

CHROM. 11,260

CORRÉLATIONS ENTRE LES VALEURS DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU CARBONE 13 ET DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE DANS LE CAS DES CYCLOHEXANES ET DES CYCLOHEXANOLS

M. F. GRENIER-LOUSTALOT*, A. ZAHIDI, J. BONASTRE et P. GRENIER

Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Avenue Phillipon, 64000 Pau (France)

(Reçu le 3 avril 1978; manuscrit modifié reçu le 9 juin 1978)

SUMMARY

Correlations between carbon-13 nuclear magnetic resonance data and gas-liquid chromatographic retention of cyclohexanes and cyclohexanols

A method to determine relationships between ^{13}C NMR chemical shift and Kováts' retention indices for a series of substituted cyclohexanes is described.

The contribution of every group (OH, CH_3) to the solubility is calculated from the ^{13}C chemical shifts.

INTRODUCTION

Au cours d'un article précédent¹ traitant de la structure des diméthylcyclohexanols nous avons montré l'existence d'une relation entre les valeurs de résonance magnétique nucléaire (RMN) et de chromatographie pour le carbone porteur du groupement hydroxyle.

Dans cette étude nous présentons une méthode plus générale permettant de considérer tous les carbones du cycle. La participation de chacun des groupements du cycle à la valeur de rétention chromatographique est calculée à partir des déplacements chimique du ^{13}C .

Les résultats portent sur 40 composés de la série cyclohexanique substitués par les groupements méthyles et hydroxyles.

TECHNIQUE D'ÉTUDE

Valeurs utilisées

Les déplacements chimiques de diméthylcyclohexanes sont extraits des travaux de Dalling et Grant². Ceux relatifs aux cyclohexanols ont été déterminés sur un appareil Bruker W P 60 (fréquence 15.08 MHz). Le solvant utilisé est le CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane

* Chargée de recherche au C.N.R.S.

(TMS). Ces déterminations sont en bon accord avec celles publiées par Pehk *et al.*³ référence cyclohexane.

Les valeurs chromatographiques sont exprimées en unité d'indice de Kováts⁴

$$I_x = 100 \frac{\log V'_{R(x)}/V'_{R(z)}}{\log V'_{R(z+1)}/V'_{R(z)}} + 100 z$$

où V_R sont les volumes de rétention réduits du soluté x et de deux alcanes normaux possédant z et $z + 1$ atomes de carbone, dont les pics chromatographiques encadrent celui de x .

La valeur I° est calculée pour un solvant sur lequel tous les solutés ont un coefficient d'activité de un (solution idéale)

$$I_x^\circ = 100 \frac{\log P^\circ_{(z)}/P^\circ_{(x)}}{\log P^\circ_{(z)}/P^\circ_{(z+1)}} + 100 z$$

où P° est la pression de vapeur.

Les valeurs des indices des diméthylcyclohexanes sur le squalane et le silicone SE-30 sont extraites du Handbook of Chromatography⁵ qui reprend les travaux de Mitra et Saha⁶. Les valeurs relatives au phtalate de diisodécyle sont tirées de nos articles précédents. Ces données ont été déterminées à 120°.

Hypothèses de calcul

(1) Pour tous carbones du cycle, un déplacement vers les champs faibles par rapport au cyclohexane (27.7 ppm) diminue la solubilité, c'est-à-dire la valeur de l'indice.

L'indice relatif à un carbone du cycle sera donc

$$I_c = (27.7 - \delta_c) \alpha + \frac{I_{\text{cyclohexane}}}{6}$$

(2) D'une manière similaire, l'indice de rétention d'un groupement méthyle substitué sera

$$I_{Me} = a \cdot \delta_{Me} + b$$

$$\sum I_{Me} = I_{\text{experimental}} - \sum I_c$$

Méthode de calcul

Les coefficients α , a et b ont été calculés à partir des données des diméthylcyclohexanes^{2,7}.

La valeur du coefficient α est optimisée pas à pas jusqu'à ce que les valeurs I_{Me} en découlant, puissent s'ajuster sur une droite dont le coefficient de détermination r^2 soit le plus proche possible de 1. Le programme de calcul mis au point* pour ce travail peut être mis en oeuvre sur un calculateur de bureau type Hewlett-Packard HP 67 ou 97.

* Nous communiquerons avec plaisir le programme de calcul au lecteur.

RÉSULTATS

Nous avons rassemblé dans le Tableau I les valeurs des coefficient α , a et b dans le cas des solutions idéales, et de divers solvants chromatographiques apolaires (squalane, silicone SE-30) et moyennement polaires (phtalate de diisodecyle, DIDP). On remarque la valeur satisfaisante du coefficient r^2 toujours supérieure à 0.98.

TABLEAU I
VALEURS DES COEFFICIENTS α , a ET b

| | α | $I_{\text{cyclohexane}}/b$ | a | b | r^2 |
|-----------|----------|----------------------------|--------|-------|-------|
| Cas idéal | 0.2125 | 107.0 | -2.150 | 123.2 | 0.98 |
| Squalane | 0.2125 | 111.3 | -2.906 | 133.6 | 0.99 |
| SE-30 | 0.250 | 112.7 | -3.246 | 142.6 | 0.98 |
| DIDP | 0.250 | 115.3 | -3.331 | 143.2 | 0.99 |

Dans le Tableau II, nous donnons les valeurs d'indices de rétention de chacun des groupements CH , CH_2 et CH_3 des cyclohexanes substitués C_7 et C_8 . La sommation des divers effets donne l'indice total calculé*.

Rôle du solvant

On peut être surpris par le fait que l'on compare les valeurs obtenues dans deux solvants très différents.

En fait, les déplacements chimiques des carbones sont assez peu sensibles à la nature du solvant. Par contre, l'action du solvant est surtout importante pour le groupement fonctionnel hydroxyle non visible par RMN du ^{13}C .

Pour le carbone porteur du groupement hydroxyle du cyclohexanol (le plus sensible) on observe³ une variation de 0.99 ppm pour deux solvants extrêmes CS_2 et CH_3OH ; cet écart correspond avec un coefficient $\alpha = 0.25$ à une différence de 0.25 sur le calcul des indices (écart très négligeable). Notons que l'équilibre conformationnel 77% éq/23% ax n'est pas touché par l'effet du solvant.

DISCUSSION

Cas des di et triméthyl cyclohexanes

Les résultats obtenus montrent que dans les solvants étudiés l'apport des groupements méthyles à la rétention totale ne dépend pas de la polarité du solvant.

Ces résultats sont conformes à la formulation des indices de rétention qui par définition donnent une valeur de 100 par groupement méthylène d'un alcane normal.

La valeur de l'indice d'un groupement substitué dépend par contre de son orientation. En négligeant la position 1-2 (*cis*) qui est l'objet d'interactions particulières, on observe un indice de 66 ± 1 pour un CH_3 équatorial et de 74 ± 1 pour un CH_3 50% équatorial/50% axial, d'où pour un CH_3 qui serait bloqué en axial de 82.

* En bon accord avec la valeur expérimentale.

TABLEAU II
VALEURS RELATIVES AUX MÉTHYL- ET DIMÉTHYLCYCLOHEXANES

| Méthylcyclohexane | Cycle | | | | | | Méthyle | | | $\Sigma \Delta I_{\text{cycle}}$ | $\Sigma \Delta I_{\text{méthyle}}$ | $\Sigma \Delta I$ |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C ₁ | C ₇ | C ₈ | | | |
| Déplacement chimique | 33.7 | 36.4 | 27.1 | 27.0 | 27.1 | 36.4 | 23.3 | | | | | |
| Indice de rétention | | | | | | | | | | | | |
| Cas idéal | 105.7 | 105.1 | 107.1 | 107.1 | 107.1 | 105.1 | 73.1 | | | 637.4 | | 710.3 (711.4)* |
| Squalane | 110.0 | 109.5 | 111.4 | 111.4 | 111.4 | 109.4 | 65.9 | | | 663.2 | | 729.1 (730)* |
| SE-30 | 111.2 | 110.5 | 112.8 | 112.9 | 112.9 | 110.5 | 67.0 | | | 670.8 | | 737.8 (739)* |
| DIDP | 113.8 | 113.1 | 115.4 | 115.5 | 115.4 | 113.1 | 65.6 | | | 686.4 | 65.6 | 752 (755)* |
| <i>Diméthyl-1,2 cis</i> | | | | | | | | | | | | |
| Déplacement chimique | 35.0 | 35.0 | 32.1 | 24.3 | 24.3 | 32.1 | 16.3 | | | 16.3 | | |
| Indice de rétention | | | | | | | | | | | | |
| Cas idéal | 105.45 | 105.4 | 106.1 | 107.7 | 107.7 | 106.1 | 88.2 | | | 638.5 | 176.3 | 814.8 (814.1)* |
| Squalane | 109.7 | 109.7 | 110.4 | 112.0 | 112.0 | 110.4 | 86.2 | | | 664.3 | 172.5 | 836.7 (836)* |
| SE-30 | 110.9 | 110.9 | 111.6 | 113.6 | 113.6 | 111.6 | 89.7 | | | 672.0 | 179.4 | 851.4 (850)* |
| DIDP | 113.5 | 113.5 | 114.2 | 116.1 | 116.1 | 114.2 | 88.9 | | | 687.6 | 177.8 | 865.5 (864)* |
| <i>Diméthyl-1,2 trans</i> | | | | | | | | | | | | |
| Déplacement chimique | 40.1 | 40.1 | 36.6 | 27.4 | 27.4 | 36.6 | 20.8 | | | 20.8 | | |
| Indice de rétention | | | | | | | | | | | | |
| Cas idéal | 104.4 | 104.4 | 105.1 | 107.1 | 107.1 | 105.1 | 78.5 | | | 633.1 | 150.0 | 790.0 (790.9)* |
| Squalane | 108.7 | 108.7 | 109.4 | 111.4 | 111.4 | 109.4 | 73.2 | | | 658.9 | 146.5 | 805.2 (807)* |
| SE-30 | 109.6 | 109.6 | 110.5 | 112.8 | 112.8 | 110.5 | 75.1 | | | 665.7 | 150.2 | 815.9 (817)* |
| DIDP | 112.2 | 112.2 | 113.1 | 115.4 | 115.4 | 113.1 | 73.9 | | | 681.3 | 147.8 | 829.1 (832)* |

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|----------------|
| <i>Diméthyl-1,3 cis</i> | | | | | | | | | | | |
| Déplacement chimique | | | | | | | | | | | |
| Indice de rétention | | | | | | | | | | | |
| Cas idéal | 33.4 | 45.3 | 33.4 | 36.0 | 27.0 | 36.0 | 23.4 | 23.4 | 211.1 | 46.8 | 257.9 |
| Squalane | 105.8 | 103.3 | 105.8 | 105.2 | 107.1 | 105.2 | 72.9 | 72.9 | 632.5 | 145.8 | 778.2 (779.0)* |
| SE-30 | 110.1 | 107.6 | 110.1 | 109.5 | 111.4 | 109.5 | 65.6 | 65.6 | 658.3 | 131.2 | 789.5 (789)* |
| DIDP | 113.3 | 108.3 | 111.3 | 110.6 | 112.9 | 110.6 | 66.6 | 66.6 | 665.0 | 133.3 | 798.3 (798)* |
| | 113.9 | 110.9 | 113.9 | 113.2 | 115.5 | 113.2 | 65.2 | 65.2 | 680.6 | 130.5 | 811.1 (810)* |
| <i>Diméthyl-1,3 trans</i> | | | | | | | | | | | |
| Déplacement chimique | | | | | | | | | | | |
| Indice de rétention | | | | | | | | | | | |
| Cas idéal | 27.6 | 42.0 | 27.6 | 34.5 | 21.3 | 34.5 | 21.1 | 21.1 | 187.5 | 42.2 | 229.7 |
| Squalane | 107.0 | 104.0 | 107.0 | 105.6 | 108.4 | 105.6 | 77.8 | 77.8 | 637.5 | 155.7 | 793.1 (794.8)* |
| SE-30 | 111.3 | 108.3 | 111.3 | 109.9 | 112.7 | 109.9 | 72.3 | 72.3 | 663.3 | 144.6 | 807.8 (810)* |
| DIDP | 112.7 | 109.1 | 112.7 | 111.0 | 114.3 | 111.0 | 74.1 | 74.1 | 670.9 | 148.2 | 819.1 (823)* |
| | 115.3 | 111.7 | 115.3 | 113.6 | 116.9 | 113.6 | 72.9 | 72.9 | 686.5 | 145.8 | 832.3 (835)* |
| <i>Diméthyl-1,4 trans</i> | | | | | | | | | | | |
| Déplacement chimique | | | | | | | | | | | |
| Indice de rétention | | | | | | | | | | | |
| Cas idéal | 33.2 | 36.2 | 36.2 | 33.2 | 36.2 | 36.2 | 23.3 | 23.3 | 211.2 | 46.6 | 257.8 |
| Squalane | 105.8 | 105.2 | 105.2 | 105.8 | 105.2 | 105.2 | 73.1 | 73.1 | 632.4 | 146.2 | 778.7 (776.4)* |
| SE-30 | 110.1 | 109.5 | 109.5 | 110.1 | 109.5 | 109.5 | 65.9 | 65.9 | 658.2 | 131.8 | 790.0 (789)* |
| DIDP | 111.3 | 110.6 | 110.6 | 111.3 | 110.6 | 110.6 | 67.0 | 67.0 | 664.9 | 134.0 | 798.9 (796)* |
| | 113.9 | 113.2 | 113.2 | 113.9 | 113.2 | 113.2 | 65.6 | 65.6 | 680.6 | 131.2 | 811.7 (810)* |
| <i>Diméthyl-1,4 cis</i> | | | | | | | | | | | |
| Déplacement chimique | | | | | | | | | | | |
| Indice de rétention | | | | | | | | | | | |
| Cas idéal | 30.7 | 31.5 | 31.5 | 30.7 | 31.5 | 31.5 | 20.7 | 20.7 | 187.4 | 41.4 | 228.8 |
| Squalane | 106.4 | 106.2 | 106.2 | 106.4 | 106.2 | 106.2 | 78.7 | 78.7 | 637.5 | 157.4 | 794.9 (794.2)* |
| SE-30 | 110.7 | 110.5 | 110.5 | 110.7 | 110.5 | 110.5 | 73.4 | 73.4 | 663.3 | 146.9 | 810.2 (810)* |
| DIDP | 111.9 | 111.7 | 111.7 | 112.0 | 111.7 | 111.7 | 75.4 | 75.4 | 670.9 | 150.8 | 821.7 (820)* |
| | 114.6 | 114.4 | 114.4 | 114.6 | 114.4 | 114.4 | 74.2 | 74.2 | 686.6 | 148.5 | 835.0 (835)* |

* Valeurs expérimentales.

TABLEAU III
APPLICATION AUX TRIMÉTHYL CYCLOHEXANES

| | Cycle | | | | | | $\Sigma \Delta I_{Me}$ | $\Sigma \Delta I_{Me}$ | $\Sigma \Delta I_{Me}$ | $\Sigma \Delta I_{Me}$ |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | | | | |
| <i>Triméthyl-1,3,5 cyclohexane (1-cis-3-cis-5)</i> | | | | | | | | | | |
| Déplacement chimique | 33.3 | 44.8 | 33.3 | 44.8 | 33.3 | 44.8 | 23.4 | 23.4 | 23.4 | 870.5 |
| Indice de rétention (DIDP) | 113.9 | 111.0 | 113.9 | 111.0 | 113.9 | 111.0 | 65.2 | 65.2 | 65.2 | (865)* |
| <i>Triméthyl-1,3,5 cyclohexane (1-cis-3-trans-5)</i> | | | | | | | | | | |
| Déplacement chimique | 27.0 | 45.6 | 27.0 | 41.5 | 29.2 | 41.5 | 23.6 | 23.6 | 19.5 | 887.8 |
| Indice de rétention (DIDP) | 115.5 | 110.8 | 115.5 | 111.8 | 114.9 | 111.8 | 64.6 | 64.6 | 78.2 | (884)* |
| <i>Triméthyl-1,2,4 cyclohexane (1-trans-2-cis-4)</i> | | | | | | | | | | |
| Déplacement chimique | 39.4 | 34.2 | 41.3 | 28.6 | 32.4 | 30.1 | 20.9 | 20.6 | 19.6 | 907.9 |
| Indice de rétention (DIDP) | 112.4 | 113.7 | 111.9 | 115.1 | 114.1 | 114.7 | 73.6 | 74.6 | 77.9 | (917)* |
| <i>Triméthyl-1,2,4-cyclohexane (1-trans-2-trans-4)</i> | | | | | | | | | | |
| Déplacement chimique | 39.8 | 39.5 | 45.7 | 33.5 | 36.5 | 36.3 | 23.3 | 20.9 | 20.6 | 889.3 |
| Indice de rétention (DIDP) | 112.3 | 112.4 | 110.8 | 113.9 | 113.1 | 113.2 | 65.6 | 73.6 | 74.6 | (889.0)* |

* Valeurs expérimentales.

La position axiale favorise donc la rétention d'un composé. Les valeurs observées plus faibles que dans le cas idéal montrent que la participation du coefficient d'activité pour le groupement méthyle est supérieure à 1.

L'augmentation de rétention observée avec l'augmentation de la polarité du solvant chromatographique est due au cycle. La valeur d'indice de chacun des groupements CH_2 du cycle abaissée par la présence de substituant tend à atteindre avec les solvants moyennement polaires la valeur d'un groupement CH_2 du cyclohexane.

Nous avons testé la validité des paramètres α , a et b sur le méthylcyclohexane et quatre triméthylcyclohexanes. Les résultats groupés dans les Tableaux II et III indiquent une bonne concordance entre les valeurs calculées et expérimentales.

Il en résulte donc que d'une manière très générale on peut traduire les incréments de déplacements chimiques couramment utilisés en RMN en incréments d'indice de rétention: $\Delta I = -\alpha \Delta \delta$

| Substituant | α | β | γ | δ |
|-------------------|----------|---------|----------|----------|
| CH_3 éq. | | | | |
| δ | +5.6 | +8.9 | 0.0 | -0.3 |
| I | -1.4 | -2.2 | 0 | 0 |
| (DIDP) | | | | |
| CH_3 ax | | | | |
| δ | +1.1 | +5.2 | -5.4 | -0.1 |
| I | -0.3 | -1.3 | +1.3 | 0 |
| (DIDP) | | | | |

Ainsi l'indice de rétention du diméthyl 1-3 *cis* (di-éq) sur DIDP sera:

| | C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | C_5 | C_6 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $I_{\text{cyclohexane}}/6$ | 115.3 | 115.3 | 115.3 | 115.3 | 115.3 | 115.3 |
| $\delta I \text{ CH}_3 1$ | -1.4 | -2.2 | 0 | 0 | 0 | -2.2 |
| $\delta I \text{ CH}_3 3$ | 0 | -2.2 | -1.4 | -2.2 | 0 | 0 |
| I_c | 113.9 | 110.9 | 113.9 | 113.1 | 115.3 | 113.1 |

L'indice de rétention pour le cycle sera donc $\Sigma I_c = 680.2$ auquel s'ajoute la valeur de deux groupements méthyles équatoriaux (2×66).

L'indice total ainsi calculé est de 812 (valeur expérimentale 810).

Cas des cyclohexanols

Nous avons groupé sur le Tableau IV la participation de chacun des sites hydrocarbonés et la rétention totale pour les 29 méthylcyclohexanols étudiés. Des renseignements complémentaires sur la structure de ces composés peuvent être trouvés dans^{3,8,9}. Le solvant chromatographique est DIDP, la température de travail de 120°.

On remarque que

(a) le cycle cyclohexanique porteur d'un groupement hydroxyle est un peu moins soluble que le cyclohexane, ceci étant dû essentiellement au carbone C_1 (fortement déblindé en RMN), malgré un faible effet inverse sur le carbone C_3 (Fig. 1);

(b) le cycle possède un indice de rétention compris entre 667 et 679. La valeur la plus faible est trouvée pour le cycle porteur de trois groupements équatoriaux

APPLICATION AUX MÉTHYL- ET DIMÉTHYLCYCLOHEXANOLS

Solvants: RMN, CDCl₃; chromatographique, DIDP.La structure est donnée dans l'ordre: groupement hydroxyle, CH₃ le plus proche, CH₃ le plus lointain.

| Carbone | Cyclohexanol | | | Méthyl-2 cyclohexanol | | | Méthyl-3 cyclohexanol | | | Méthyl-4 cyclohexanol | | | |
|--------------------------|----------------|----------|----------------|------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------|-------|
| | $\delta^{13}C$ | <i>I</i> | <i>e</i> (77%) | (<i>trans</i>) <i>e-e</i> (100%) | (<i>cis</i>) <i>a-e</i> (80%) | (<i>cis</i>) <i>e-e</i> (100%) | (<i>trans</i>) <i>a-e</i> (75%) | (<i>trans</i>) <i>e-e</i> (100%) | (<i>cis</i>) <i>a-e</i> (77%) | (<i>trans</i>) <i>e-e</i> (100%) | (<i>cis</i>) <i>a-e</i> (77%) | | |
| C ₁ | 69.8 | 104.8 | 75.9 | 103.2 | 70.7 | 104.6 | 104.7 | 65.9 | 105.7 | 70.3 | 104.5 | 66.5 | 105.6 |
| C ₂ | 35.8 | 113.3 | 40.3 | 112.1 | 36.4 | 113.3 | 44.5 | 41.6 | 111.8 | 35.6 | 113.5 | 32.2 | 114.2 |
| C ₃ | 24.7 | 116.0 | 34.5 | 113.7 | 29.4 | 114.9 | 31.8 | 26.5 | 115.6 | 35.9 | 113.7 | 29.4 | 114.9 |
| C ₄ | 26.2 | 115.7 | 26.1 | 115.7 | 24.7 | 116.0 | 35.3 | 34.6 | 115.6 | 32.2 | 114.2 | 31.5 | 114.3 |
| C ₅ | 24.7 | 116.0 | 23.1 | 116.4 | 21.5 | 116.8 | 24.6 | 22.1 | 116.7 | 33.9 | 113.7 | 29.4 | 114.9 |
| C ₆ | 35.8 | 113.3 | 35.8 | 113.3 | 32.6 | 114.1 | 34.6 | 33.1 | 115.9 | 35.6 | 113.3 | 32.3 | 114.2 |
| ΣC | 679.1 | | | 674.5 | | 679.5 | 673.1 | | 677.4 | | 673.0 | | 678.1 |
| Me | | | 19.0 | 79.9 | | 88.9 | | 20.3 | 75.6 | | 22.2 | | 21.8 |
| $\Sigma C + Me$ | 679.1 | | | 754.4 | | 768.4 | | 741.1 | 753.0 | | 742.2 | | 748.7 |
| <i>I</i> _{exp.} | 1012 | | | 1061 | | 1061 | | 1083 | 1069 | | 1080 | | 1070 |
| <i>I</i> (OH) | 333 | | | 307 | | 293 | | 342 | 316 | | 338 | | 321 |

| | Diméthyl-2,3 cyclohexanol-1 | | | Diméthyl-2,4 cyclohexanol-1 | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|----------|--------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|------|-------|------|-------|------|-------|
| | $\delta^{13}C$ | <i>I</i> | <i>a-a-e</i> (95%) | <i>e-e-e</i> (100%) | <i>e-e-a</i> (77%) | <i>e-a-e</i> (95%) | <i>a-e-e</i> (100%) | <i>e-e-e</i> (100%) | <i>e-e-a</i> (75%) | <i>e-a-e</i> (81%) | | | | | | |
| C ₁ | 71.5 | 104.3 | 75.7 | 103.3 | 71.8 | 104.3 | 73.5 | 103.8 | 69.4 | 104.9 | 76.0 | 103.2 | 75.0 | 103.5 | 72.2 | 104.2 |
| C ₂ | 43.3 | 111.4 | 47.1 | 110.4 | 41.6 | 111.8 | 40.4 | 112.1 | 37.0 | 113.0 | 39.9 | 112.2 | 34.8 | 113.5 | 34.2 | 113.7 |
| C ₃ | 32.8 | 114.0 | 38.0 | 112.7 | 31.9 | 114.2 | 34.9 | 113.5 | 37.3 | 112.9 | 43.3 | 111.4 | 38.4 | 112.6 | 39.7 | 112.3 |
| C ₄ | 35.4 | 113.4 | 35.4 | 113.4 | 31.0 | 114.5 | 27.6 | 115.3 | 33.0 | 114.0 | 32.6 | 114.1 | 27.3 | 115.4 | 25.9 | 115.8 |
| C ₅ | 20.5 | 117.1 | 25.0 | 116.0 | 20.4 | 117.1 | 24.4 | 116.1 | 28.5 | 115.1 | 34.4 | 113.6 | 30.4 | 114.6 | 32.9 | 114.0 |
| C ₆ | 33.9 | 113.7 | 36.1 | 113.2 | 32.3 | 114.1 | 28.4 | 115.1 | 33.9 | 113.7 | 35.7 | 113.3 | 29.6 | 114.8 | 29.0 | 115.0 |
| ΣC | 674.0 | | | 669.0 | | 676.1 | | 676.0 | | 673.6 | | 667.9 | | 674.5 | | 674.9 |
| Me(2) | 16.4 | 88.6 | 15.4 | 91.9 | 15.9 | 90.2 | 5.2 | 125.9 | 19.0 | 79.9 | 19.1 | 79.6 | 28.6 | 81.2 | 12.6 | 101.2 |
| Me(3) | 20.0 | 76.6 | 20.2 | 75.9 | 13.8 | 97.2 | 19.5 | 78.2 | 22.8 | 67.2 | 22.3 | 68.9 | 19.8 | 77.2 | 21.8 | 70.6 |
| ΣMe | 165.1 | | | 167.8 | | 187.5 | | 204.1 | | 147.2 | | 148.5 | | 158.5 | | 171.8 |
| $\Sigma C + \Sigma Me$ | 839.1 | | | 836.8 | | 863.6 | | 880.2 | | 820.7 | | 816.4 | | 833.0 | | 846.7 |
| <i>I</i> _{exp.} | 1131 | | | 1141 | | 1174 | | 1185 | | 1108 | | 1123 | | 1140 | | 1152 |
| O(OH) | 292 | | | 304 | | 310 | | 305 | | 287 | | 307 | | 307 | | 305 |

| | Diméthyl-2,5 cyclohexanol-1 | | | | Diméthyl-2,6 cyclohexanol-1 | | | |
|------------------------|-----------------------------|-------|--------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | $\delta^{13}C$ | I | $e-e-e-$ (100%) | $e-e-a-$ (97%) | $e-a-e-$ (85%) | $a-e-e-$ (100%) | $e-e-e-$ (100%) | $e-e-a-$ (97%) |
| C ₁ | 70.5 | 104.6 | 75.7 | 103.3 | 71.5 | 104.3 | 72.3 | 104.1 |
| C ₂ | 36.7 | 113.0 | 39.9 | 112.2 | 37.8 | 112.8 | 33.8 | 113.8 |
| C ₃ | 28.5 | 115.1 | 34.0 | 113.7 | 27.9 | 115.2 | 31.0 | 114.5 |
| C ₄ | 35.5 | 113.3 | 35.1 | 113.4 | 30.6 | 114.6 | 28.6 | 115.1 |
| C ₅ | 25.7 | 115.8 | 32.4 | 114.1 | 27.9 | 115.2 | 32.2 | 114.2 |
| C ₆ | 42.9 | 111.5 | 44.8 | 111.0 | 39.3 | 112.4 | 37.8 | 112.8 |
| ΣC | | 673.4 | | 667.9 | | 674.6 | | 674.4 |
| Me(2) | 18.7 | 80.9 | 18.9 | 80.2 | 18.1 | 82.9 | 11.1 | 106.2 |
| Me(5) | 22.5 | 68.2 | 22.5 | 68.2 | 20.5 | 74.9 | 22.5 | 68.2 |
| ΣMC | | 149.2 | | 148.5 | | 157.8 | | 174.5 |
| $\Sigma C + \Sigma Me$ | | 822.6 | | 816.4 | | 832.4 | | 848.9 |
| $I_{exp.}$ | | 1108 | | 1121 | | 1141 | | 1156 |
| $I(OH)$ | | 285 | | 305 | | 309 | | 307 |

| | Diméthyl-3,4 cyclohexanol | | | | Diméthyl-3,5 cyclohexanol | | | |
|------------------------|---------------------------|-------|--------------------|-------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | $\delta^{13}C$ | I | $e-e-e-$ (100%) | $e-e-a-$ (97%) | $e-a-e-$ (85%) | $a-e-e-$ (100%) | $e-e-e-$ (100%) | $e-e-a-$ (97%) |
| C ₁ | 66.3 | 105.7 | 70.3 | 104.6 | 71.5 | 104.3 | 66.6 | 105.6 |
| C ₂ | 41.9 | 111.7 | 44.8 | 111.0 | 37.8 | 112.8 | 41.5 | 111.8 |
| C ₃ | 33.1 | 113.9 | 37.9 | 112.7 | 27.9 | 115.2 | 26.3 | 115.6 |
| C ₄ | 39.1 | 112.4 | 38.7 | 112.6 | 30.6 | 114.6 | 44.6 | 111.1 |
| C ₅ | 29.2 | 114.9 | 34.1 | 113.7 | 27.9 | 114.5 | 26.5 | 115.6 |
| C ₆ | 32.7 | 114.0 | 36.0 | 113.2 | 39.3 | 112.4 | 41.5 | 111.9 |
| ΣC | | 672.8 | | 667.9 | | 674.6 | | 671.6 |
| Me(3) | 20.1 | 76.2 | 20.3 | 75.6 | 18.1 | 82.9 | 22.9 | 66.9 |
| Me(4) | 20.1 | 76.2 | 19.7 | 77.9 | 20.5 | 74.9 | 22.9 | 66.9 |
| ΣMe | | 152.5 | | 153.2 | | 157.8 | | 133.8 |
| $\Sigma C + \Sigma Me$ | | 825.3 | | 821.1 | | 832.4 | | 805.5 |
| $I_{exp.}$ | | 1139 | | 1157 | | 1119 | | 1144 |
| $I(OH)$ | | 313.7 | | 336 | | 314 | | 345 |

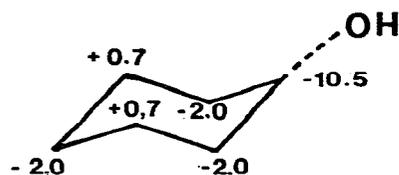


Fig. 1. Différence de l'indice de rétention du cyclohexanol par rapport au cyclohexane. $I_{\text{Cyclohexane}} = 692$; I_c du cyclohexanol = 679.

(667–669). Les cycles porteurs de trois groupements dans une autre configuration ont un indice compris entre 672 et 676;

(c) la rétention des groupements méthyles est comparable à celle relevée pour les diméthylcyclohexane. Un méthyle axial possède un indice supérieur à un méthyle équatorial. Dans le cas de la position équatoriale on relève les valeurs groupés dans le Tableau V.

TABLEAU V

VALEUR DE RÉTENTION D'UN METHYLE ÉQUATORIAL SUR DIDP

| Position d'un CH_3 éq par rapport à OH | Position d'un CH_3 éq par rapport au second méthyl | |
|---|---|---------------------|
| | α | β ou γ |
| α | 90 ± 2 | 80 ± 1 |
| β ou γ | 77 ± 2 | 67 ± 3 |

Pour établir un tableau similaire pour les méthyles axiaux nous avons dû tenir compte de l'équilibre conformationnel existant dans ces molécules. Le pourcentage des formes n'étant connu qu'approximativement ($\pm 5\%$), les valeurs obtenues sont moins sûres (Tableau VI).

TABLEAU VI

VALEUR DE RÉTENTION D'UN MÉTHYLE AXIAL SUR DIDP

| Position d'un CH_3 ax par rapport à OH | Position d'un CH_3 ax par rapport au second méthyl | |
|---|---|---------------------|
| | α | β ou γ |
| α | 126* | 105 ± 4 |
| β ou γ | 84* | 76 ± 3 |

* Une seule valeur.

La contribution du groupement hydroxyle à la rétention est connue par différence entre la somme $\Sigma C + \Sigma \text{Me}$ et l'indice de rétention expérimental. Les valeurs ainsi déterminées du Tableau VIII ont été établies à partir des données des composés ne présentant pas d'équilibre conformationnel ($\Delta G > 1$ kcal/mol, correspondant à une configuration privilégiée supérieure à 95%). L'incertitude observée est satisfaisante si l'on considère l'incertitude des déterminations chromatographiques de 0.5% reportée en totalité sur la valeur de l'indice du OH.

On constate que l'indice de rétention du groupement hydroxyle équatorial est supérieur à celui de l'axial. La présence d'un groupement méthyle en α diminue la

TABLEAU VII
VALEUR DE RÉTENTION D'UN GROUPEMENT HYDROXYLE SUR DIDP

| OH | Position des méthyles | | $I(\beta \cdot \gamma - \alpha)$ |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| | α | $\beta \cdot \gamma$ | |
| Axial | 290 ± 4 (3 valeurs) | 315 ± 4 (2 valeurs) | 25 |
| Équatorial | 307 ± 3 (6 valeurs) | 340 ± 5 (6 valeurs) | 33 |

rétenion d'une valeur plus élevée pour un hydroxyle équatorial (Tableau VII).

Ce fait explique la non-séparation observée pour les diméthyl-2,6 cyclohexanol-1: e-e-e- et a-e-e-. Le gain de rétenion dû au OH équatorial est masqué par la présence de deux méthyles en position α .

Pour le dérivé e-e-e-

$$I_{\text{OH}} = 340 - (2 \cdot 33) = 274 \text{ (exp. 276)}$$

$$I_{\text{total}} = I_{\text{OH}} + I_{\text{Me}} + I_{\text{cycle}}$$

$$I_{\text{total}} = 274 + (2 \cdot 79) + 669 = 1101 \text{ (exp. 1104)}$$

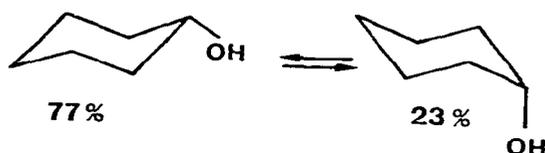
Pour le dérivé a-e-e-

$$I_{\text{OH}} = 314 - (2 \cdot 25) = 264 \text{ (exp. 268)}$$

$$I_{\text{total}} = 264 + (2 \cdot 80) + 675 = 1100 \text{ (exp. 1104)}$$

Cas des composés en interconversion

Parmi les molécules étudiées certaines présentent un équilibre conformationnel tel, par exemple, le cyclohexanol.



Les valeurs des équilibres ont été recherchées dans la bibliographie⁹ ou calculées à partir des ΔG d'équilibre établis par la méthode d'Elie¹⁰, (cas des diméthyl-cyclohexanols). Ces valeurs sont données soit à la température de coalescence soit à la température d'utilisation des spectromètres RMN 33°. Toutefois, les équilibres conformationnels apparaissent très indépendants de la température, tout au moins devant la relative imprécision de ces déterminations estimé à $\pm 5\%$.

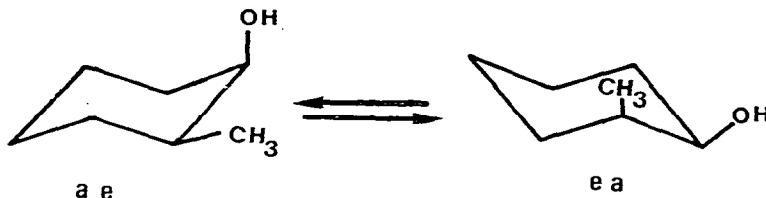
Il nous a paru intéressant de tester nos valeurs sur ce type de molécule. Dans ce cas en effet:

$$I_{\text{OH}} = x_{\text{éq}} I_{\text{OH}} + (1 - x_{\text{éq}}) I_{\text{OH}}$$

Dans le cas du cyclohexanol (77% éq, 23% ax),

$$I_{OH} = (0.77 \cdot 340) + (0.23 \cdot 314) = 334 \text{ (exp. 333)}$$

Le même calcul peut être effectué pour les méthyl cyclohexanols a-e-



| Composé | Forme a-e-(%) | I_{OH} calculé | I_{OH} exp. |
|-----------------------|---------------|------------------|---------------|
| Méthyl 2 <i>cis</i> | 80 | 292 | 293 |
| Méthyl 3 <i>trans</i> | 75 | 321 | 316 |
| Méthyl 4 <i>cis</i> | 77 | 320 | 321 |

Il apparaît donc que le pourcentage des formes peut être calculé par chromatographie en utilisant la relation:

$$x_{éq}^a = \frac{I_{OH}^{exp} - I_{OH}^{ax}}{I_{OH}^{éq} - I_{OH}^x}$$

à condition de pouvoir améliorer la précision des déterminations chromatographiques. En effet, un écart de une unité d'indice amène une variation de $1/25 = 0.04$ sur $x_{éq}^a$

RÉSUMÉ

Nous avons établi dans ce travail une méthode permettant de déterminer des relations entre les déplacements chimiques obtenus par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C et les indices de Kováts des carbones du cycle dans une série de cyclohexanes substitués par les groupements méthyle et hydroxyle.

La contribution de chaque groupement (OH, CH₃) à la solubilité a pu être calculée à partir des déplacements chimiques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. F. Grenier-Loustalot, A. Zahidi, J. Bonastre et P. Grenier, *J. Chromatogr.*, 150 (1978) 429.
- 2 D. K. Dalling et D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1972) 6612.
- 3 T. Pehk, H. Kooskora et E. Lippmaa, *Org. Magn. Res.*, 8 (1976) 5.
- 4 E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- 5 G. Zweig et J. Sherma (Rédacteurs), *Handbook of Chromatography*, Vol. 1, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1972, p. 43.
- 6 G. D. Mitra et N. C. Saha, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 95.
- 7 J. B. Stothers, *Carbon 13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
- 8 J. Bonastre, P. Grenier, F. Metras et M. F. Grenier-Loustalot, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 197.
- 9 Y. Senda, J. Ishiyama et S. Imaizumi, *Tetrahedron*, 31 (1976) 1601.
- 10 E. L. Eliel, *Chem. Ind. (London)*, 20 (1959) 568.