \quad (1)$$

la donnée de rétention est fonction de l'effet polaire  $\sigma^*$  de Taft et du degré de substitution ( $n_H - 3$ ) du groupe alkyle R au niveau de son atome de jonction avec la fonction chimique Z.

Quelle que soit la famille RZ examinée, la prise en considération des données relatives à des groupements volumineux dans un lot ayant conduit par ailleurs à une corrélation satisfaisante affecte peu la qualité de celle-ci, sauf lorsque R = néopentyle. Cette remarque demeure valable aussi bien dans le cas de l'utilisation de l'équation simplifiée 1 que dans celui de l'équation générale 2:

$$\log t'_{RRZ} = \rho^* \sigma^* + \delta E_s + h(n_H - 3) \quad (2)$$

dont elle dérive. D'une manière générale le coefficient  $\delta$  traduisant la participation de  $E_s$  demeure négligeable.

A titre d'exemple nous avons regroupé dans le Tableau I les résultats obtenus

---

\* Personne à qui toute correspondance doit être adressée.

TABLEAU I

## COMPARAISON DES CORRÉLATIONS OBTENUES AVEC LES ÉQUATIONS 1 ET 2

Les chiffres en parenthèses correspondent aux résultats obtenus avec l'équation 1 simplifiée. a: R = Me, Et, nPr, nBu, iBu, sBu, nPent, iPent; phase, Apiezon L à 120°.

Série R	$\rho^*$	$\delta$	$h$	$r$	$\psi$	$p$
a	-22.245 (-22.282)	-0.023	1.970 (1.962)	0.999 (0.999)	0.03 (0.04)	8
a + iPr	-21.698 (-21.601)	+0.018	1.872 (1.871)	0.997 (0.997)	0.09 (0.08)	9
a + tBu	-23.427 (-23.461)	-0.022	2.172 (2.163)	0.983 (0.983)	(0.22) (0.21)	9
a + tPent	-22.797 (-22.792)	+0.057	2.038 (2.081)	0.990 (0.988)	0.17 (0.17)	9
a + néoPent	-19.867 (-14.560)	+0.371	1.498 (1.150)	0.922 (0.806)	0.48 (0.70)	9

à partir des corrélations des données de rétention d'une série d'alcools<sup>2</sup>. Les critères statistiques de fiabilité sont représentés par  $r$  (coefficient de corrélation) et  $\psi$  (test d'Exner<sup>3</sup>).

ÉTABLISSEMENT D'UNE ÉCHELLE D'EFFET POLAIRE  $\sigma_c^*$ 

Si les études classiques de réactivité ne nécessitent en général que la connaissance du lot de valeurs de constantes d'effet polaire  $\sigma^*$  déterminées par Taft, car au-delà d'une certaine taille l'effet du groupe alkyle sur cette réactivité est en général constant, il n'en est plus de même dans le domaine chromatographique où les données de rétention sont influencées sensiblement par le nombre d'atomes de carbone.

Aussi avons-nous entrepris d'étendre l'échelle précédente, pour l'adapter à son utilisation en chromatographie; nous symboliserons cette nouvelle échelle par  $\sigma_c^*$ . A cet effet, nous avons utilisé des données relatives à la rétention de 42 alcools sur 72 phases stationnaires à 120°. Comme nous l'avons vu, la relation linéaire extra-thermodynamique la plus précise est obtenue à partir du lot de base a du Tableau I. Grâce à la corrélation des données qui lui sont attachées, il est aisé de déterminer  $\rho^*$  et  $h$  et de calculer ensuite les nouveaux termes  $\sigma_c^*$  à l'aide de la relation 3:

$$\sigma_c^* = \frac{1}{\rho^*} [\log t'_R - h(n_H - 3)] \quad (3)$$

Notons qu'une approche similaire a permis à Karger *et al.*<sup>4</sup> et Elmehrik<sup>5</sup> de déterminer les constantes d'effet polaire de substituants accepteurs d'électrons en série aromatique.

Pour chacune des phases stationnaires le Tableau II regroupe les valeurs  $\rho^*$  et  $h$  obtenues par régression. Dans le cas de la phase diéthylène glycol succinate (DEGS) la corrélation est la moins bonne; les réserves que McReynolds<sup>2</sup> lui-même avait faites quant à la qualité des mesures obtenues avec cette phase sont ainsi confirmées.

Pour chacun des groupements alkyles nous avons calculé les 72 valeurs de la constante d'effet polaire  $\sigma_c^*$  et tracé les histogrammes des fréquences. Dans tous les

TABLEAU II

VARIATION DES COEFFICIENTS  $e^*$  ET  $h$  DE L'ÉQUATION I AVEC LA NATURE DES PHASES STATIONNAIRES

<i>Phase stationnaire</i>	$e^*$	$h$	$r$	$\psi$
Apiezon J	-22.397	1.974	0.999	0.04
Apiezon L	-22.282	1.962	0.999	0.03
Apiezon M	-22.481	1.977	0.999	0.03
Apiezon N	-22.318	1.963	0.999	0.02
Bis(éthoxy-2-éthyl)phthalate	-19.738	1.818	0.999	0.05
Carbowax 300	-15.827	1.531	0.993	0.14
Carbowax 400	-16.198	1.562	0.994	0.13
Carbowax 600	-16.869	1.618	0.995	0.11
Carbowax 1000	-16.874	1.619	0.996	0.1
Carbowax 1540	-16.944	1.624	0.996	0.1
Carbowax 4000	-17.159	1.647	0.997	0.09
Carbowax 6000	-17.167	1.647	0.997	0.09
Carbowax 20M	-17.116	1.645	0.997	0.08
Castorwax	-21.345	1.929	0.999	0.03
Dibutyltétrachlorophthalate	-22.696	2.039	0.999	0.04
Diéthylène glycol adipate	-16.113	1.523	0.996	0.1
Diéthylène glycol sébacate	-18.587	1.718	0.998	0.05
Diéthylène glycol succinate	-13.149	1.296	0.987	0.2
Diéthyl-2-hexyl adipate	-22.179	1.974	0.999	0.04
Diéthyl-2-hexyl sébacate	-22.246	1.979	0.999	0.04
Diisodécyl phthalate	-22.328	2.002	0.999	0.04
Dioctyl phthalate	-22.231	1.991	0.999	0.02
Dioctyl sebacate	-22.189	1.971	0.999	0.04
Dow Corning 550 fluid	-20.333	1.813	0.999	0.02
Dow Corning FS 1265 fluid	-16.83	1.507	0.999	0.02
Éthofat 60-25	-19.291	1.8	0.998	0.06
Éthylène glycol adipate	-15.813	1.485	0.994	0.12
Éthylène glycol sébacate	-19.068	1.739	0.998	0.06
Flexol 8 N 8	-21.443	1.949	0.999	0.03
Hallcomid M 18	-22.055	2.017	0.999	0.03
Hallcomid M 18 OL	-21.825	1.999	0.999	0.04
Hyprose SP 80	-15.561	1.505	0.99	0.17
Igéal CO 880	-18.105	1.718	0.998	0.07
Isooctyl décyl adipate	-22.321	1.985	0.999	0.03
Kroniflex THFP	-18.732	1.77	0.999	0.04
Néopentyl glycol adipate	-18.387	1.696	0.999	0.05
Néopentyl glycol adipate TD.	-19.36	1.771	0.999	0.03
Néopentyl glycol succinate	-17.447	1.622	0.998	0.06
Oronite NIW	-19.354	1.809	0.999	0.05
Pluronic F 68	-17.959	1.708	0.998	0.06
Pluronic F 77	-18.205	1.728	0.997	0.08
Pluronic F 88	-17.821	1.691	0.998	0.06
Pluronic L 42	-19.36	1.837	0.999	0.05
Pluronic L 44	-18.879	1.789	0.999	0.05
Pluronic L 61	-20.046	1.872	0.999	0.05
Pluronic L 63	-19.588	1.839	0.998	0.05
Pluronic L 72	-19.688	1.839	0.999	0.04
Pluronic L 81	-20.05	1.866	0.999	0.04
Pluronic P 46	-18.624	1.761	0.998	0.06

(Continué sur la p. 8)

TABLEAU II (Continué)

Phase stationnaire	$\rho^*$	$h$	$r$	$\psi$
Pluronic P 65	-19.014	1.79	0.998	0.07
Pluronic P 84	-19.248	1.793	0.998	0.06
Pluronic P 85	-19.004	1.785	0.998	0.06
Polyphényl éther (5 rings)	-21.506	1.921	0.998	0.05
Polyphényl éther (6 rings)	-21.477	1.917	0.998	0.07
Polytergent J 300	-19.764	1.836	0.998	0.06
Quadrol	-17.733	1.7	0.995	0.12
SE-30	-19.5	1.743	0.999	0.03
SE-30 polyester NPGA TD.	-20.128	1.792	0.999	0.03
SE-31	-19.024	1.701	0.999	0.04
SE-52	-19.862	1.767	0.999	0.01
Sucrose acétate isobutyrate	-19.185	1.747	0.999	0.03
Sucrose acetate octaacétate	-15.98	1.495	0.998	0.06
Tergitol NPX	-19.091	1.784	0.998	0.06
TMP tripelargonate	-21.882	1.953	0.999	0.03
Tricresyl phosphate	-20.772	1.902	0.999	0.04
Triethylene glycol succinate	-15.047	1.439	0.995	0.11
Triton X 305	-18.055	1.717	0.998	0.07
Ucon LB-1715	-20.493	1.903	0.999	0.03
Ucon 50-HB-2000	-19.627	1.836	0.998	0.05
Versilube F-50	-19.992	1.777	0.999	0.04
XF 1150	-15.903	1.504	0.998	0.07
Zonyl E 7	-16.779	1.496	0.996	0.1

cas, les courbes leptokurtiques obtenues présentent des coefficients de dispersion (rapport de l'écart type à la moyenne des valeurs) n'excédant pas 2/100. Dans la Fig. 1 nous donnons à titre d'exemple les distributions des valeurs des constantes d'effet polaire des groupements iPr, tBu, tPent et néoPent. Dans la majorité des cas les valeurs  $\sigma_c^*$  retenues sont celles qui correspondent au maximum des fréquences et à la moyenne des valeurs, sauf pour quelques groupements où l'analyse de la courbe de distribution nous a fait choisir une valeur s'écartant légèrement du maximum. C'est le cas notamment de celle du groupement néoPentyle pour lequel  $\sigma_c^* = -0.130$ , valeur qui diffère notablement de la valeur de l'échelle de Taft ( $\sigma^* = -0.165$ ).

Le Tableau III regroupe les valeurs des constantes d'effet polaire retenues pour chacun des 42 groupements alkyles, ainsi que leurs écarts types. Nous avons testé l'échelle  $\sigma_c^*$  avec un grand nombre de séries de données; à titre d'exemple, nous donnons les résultats des corrélations qui résument le comportement chromatographique d'une famille d'acétates sur différentes phases stationnaires (Tableau IV).

Afin d'évaluer la qualité de la préférence réalisable à partir de l'équation 3, nous avons établi le graphe de la Fig. 2 qui n'est qu'une autre représentation de la relation simplifiée 1. En ajoutant sur le même graphe les données de rétention en fonction des valeurs  $\sigma^*$  de Taft on observe, comme il fallait s'y attendre, une très bonne concordance des deux échelles  $\sigma^*$  et  $\sigma_c^*$  pour tous les groupements alkyles primaires. Pour les groupements alkyles secondaires et tertiaires on relève un léger écart entre les points correspondant à l'échelle  $\sigma_c^*$  et ceux de l'échelle  $\sigma^*$ . Néanmoins, l'appréciation des écarts entre les deux séries de points montre que ceux-ci sont faibles et inclus dans le domaine de précision des  $\sigma^*$  déterminés par Taft à partir des constantes de vitesse de réactions diverses.

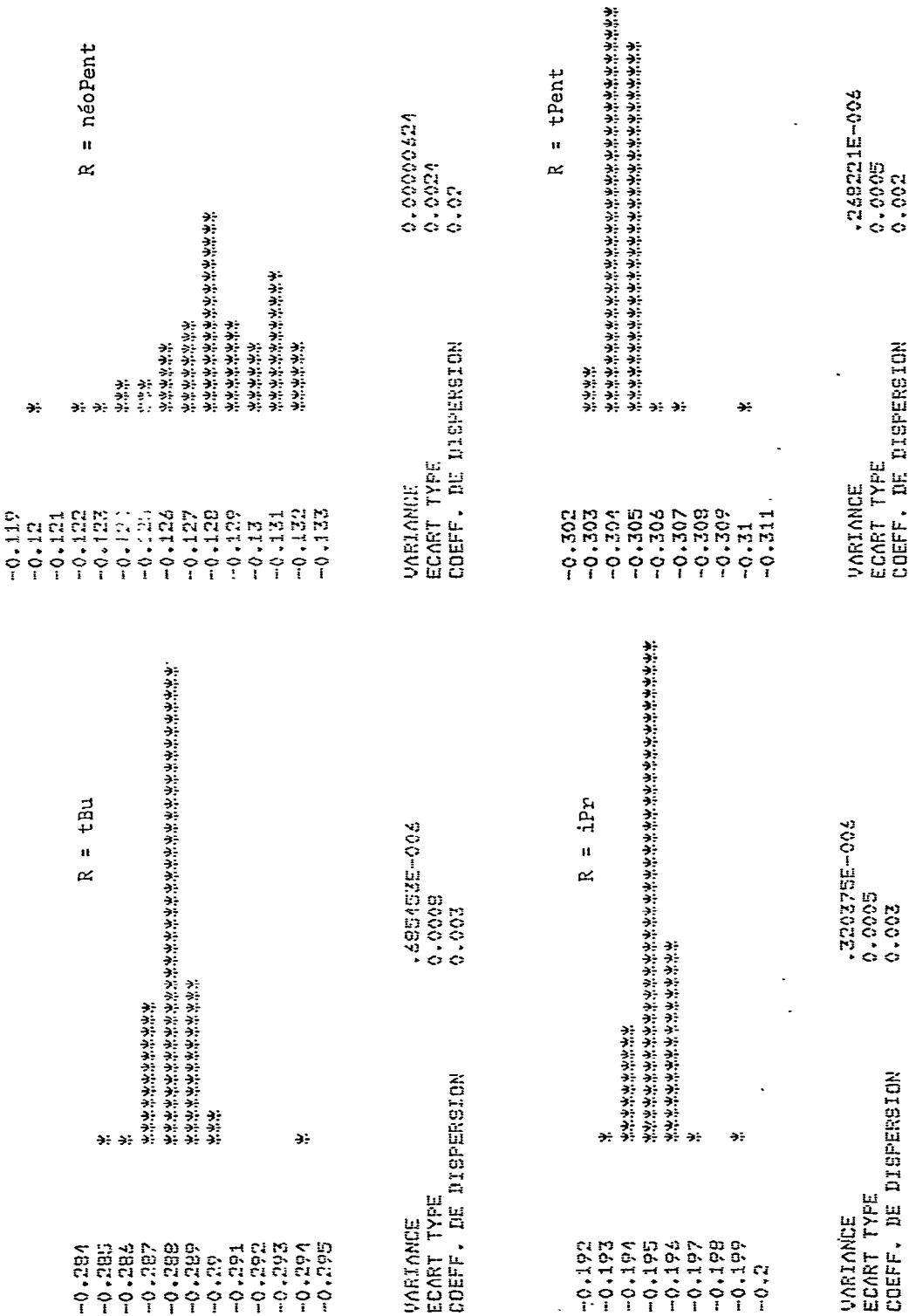


Fig. 1. Histogrammes des distributions statistiques.

TABLEAU III  
ÉCHELLE DES CONSTANTES D'EFFET POLAIRE  $\sigma_c^*$

Groupement R	$\sigma_c^*$	Écart type
Me	0	0
Et	-0.101	0.0007
nPr	-0.116	0.0006
iPr	-0.195	0.0005
nBu	-0.131	0.0005
iBu	-0.124	0.0009
sBu	-0.21	0.0003
tBu	-0.288	0.0008
nPent	-0.145	0.0007
iPent	-0.14	0.0003
sPent	-0.223	0.0006
Pent-3	-0.222	0.0008
Me-2 Bu-1	-0.14	0.0005
Me-2 Bu-2	-0.305	0.0005
Me-3 Bu-2	-0.22	0.0007
diMe-2,2 Pr-1	-0.13	0.0025
nHex	-0.159	0.0009
Hex-2	-0.237	0.0006
Hex-3	-0.235	0.001
Me-2 Pent-1	-0.153	0.0004
Me-3 Pent-1	-0.156	0.0007
Me-4 Pent-1	-0.155	0.0006
Me-2 Pent-2	-0.317	0.0002
Me-3 Pent-2	-0.235	0.0011
Me-4 Pent-2	-0.231	0.0007
Me-2 Pent-3	-0.231	0.0022
Me-3 Pent-3	-0.319	0.0008
Et-2 Bu-1	-0.154	0.0005
diMe-2,2 Bu-1	-0.147	0.0016
diMe-2,3 Bu-2	-0.317	0.0007
diMe-3,3 Bu-2	-0.226	0.0021
nHept	-0.173	0.0012
Hept-2	-0.251	0.0005
Hept-3	-0.249	0.0011
Hept-4	-0.248	0.0014
diMe-2,2 Pent-1	-0.159	0.0019
diMe-2,4 Pent-3	-0.238	0.0035
Et-3 Pent-3	-0.333	0.0015
nOct	-0.187	0.0016
Oct-2	-0.265	0.001
Et-2 Hex-1	-0.179	0.001
Et-2 Me-4 Pent-1	-0.173	0.0012

## CONCLUSION

En définitive, l'échelle que nous proposons élargit celle de Taft de façon satisfaisante sauf en ce qui concerne le groupe néoPentyle pour lequel seule la valeur  $\sigma_c^* = -0.130$  nous a donné satisfaction pour l'ensemble des familles de données à notre disposition<sup>2</sup>.

TABLEAU IV

APPLICATION DE L'ÉCHELLE  $\sigma_c^*$  AU CAS D'UNE SÉRIE DE 18 ACÉTATES

R = Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, sBu, tBu, nPent, iPent, sPent, Pent-3, Me-2 Bu-2, nHex, Me-4 Pent-2, Et-2 Bu-1, nHept, Et-2 Hex-1.

Phase stationnaire	$q^*$	$h$	$r$	$\psi$
Apiezon L	-20.513	1.797	0.999	0.04
SE-30	-18.084	1.576	0.999	0.03
Ucon LB 1715	-18.549	1.651	0.998	0.05
Carbowax 20M	-15.800	1.456	0.996	0.10
XF 1150	-14.913	1.364	0.998	0.07
DEGS	-13.072	1.241	0.993	0.12

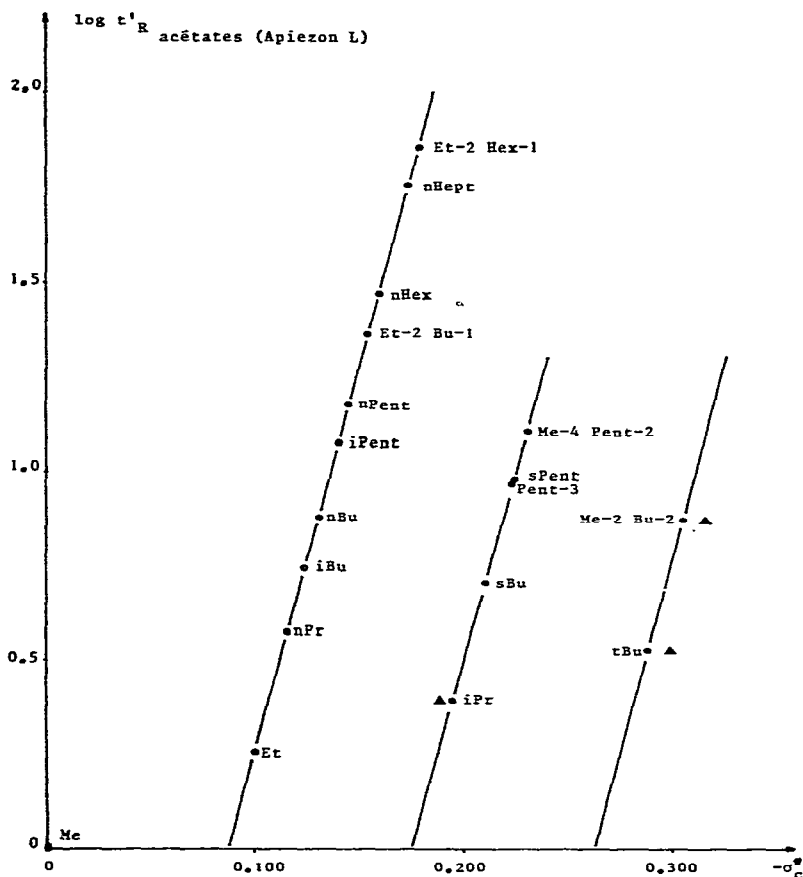


Fig. 2. Représentation graphique de l'équation 1 (acétates). ●, Échelle  $\sigma_c^*$ , ▲, échelle  $\sigma^*$ . Phase, Apiezon L.

## RÉSUMÉ

Pour l'étude de la prévision des données chromatographiques il est indispensable d'étendre l'échelle des constantes d'effet polaire de Taft; cela est possible en

utilisant l'équation  $\log t'_R = \rho^* \sigma_c^* + h(n_H - 3)$ . Grâce aux données de rétention d'une famille d'alcools sur un ensemble de 72 phases stationnaires, les auteurs évaluent 42 constantes d'effet polaire de substituants  $R$ , établissant ainsi une échelle  $\sigma_c^*$  adaptée au domaine chromatographique.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Fellous, R. Luft et J.-P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 133 (1976) 7.
- 2 W. O. McReynolds, *Gas Chromatographic Retention Data*, Preston Technical Abstracts, Evanston, Ill., 1966.
- 3 O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 3222.
- 4 B. L. Karger, Yu. I. Elmehrik et R. L. Stern, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1227.
- 5 Yu. I. Elmehrik, *Ph.D. Thesis*, Northeastern University, Boston, Mass., 1968; *Diss. Abstr. Int. B*, 31 (1970) 552.