

CHROM. 10,165

## APPLICATION D'UNE ÉQUATION DE TYPE TAFT AUX DONNÉES DE RÉTENTION

### ADDITIVITÉ DES EFFETS DE SUBSTITUANTS

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

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

(Reçu le 28 mars 1977)

---

#### SUMMARY

*Application of a Taft-type equation to retention data. Additivity of substituent effects*

The previously established linear extrathermodynamic relationship

$$\text{retention data} = \rho^* \sum_i \sigma_{cR_i}^* + h(\sum_i n_{HR_i} - 3i)$$

can be applied to a chemical population the common functional group of which is characterized by an axis of symmetry. In all other cases it is possible to differentiate the particular contribution of each alkyl group  $R_i$ ; consequently their effects must then be considered separately.

---

#### INTRODUCTION

Dans le phénomène chromatographique les grandeurs de rétention sont constituées entre autres par un apport dû à la fonction chimique et par celui de chacun des autres atomes de carbone de la molécule, sans que l'on assiste à un nivellement à partir d'un certain nombre d'atomes de carbone.

Ces grandeurs de rétention peuvent être liées aux effets polaires et structuraux des substituants par l'intermédiaire de relations linéaires extrathermodynamiques. Il est donc intéressant de disposer d'une échelle de constantes d'effet polaire des substituants aussi étendue que possible. C'est dans ce contexte que nous avons établi<sup>1</sup> une nouvelle échelle  $\sigma_c^*$ , applicable aux données chromatographiques et qui présente des caractéristiques simples d'additivité<sup>2</sup>.

Dans nos précédents mémoires nous avons abordé le comportement de séries de substances RZ où la fonction chimique Z ne porte qu'un seul groupe alkyle R

---

\* Personne à laquelle toute correspondance doit être adressée.

variable. Dans le présent travail nous examinons le comportement de composés possédant deux groupes alkyles R et R' variables.

Compte tenu de l'hypothèse de l'additivité des effets de substituants<sup>3</sup>, le comportement chromatographique est appréhendé grâce à l'expression:

$$\text{grandeur de rétention} = \varrho^* (\sigma_{CR}^* + \sigma_{CR'}^*) + h(n_{HR} + n_{HR'} - 6) \quad (1)$$

où  $\sigma_{CR}^*$ ,  $\sigma_{CR'}^*$  sont les constantes d'effet polaire des groupements alkyles R et R';  $n_{HR}$ ,  $n_{HR'}$ , le nombre d'atomes d'hydrogène des deux carbones de R et R' portés par la fonction chimique (carbones  $\alpha$ );  $\varrho^*$  et  $h$  des facteurs traduisant la sensibilité du phénomène chromatographique à l'effet polaire et au nombre de ramifications des substituants au niveau de leur carbone  $\alpha$ .

## RÉSULTATS

Dans un premier temps nous abordons le comportement de familles R-Z-R' dont la fonction chimique Z est caractérisée par le groupe de symétrie  $C_{2V}$ . Du fait de l'existence d'un axe de symétrie, les substituants R et R' deviennent indiscernables et il est licite d'envisager l'additivité des effets des substituants d'une manière telle que la reflète l'expression 1, c'est à dire en admettant que la sensibilité à l'effet polaire et à l'effet de ramification soit la même pour les deux substituants.

Les Tableaux I-III regroupent les résultats obtenus à partir du traitement des données de rétention de familles d'éthers, d'acétals et de cétones<sup>4</sup>, sur six phases stationnaires recouvrant une gamme de polarité assez large. Nous avons fait appel indifféremment aux logarithmes des temps de rétention réduits relatifs, aux indices de rétention ou aux logarithmes des volumes de rétention. En effet, ces trois grandeurs sont interdépendantes et se déduisent l'une de l'autre à partir de relations linéaires simples. Dans chacun des cas analysés, l'examen des critères statistiques de fiabilité:  $r$  coefficient de corrélation et  $\psi$  test d'Exner<sup>5</sup>, montre que la qualité des relations obtenues pour les phases apolaires est très satisfaisante, elle reste acceptable pour les phases polaires.

Dans un deuxième temps nous avons abordé un cas plus général où, mis à part le plan contenant le groupe fonctionnel, les composés R-Z-R' ne présentent pas

TABLEAU I

### VÉRIFICATION DE L'ADDITIVITÉ DES EFFETS DE SUBSTITUANTS

Familles: éthers R-O-R'. Grandeur de rétention à 120°: logarithme des temps de rétention réduits relatifs.

R(R'): Me (Me, nPr, nBu, iBu, tBu); Et (Et, nBu, tBu); nPr (nPr, iPr); iPr (iPr, tBu); nBu (nBu); nPent (nPent); iPent (iPent); nHex (nHex).  $p$ : nombre de points entrant dans la corrélation.

Phase stationnaire	$\varrho^*$	$h$	$r$	$\psi$	$p$
Apiezon L	-19.069	1.651	0.996	0.09	14
SE-30	-16.671	1.435	0.995	0.10	14
Ucon LB 1715	-17.066	1.489	0.994	0.11	16
Carbowax 20M	-14.551	1.297	0.991	0.14	16
XF-1150	-12.817	1.145	0.989	0.16	14
DEGS	-11.489	1.031	0.975	0.23	16

TABLEAU II

## VÉRIFICATION DE L'ADDITIVITÉ DES EFFETS DES SUBSTITUANTS

Famille: formal  $H_2C \begin{cases} OR \\ OR' \end{cases}$ . Grandeur de rétention à 120°: indices de rétention.

R(R'): Me (Me, Et, iPr); Et (Et, nPr, iPr, sBu); nPr (nPr, sBu); iPr (iPr); nBu (nBu); iBu (iBu); sBu (sBu).

Phase stationnaire	$g^*$	$h$	$I_0$	$r$	$\psi$	$p$
Apiezon L	-6170	531	465	0.997	0.08	13
SE-30	-6177	532	502	0.996	0.09	13
Ucon LB 1715	-5972	519	578	0.996	0.09	13
Carbowax 20M	-5571	492	727	0.989	0.15	13
XF-1150	-5752	508	744	0.986	0.17	13
DEGS	-5268	481	961	0.938	0.39	12

TABLEAU III

## VÉRIFICATION DE L'ADDITIVITÉ DES EFFETS DE SUBSTITUANTS

Famille: cétones R-CO-R'. Grandeur de rétention à 120°: logarithme des volumes de rétention. R(R'): Me (Me, Et, nPr, iPr, nBu, iBu, sBu, tBu, nPent, néoPent, nHex, nHept); Et (Et, nPr, NBu); nPr (nPr); iPr (iPr); nBu (nBu)

Phase stationnaire	$g^*$	$h$	$\log V_{G_0}$	$r$	$\psi$	$P$
Apiezon L	-19.878	1.698	0.714	0.994	0.11	18
SE-30	-17.407	1.491	0.787	0.994	0.11	18
Ucon LB 1715	-17.837	1.552	0.937	0.994	0.14	18
Carbowax 20M	-15.095	1.348	1.059	0.982	0.20	18
XF-1150	-14.012	1.248	1.138	0.983	0.19	18
DEGS	-12.455	1.138	0.970	0.962	0.29	18

d'élément de symétrie. Nous avons retenu dans ce but les indices de rétention d'une famille de 76 esters<sup>6</sup>. En utilisant l'équation 1 le comportement de cette large population est exprimé par

$$I_{xSE-30} = -6335 (\sigma_{CR}^* + \sigma_{CR'}^*) + 556 (n_{HR} + n_{HR'} - 6) + 533 \quad (r = 0.996, \psi = 0.09)$$

illustrée par la Fig. 1. Dans ce diagramme les données de rétention sont portées en fonction de la somme des effets polaires des substituants. On relève six ensembles de points, correspondant à la somme des degrés de ramification des carbones  $\alpha$  de R et R'.

Si notre présentation est satisfaisante, tant par la qualité de la relation obtenue, que par celle du diagramme représentatif, elle ne constitue néanmoins qu'une première approximation. En effet, en admettant que le phénomène chromatographique présente une même sensibilité aux effets polaire et structuraux de R et de R', il n'est pas possible d'expliquer pourquoi on observe des écarts entre les temps de rétention de deux esters RCOOR' et R'COOR; par exemple

$$\begin{aligned} nPrCOOMe \quad I = 715 \quad \text{et} \quad MeCOOnPr \quad I = 707, \\ \text{ou bien} \quad sBuCOOMe \quad I = 767 \quad \text{et} \quad MeCOOsBu \quad I = 746, \text{ etc.} \end{aligned}$$

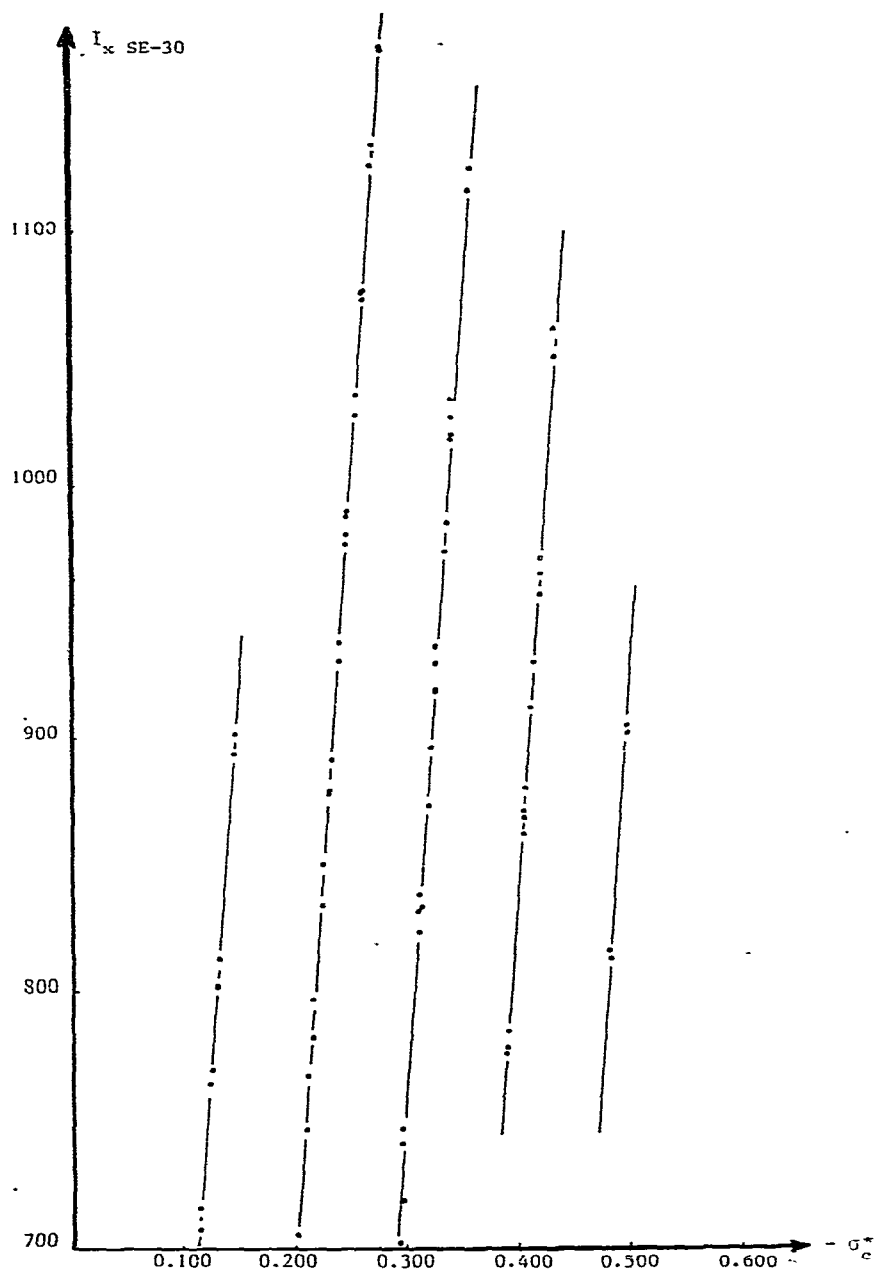


Fig. 1. Représentation graphique de la relation 1 appliquée à une série d'esters.

C'est pourquoi il nous a paru plus logique d'admettre, pour chacun des substituants R fixés sur des groupes fonctionnels dépourvus d'axe de symétrie, des apports différents aux temps de rétention. La relation 1 est alors modifiée légèrement:

$$\text{grandeur de rétention} = \varrho_1^* \sigma_{cR_1}^* + \varrho_2^* \sigma_{cR_2}^* + h_1(n_{HR_1} - 3) + h_2(n_{HR_2} - 3) \quad (2)$$

Ainsi, avec la famille d'esters dont nous avons examiné les données sur une phase SE-30<sup>6</sup>, l'expression 2 devient:

$$I_{x_{\text{RCOORD}}} = -6289 \sigma_{cR}^* - 6381 \sigma_{cR'}^* + 549(n_{HR} - 3) + 563(n_{HR'} - 3) \pm 533$$

( $r = 0.997$ ,  $\psi = 0.08$ )

Il est loisible d'envisager l'extension de la relation d'additivité des effets de substituants au cas où le nombre de ceux-ci serait supérieur à deux. Si les observations que nous avons faites dans le présent travail se vérifiaient alors, cela permettrait de représenter le lien entre une grandeur de rétention et les facteurs de Taft par la relation très générale

$$\text{grandeur de rétention} = \rho^* \sum_i \sigma_{cR_i}^* + h (\sum_i n_{HR_i} - 3i)$$

où  $i$  exprime le nombre de substituants.

#### RÉSUMÉ

L'équation de type Taft établie précédemment peut être mise sous la forme générale

$$\text{grandeur de rétention} = \rho^* \sum_i \sigma_{cR_i}^* + h (\sum_i n_{HR_i} - 3i)$$

lorsque le groupement fonctionnel d'une famille de composés porte plusieurs groupes alkyle et est simultanément caractérisé par un axe de symétrie. En l'absence de cet élément de symétrie, il convient de traiter séparément les différents effets des substituants car leur participation au phénomène global peut être différenciée.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Fellous, R. Luft et J.-P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 136 (1977) 5.
- 2 R. Fellous, R. Luft et J.-P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 140 (1977) 137.
- 3 P. van Brandt, *Acad. Roy. Belg., Cl. Sci., Mem., Collect. 8<sup>o</sup>*, 40, No. 5 (1972).
- 4 W. O. McReynolds, *Gas chromatographic Retention Data*, Preston Technical Abstracts. Co., Evanston, Ill., 1966.
- 5 O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 3222.
- 6 M. Chastrette, M. Heintz, A. Druille et D. Lefort, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1852.