

CHROM. 11,051

## VARIATION DU FACTEUR $\rho^*$ AVEC LA NATURE DES PHASES STATIONNAIRES

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 7 mars 1978)

---

### SUMMARY

#### *Variation of $\rho^*$ factor with stationary phase characteristics*

The  $\rho^*$  value, determined by means of the relation

$$\log t'_R = \rho^* \sum_i \sigma_{c_{R_i}}^* + h \left( \sum_i n_{H_{R_i}} - 3i \right)$$

is a measure of the sensibility of the retention phenomena to the polar effect of the substituents. The study of gas-liquid chromatographic retention data of six classes of chemicals on 72 stationary phases shows that  $\rho^*$  can be used for a stationary phase classification.

---

### INTRODUCTION

Le comportement chromatographique des familles de composés aliphatiques peut être exprimé grâce à une relation linéaire extrathermodynamique qui fait intervenir les constantes d'effet polaire et de ramification des groupes alkyles  $R_i$ :

$$\log t'_R = \rho^* \sum_i \sigma_{c_{R_i}}^* + h \left( \sum_i n_{H_{R_i}} - 3i \right)$$

Dans le présent travail nous nous intéressons à la signification du facteur de sensibilité à l'effet polaire  $\rho^*$  et à sa variation.

A l'aide des données relatives à la rétention d'une série d'alcools<sup>1</sup>, nous avons vérifié<sup>2</sup> la validité de l'équation ci-dessus pour 72 phases stationnaires. Ces résultats, combinés à ceux d'une étude antérieure<sup>3</sup>, montrent que le facteur  $\rho^*$  varie de façon significative tant avec le solvant que le soluté, ce qui fait apparaître clairement sa nature composite.

Dans cet ordre d'idées, il faut se rappeler qu'il n'existe pas de lien simple entre  $\rho^*$  et le degré de l'interaction soluté-solvant, car le phénomène de rétention résulte d'un ensemble de plusieurs types d'interaction, l'un ou l'autre dominant selon le cas et sans règle préétablie.

---

\* Personne à laquelle toute correspondance doit être adressée.

Que l'on étudie le comportement d'une seule famille de composés chimiques vis à vis d'une série de phases stationnaires, ou celui d'une série de familles chimiques vis à vis d'une seule phase stationnaire, les valeurs de  $\rho^*$  traduisent toujours la sensibilité de la rétention chromatographique à l'effet polaire des substituants alkyles.

En outre, la valeur de  $\rho^*$  dépend aussi de la nature chimique du soluté et du solvant. C'est pourquoi  $\rho^*$  peut servir aussi bien à l'établissement du classement des phases stationnaires à partir d'une famille chimique donnée qu'à celui des familles de solutés à partir d'une phase stationnaire donnée.

## RÉSULTATS

Reprenant les valeurs de McReynolds<sup>1</sup>, nous avons déterminé les valeurs de  $\rho^*$  à partir des données concernant la rétention de familles d'alcools, d'aldéhydes, d'esters, de cétones, d'éthers et d alcanes à 120° sur 72 phases stationnaires. Pour l'ensemble de ces populations nous avons regroupé les résultats dans le Tableau I qui montre clairement que, pour une phase stationnaire donnée, la valeur de  $\rho^*$  peut varier avec la nature de la fonction chimique. Plus  $|\rho^*|$  est élevé, plus la sensibilité à l'effet polaire des substituants est grande. Par ailleurs, à partir des données relatives à une famille chimique sélectionnée, on peut procéder à un classement des phases stationnaires en fonction de la valeur croissante de  $|\rho^*|$ . C'est ce que nous avons fait à titre d'exemple dans la Fig. 1, où nous comparons entre eux les classements obtenus à partir de trois familles chimiques. Toutes les interversions qui peuvent apparaître lors d'une comparaison des classements ne sont pas nécessairement significatives; certaines peuvent être liées simplement à l'incertitude attachée à la valeur de  $\rho^*$ , pour laquelle nous avons calculé un écart type moyen de 0.4.

TABLEAU I  
VARIATION DES VALEURS DE  $\rho^*$

Phases stationnaires	Alcools	Aldéhydes	Esters	Cétones	Éthers	Alcanes
Apiezon J.	-22.4	-22.4	-19.9	-19.8	-19	-20.7
Apiezon L	-22.3	-22.3	-19.9	-19.9	-19.1	-21
Apiezon M	-22.5	-22.4	-20.1	-20	-19.1	-20.8
Apiezon N	-22.3	-22.2	-19.9	-19.9	-19.1	-21
Bis(éthoxy-2 éthyl) phtalate	-19.7	-19.5	-17.7	-17.5	-16.5	-18.7
Carbowax 300	-15.8	-15.4	-13.9	-13.8	-13.3	-16
Carbowax 400	-16.2	-15.8	-14.2	-14.1	-13.6	-16.1
Carbowax 600	-16.9	-16.3	-14.5	-14.3	-14.1	-16.7
Carbowax 1000	-16.9	-16.5	-14.6	-14.3	-14.2	-16.8
Carbowax 1540	-16.9	-16.5	-14.7	-14.7	-14.1	-16.7
Carbowax 4000	-17.2	-17.3	-15.2	-15.2	-14.4	-17.3
Carbowax 6000	-17.1	-17.4	-15.4	-15.4	-14.5	-17.1
Carbowax 20 M	-17.1	-17	-15.3	-15.1	-14.6	-16.7
Castorwax	-21.3	-21.3	-18.8	-18.6	-17.3	-20.4
Dibutyl tétrachloro phtalate	-22.7	-22.1	-20	-19.8	-18.8	-21.1
Diéthylène glycol adipate	-16.1	-16.6	-14.8	-14.4	-13.7	-16.1
Diéthylène glycol sébacate	-18.6	-18.8	-16.5	-16.7	-15.6	-17.9
Diéthylène glycol succinate	-13.1	-14.5	-11.9	-12.5	-11.5	-14.4
Diéthyl-2 hexyl adipate	-22.2	-21.7	-19.6	-19.6	-19	-20.9

TABLEAU I (continué)

<i>Phases stationnaires</i>	<i>Alcools</i>	<i>Aldéhydes</i>	<i>Esters</i>	<i>Cétones</i>	<i>Éthers</i>	<i>Alcanes</i>
Diéthyl-2 hexyl sébaçate	-22.2	-21.6	-19.6	-19.7	-18.9	-21
Diisodécyl phthalate	-22.3	-22	-19.8	-19.5	-18.6	-20.5
Diocetyl phthalate	-22.2	-22	-19.7	-19.5	-18.6	-20.4
Diocetyl sébaçate	-22.2	-21.7	-19.6	-19.6	-19	-21.1
Dow Corning 550 Fluid	-20.3	-20.2	-18.3	-18	-17.4	-19.2
Dow Corning FS 1265 Fluid	-16.8	-16.5	-15.4	-14.4	-14	-15.1
Éthofat 60-25	-19.3	-18.7	-16.9	-16.9	-16.5	-19
Éthylène glycol adipate	-15.8	-17.3	-15.3	-14.9	-14.7	-15.9
Éthylène glycol sébaçate	-19.1	-19.5	-17.3	-17.1	-16.6	-18.2
Flexol 8 N 8	-21.4	-21.4	-19.3	-19.1	-18.1	-20
Hallcomid M 18	-22.1	-21.9	-19.9	-19.6	-18.9	-21.1
Hallcomid M 18 OL	-21.8	-21.5	-19.7	-19.4	-18.3	-21.6
Hyprose SP 80	-15.6	-15.6	-13.9	-13.5	-12.7	-15.1
Igéal CO 880	-18.1	-17.7	-15.9	-15.9	-15.4	-18
Isoocetyl décyl adipate	-22.3	-21.6	-19.6	-19.5	-18.9	-20.5
Kroniflex THFP	-18.7	-18.6	-16.7	-16.4	-15.8	-17.8
Néopentyl glycol adipate	-18.4	-18.3	-16.5	-16.3	-15.5	-17.4
Néopentyl glycol adipate terminated	-19.4	-19	-17.2	-16.9	-16	-18.2
Néopentyl glycol succinate	-17.4	-17.4	-15.5	-15.5	-14.4	-16.7
Oronite NIW	-19.4	-19.9	-17.6	-17.2	-16.6	-18.5
Pluronic L 42	-19.4	-19.6	-17.5	-17.4	-16.6	-19.1
Pluronic L 44	-18.9	-19.2	-17	-17.2	-16.3	-18.5
Pluronic P 46	-18.6	-18.9	-16.7	-16.7	-15.9	-18.1
Pluronic L 61	-20	-19.7	-18.1	-17.9	-17	-18.9
Pluronic L 63	-19.6	-19.2	-17.5	-17.5	-16.6	-18.8
Pluronic P 65	-19	-18.8	-17	-17	-16.3	-18.6
Pluronic F 68	-18	-17.6	-15.8	-16	-15.5	-17.8
Pluronic L 72	-19.7	-19.8	-17.6	-17.6	-16.9	-19
Pluronic F 77	-18.2	-18.3	-16.5	-16.5	-15.6	-17.9
Pluronic L 81	-20.1	-19.6	-17.6	-17.8	-17.4	-19.5
Pluronic P 84	-19.2	-18.8	-16.8	-17	-16.5	-18.6
Pluronic P 85	-19	-18.7	-16.8	-17	-16.5	-18.6
Pluronic F 88	-17.8	-17.6	-15.7	-15.9	-15.5	-17.7
Polyphényléther 5 Rings	-21.5	-21.5	-18.7	-18.5	-17.4	-19.4
Polyphényléther 6 Rings	-21.5	-21.4	-18.4	-18.2	-17.1	-19.5
Polytergent J 300	-19.8	-19.2	-17.5	-17.5	-17.1	-19.7
Quadrol	-17.7	-17.7	-15.8	-15.6	-15	-16.8
SE-30	-19.5	-19.4	-17.5	-17.4	-16.7	-18.3
SE-30 polyester NPGA terminated	-20.1	-19.4	-17.6	-17.5	-16.9	-17.8
SE-31	-19	-19.3	-17.4	-17.3	-16.7	-18.1
SE-52	-19.9	-19.8	-17.8	-17.7	-17	-18.5
Sucrose acétate isobutyrate	-19.2	-19.1	-17.1	-16.6	-16.1	-17.8
Sucrose octaacétate	-16	-15.9	-14.3	-13.9	-13.1	-15.3
Tergitol NPX	-19.1	-19	-17.3	-16.9	-16.4	-18.4
TMP Tripéargonate	-21.9	-21.6	-19.6	-19.1	-18.5	-20.3
Tricrésyl phosphate	-20.8	-20.5	-18.6	-18.2	-17.4	-19.5
Triéthylène glycol succinate	-15	-15.1	-13.3	-13.3	-12.6	-15.4
Triton X-305	-18.1	-18	-16.3	-15.9	-15.6	-17.7
Ucon LB-1715	-20.5	-20.3	-18	-17.8	-17.1	-19.2
Ucon 50-HB-2000	-19.6	-18.9	-16.9	-16.8	-16.5	-18.3
Versilube F-50	-20	-20	-18.1	-18.1	-17.1	-18.7
XF-1150	-15.9	-16.2	-14.4	-14	-12.8	-14.5
Zonyl E 7	-16.8	-16.6	-15.1	-14.4	-13.2	-16

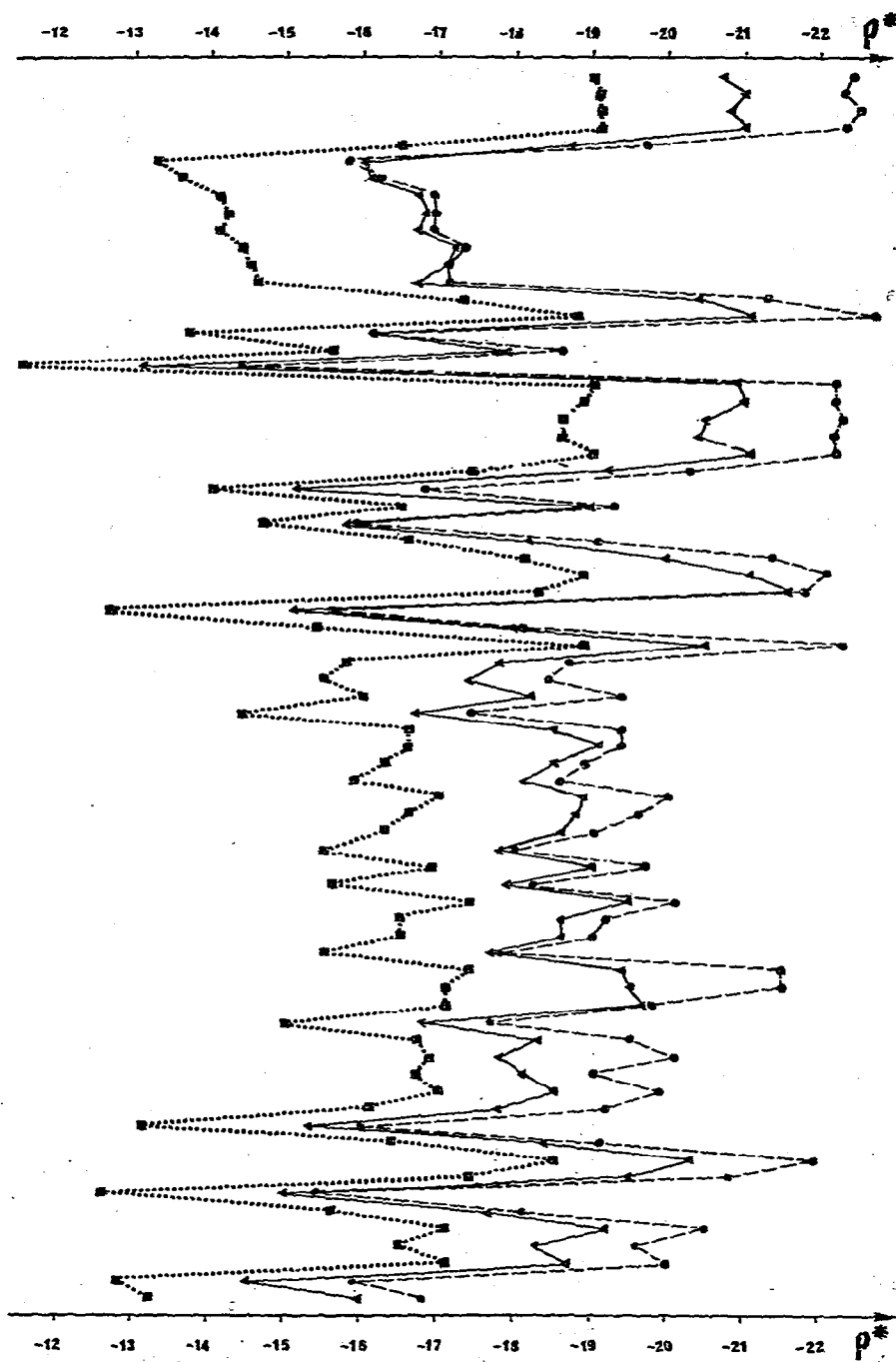


Fig. 1. Variation des valeurs de  $\rho^*$ . ●, Cas des alcools; ▲, cas des alcanes; ■, cas des éthers.

L'examen du tableau et de la Fig. 1 appelle un certain nombre de remarques au sujet de l'évolution des valeurs de  $\rho^*$  en fonction de la nature des familles des phases stationnaires (des indications techniques relatives aux phases sont données en annexe).

#### *Analyse du comportement des phases stationnaires*

**Carbures.** Les données du tableau indiquent un comportement très homogène des six populations examinées vis à vis de tout le groupe des phases Apiezon. Nos observations complètent celles de Castello<sup>4</sup>.

**Polyéthers.** La sensibilité à l'effet polaire augmente (1) avec le degré de polymérisation croissant des glycols (cf. phases Carbowax), (2) avec la disparition des OH terminaux par étherification ou estérification (les phases Ucon 50-HB-2000, Ucon LB-1715, Tergitol NPX, Triton X 305, Éthofat 60-25, Igépal CO 880, Polyphényléther 5 et 6 Rings présentent toutes une sensibilité à l'effet polaire supérieure à celle des phases Carbowax), et (3) avec l'insertion de chaînons oxypropylènes dans le polyéthylène glycol (comparaison des phases Pluronic et Carbowax).

**Esters.** Dans le cas des esters d'alkyle, il est aisé de vérifier que la nature du groupe estérifiant n'exerce pas d'influence sensible sur la valeur de  $|\rho^*|$ . On le constate par exemple en examinant les données obtenues à partir des alcanes: diisodécyl phtalate,  $-20.5$ ; dioctyl phtalate,  $-20.4$ ; diÉt-2 hexyl adipate,  $-20.9$ ; isooctyl décyl adipate,  $-20.5$ ; diÉt-2 hexyl sebaçate,  $-21.1$ ; dioctyl sebaçate,  $-21.1$ .

Une comparaison entre les succinates, les adipates et les sebaçates porteurs d'un même groupement estérifiant indique par contre une élévation importante de  $|\rho^*|$  sous l'effet du nombre croissant de méthylènes du diacide: diéthylène glycol succinate,  $-14.4$ ; diéthylène glycol adipate,  $-16.1$ ; diéthylène glycol sebaçate,  $-17.9$ ; éthylène glycol adipate,  $-15.9$ ; éthylène glycol sebaçate,  $-18.2$ .

Dans le cas des esters du "néopentyl glycol"  $\text{HO-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ , nous observons une élévation nette de la valeur de  $|\rho^*|$  provoquée par la présence d'un carbone gem-diméthylé: éthylène glycol adipate,  $-15.9$ ; néopentyl glycol adipate,  $-17.4$ .

**Silicones.** La nature du substituant de la phase stationnaire exerce une influence notable sur la valeur du facteur de sensibilité aux effets polaires. Ainsi,  $|\rho^*|$  diminue fortement lorsqu'on passe d'un substituant aryle ou alkyle à un autre se terminant par  $-\text{CN}$  (phase XF 1150) ou  $\text{CF}_3$  (phase Dow Corning FS 1265 Fluid). Avec la population des alcanes nous observons par exemple Dow Corning 550 Fluid,  $-19.2$ ; Versilube F-50,  $-18.7$ ; SE-30,  $-18.3$ ; XF-1150,  $-15.9$ ; Dow Corning FS 1265 Fluid,  $-15.1$ .

#### CONCLUSIONS

On sait que les grandeurs de rétention sont proportionnelles à la variation de l'enthalpie libre qui se manifeste lors du passage d'une molécule de soluté de la phase mobile à la phase stationnaire<sup>5</sup>. On peut en déduire<sup>6-8</sup> que le facteur  $\rho^*$  représente bien la sensibilité du soluté à l'effet d'interaction exercée par le solvant et constitue par conséquent un outil acceptable pour la classification des phases stationnaires par rapport à une famille de substances donnée. Comme les interactions soluté-solvant sont elles-mêmes liées à la nature de la fonction chimique de chacun des partenaires,

il est logique d'observer, pour une phase stationnaire donnée, des variations de  $\rho^*$  avec la nature de la fonction chimique du soluté.

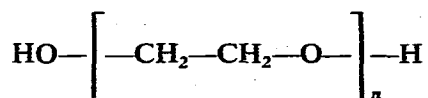
## ANNEXE

### INDICATIONS TECHNIQUES RELATIVES AUX PHASES STATIONNAIRES

Dans ce contexte, seules les phases portant des noms commerciaux sont abordées.

*Apiezon*: ce sont des huiles, des graisses ou des cires obtenues par distillation moléculaire d'huiles lubrifiantes. Les Apiezon A, B, C, J, K sont des huiles, H, L, M, N, T des graisses et Q, W des cires.

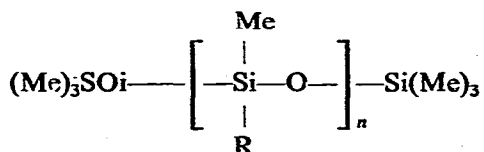
*Carbowax*: elles correspondent toutes à la formule générale



et entrent par conséquent dans la famille des "polyéthylèneglycols" (ou PEG). Le poids moléculaire moyen de la substance est indiqué par un chiffre placé après Carbowax.

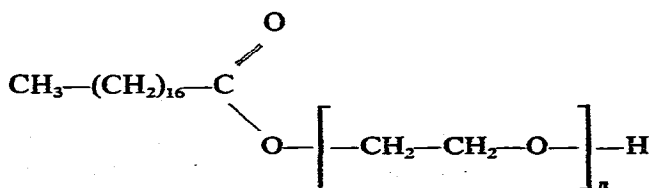
*Castorwax*: produit d'hydrogénation de l'acide ricinoléique.

*Dow Corning*: c'est une huile silicone de structure générale



Les différents types de ces phases se distinguent entre-eux au niveau du groupe R. Celui-ci correspond toujours à R = méthyle pour une certaine fraction des enchaînements et varie pour l'autre fraction. Ainsi, Dow Corning 550 Fluid contient 25% de R = phényle et FS 1265 Fluid 25% de R = trifluoropropyle.

*Éthofat 60-25*: c'est un ester monostéarate de polyéthylène glycol



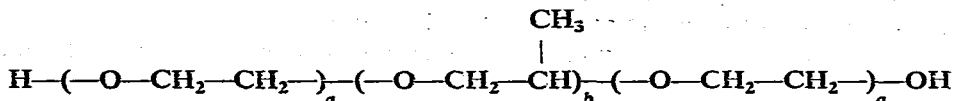
avec  $n$  moyen voisin de 16.

*Flexol 8N8*: 2-2'-(2'-éthylhexanamido)-diéthyl di-2-éthylhexanoate.

*Hallcomid M18*: N,N-diméthylstéaramide.

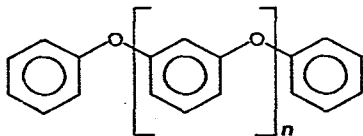
*Hallcomid M18 OL*: N,N-diméthyloléylamide.

- Hyprose SP 80*: octakis (hydroxy-2 propyl)saccharose.
- Igépal CO 880*: nonyl phénoxy-polyoxyéthylène éthanol.
- Kroniflex THFP*: tris(tétrahydrofurfuryl)phosphate.
- Oronite NIW*:  $C_{14}H_{29}-\Phi-O(CH_2-CH_2\Phi)_{13}-H$
- Pluronic*: ces phases correspondent à des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur du polypropylène glycol. Elles ont pour formule générale



Leur désignation comporte une lettre caractérisant l'état physique à température ambiante, F (écaille), L (liquide), P (pâteux), suivie par un groupe de deux ou trois chiffres dont le dernier, multiplié par 10, exprime le pourcentage d'oxyde d'éthylène et le ou les deux premiers, multiplié par 300, la masse moléculaire moyenne du polypropylène de base.

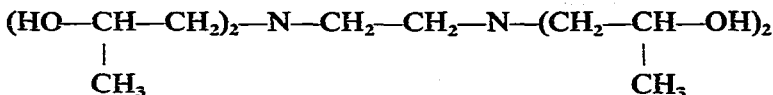
*Polyphényl'éther*: ce sont des poly-*m*-phényl'éther (PMPE)



avec  $n = 3$  pour la désignation 5 rings et  
 $n = 4$  pour la désignation 6 rings.

*Polytergent J 300*: éther aliphatique de polyéthoxyéthyle.

*Quadrol*: N,N,N',N'-tétrakis(hydroxy-2 propyl)éthylène diamine



*SAIB*: acétate et isobutyrate de saccharose (sucrose acétate isobutyrate).

*SE-30*: c'est une huile silicone pour laquelle R = méthyle à 100%.

*SE-31*: 1% de R = vinyle.

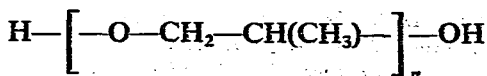
*SE-52*: 5% de R = phényle.

*Tergitol NPX*: nonyl phényl éther de polyéthylène glycol.

*TMP Tripélargonate*: triméthylol tripélargonate.

*Triton X-305*: octyl phényl éther du polyéthylène glycol.

*Ucon*: toutes les phases Ucon sont formées à partir de "polypropylène glycol"



que l'on polycondense soit avec de l'oxyde de propylène (symbolisé par L) soit avec de l'oxyde d'éthylène (symbolisé par H). Lorsque les groupes terminaux sont eux-mêmes éthérifiés, cela est indiqué par une seconde lettre (par exemple B pour butoxy). Les chiffres qui suivent le groupe de lettres traduisent la viscosité déterminée selon la méthode standard U.S.; si la lettre X suit ces chiffres, cela indique la présence d'un stabilisateur. Enfin, lorsqu'un chiffre précède le groupe de lettres, il exprime le pourcentage de "polyéthylène glycol" présent dans la substance; si ce chiffre est égal ou supérieur à 50, la phase stationnaire est hydrosoluble.

*Versilube F-50*: c'est une huile silicone pour laquelle R = parachlorophényle.

*XF-1150*: huile silicone avec 50% de R = cyanoéthyle.

*Zonyl E7*: c'est un tétraester d'acide aromatique possédant des groupements perfluorés.

Notons que le comportement chromatographique de certaines familles de phases a fait récemment l'objet d'études détaillées. Les lecteurs intéressés pourront ainsi consulter le travail de Castello pour les phases Apiezon<sup>4</sup>, le travail de Castello et D'Amato pour les phases Carbowax<sup>9</sup>, les études exhaustives de Haken sur les huiles Silicones<sup>10,11</sup>, une récente note<sup>12</sup> au sujet des phases Pluronic et les travaux de Petsev et Dimitrov<sup>13</sup>, et de Alessi *et al.*<sup>14</sup> sur les Phthalates.

Signalons par ailleurs une étude détaillée de De Bruyn<sup>15</sup> sur la nature et l'application des phases stationnaires les plus utilisées, ainsi que celle de Grenier<sup>16</sup>.

#### REMERCIEMENTS

Cette annexe a pu être réalisée grâce à l'aimable concours de Madame Lejealle et Monsieur Legendre de la Société Varian, de Monsieur Cassin de la Société Carlo-Erba et de Monsieur Bruno de la Société Ugine-Kuhlmann. Nous les en remercions.

#### RÉSUMÉ

L'étude du comportement chromatographique de six populations chimiques sur 72 phases stationnaires montre que le facteur  $\rho^*$ , déterminé à l'aide de la relation

$$\log t'_R = \rho^* \sum_i \sigma_{c_{R_i}}^* + h \left( \sum_i n_{R_i} - 3i \right)$$

et qui traduit la sensibilité de la rétention à l'effet polaire des substituants, peut servir à établir un classement des phases stationnaires.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 W. O. McReynolds, *Gas Chromatographic Retention Data*, Preston Technical Abstracts, Evanston, Ill., 1966.
- 2 R. Fellous, R. Luft et J.-P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 136 (1977) 5.
- 3 R. Fellous, L. Lizzani-Cuvelier, R. Luft et J.-P. Rabine, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 13.
- 4 G. Castello, *J. Chromatogr.*, 66 (1972) 213.
- 5 J. Novak, J. Ruzickova, S. Wicar et J. Janak, *Anal. Chem.*, 45 (1973) 1365.
- 6 B. L. Karger, Yu. Elmehrik et R. L. Stern, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1227.
- 7 B. L. Karger, Yu. Elmehrik et W. Andrade, *J. Chromatogr. Sci.*, 7 (1969) 209.



- 8 Yu. Elmeirik, *Ph. D. Thesis*, Northeastern University, Boston, Mass., 1968; *Diss. Abstr. Int. B*, 31 (1972) 552.
- 9 G. Castello et G. D'Amato, *J. Chromatogr.*, 90 (1974) 291.
- 10 J. K. Haken, *J. Chromatogr.*, 73 (1972) 419.
- 11 J. K. Haken, *J. Chromatogr.*, 141 (1977) 247.
- 12 K. Grob, Jr., et K. Grob, *J. Chromatogr.*, 140 (1977) 257.
- 13 N. Petsev et Chr. Dimitrov, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 175.
- 14 P. Alessi, I. Kikic et A. Papo, *J. Chromatogr.*, 131 (1977) 31.
- 15 A. de Bruyn, *Ind. Chim. Belge*, 33 (2) (1968) 155.
- 16 P. Grenier, *Thèse ès-Sciences*, Université de Pau, Pau, 1970; CNRS no. AO 4251.