Nº d'ordre 141

50.376 1969

68

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE (CHIMIE ORGANIQUE)

PAR

Gérard LENFANT

LICENCIE-ES-SCIENCES PHYSIQUES

D.E.A.

Etude des relations entre la structure de composés aliphatiques saturés et leur temps de rétention en chromatographie en phase vapeur

> Membres du Jury : M. GLACEF, Président. M. CHASTRETTE, Rapporteur. Mme DRAN, Examinateurs. M. DELHAYE,

> > Soutenue le 1er Juillet 1969.

UNIVERSITE DE LILLE FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY

PROFESSEURS

MM. BACCHUS Pierre BEAUFILS Jean-Pierre BONNEMAN Pierre BECART Maurice BLOCH Vincent BONTE Antoine BOUGHON Pierre BOUISSET Simon BOURIQUET Robert CELET Paul CONSTANT Eugène CORSIN Pierre DECUYER Marcel DEDECKER Paul DEFRETIN René DEHORS Roger DELATTRE Charles DELEAU Paul DELHAYE Michel DERCOURT J. Michel DESCOMBES Roger DURCHON Maurice FOURET René GABILLARD Robert GLACET Charles GONTIER Gérard HEIM DE BALSAC Henri HEUBEL Joseph HOCQUETTE Maurice

Astronomie et Calcul Numérique Catalyse Chimie Analytique Industrielle Spectroscopie moléculaire Psychophysiologie Géologie Appliquée Mathématiques Physiologie Générale Physiologie Végétale Géologie Dynamique Hyperfréquences et semi-conducteurs Palynologie - Paléontologie Végétale Mathématiques Mathématiques **Biologie** Marine Automatique et Calcul Analogique Géologie Régionale Sédimentologie Spectroscopie Raman Sciences de la terre - Géologie Structurale Mathématiques Endocrinologie des Invertébrés Physique des Solides Rayons X Géopropagation et Résonances Magnétiques Chimie Organique I Mécanique des Fluides Ecologie des Vertébrés Chimie Minérale I Botanique

......

PROFESSEURS

MM. LEBRUN André

Mlle LENOBLE Jacquelihe LINDER Robert LUCQUIN Michel MARTINOT-LAGARDE André Mlle MARQUET Simone MONTARIOL Frédéric MONTREUIL Jean MORIAMEZ Michel PARREAU Michel PEREZ Jean-Pierre PHAM MAU QUAN POUZET Pierre PROUVOST Jean SAVARD Jean SCHILTZ René SCHALLER François Mme SCHWARTZ Marie-Hélène TILLIEU Jacques VAILLANT Jean TRIDOT Gabriel VIVIER Emile WATERLOT Gérard WERTHEIMER Raymond

Spectrométrie des Liquides et Mesures Automatiques Optique Atmosphérique Cytogénétique Chimie de la Combustion Mécanique des Fluides Mathématiques Métallurgie Physico-Chimie Biologique Physique des Ultra-Sons Mathématiques Mécanique des Cristaux Mathématiques Calcul numérique Minéralogie Catalyse Spectroscopie Générale Entomologie Mathématiques Physique Théorique Mathématiques Fures Chimie Minérale Appliquée Prostitologie et Microscopie Electronique Géologie Stratigraphique Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BELLET Jean

BENADOU Jean BILLARD Jean BOILLET Pierre BUI TRONG LIEU CAPVRON Alfred CARREZ Christian CORTOIS Jean DEVRAINNE Pierre Mme DRAN Raymonde GOUDMAND Pierre GUILBAULT Pierre GUILLAUME Jean HUARD DE LA MARRE Pierre JOLY Robert LABLACHE-COMBIER Alain LACOSTE Louis LAMBERT Gérard LANDAIS Jean

Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique Mathématiques Stases Amisotropes Spectroscopie Infra-rouge Mathématiques Biologie Animale Calcul numérique Physique Chimie Minérale II Chimie Organique II Photochimie Physiologie Comparée Microbiologie Calcul numérique

.../...

Endocrinologie des Arthropodes Chimie Organique Physique Cryptogamie

Chimie Organique II)

MAITRES DE CONFERENCES

MM. LAURENT François LEHMANN Josiane Mme LEHMANN Josiane

LOUCHEUX Claude MAES Serge

MONSIGNY Michel PANET Marius PARSY Fernand PONSOLLE Louis RACZY Ladislas ROBERT François SAADA Georges SALMER Georges SEGARD Emile Mme ZIMN-JUSTIN Nicole

Mathématiques Mathématiques Mathématiques Chimie Macromoléculaire Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique Chimie Biologique Electrotechnique Mathématiques Chimie Hyperfréquences et semi-conducteurs Calcul numérique Défauts dans les Cristaux Radioélectricité et Electronique Biochimie Cellulaire Mathématiques

Ce travail a été réalisé principalement dans le laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences d'Amiens et en partie dans le laboratoire de Chimie Organique II de la Faculté des Sciences de Lille.

J'exprime à Monsieur CHASTRETTE toute ma reconnaissance et ma gratitude pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder, en m'acceptant au début de ces recherches et tout au long de leur accomplissement. Monsieur GLACET, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, a aimablement accepté la présidence du jury ; qu'il soit assuré de mon profond respect.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame DRAN, pour ses encouragements et la sympathie qu'elle a toujours manifestée à mon égard. Je la remercie également d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur DELHAYE, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être membre du jury. A MES PARENTS, A MA FEMME, A MON FILS,

Témoignage d'affection.

SOMMAIRE

	Pages
Introduction	1
CHAPITRE I - CENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE	3
VAPEUR	
A - Grandeurs de rétention - théorie	3
I - Grandeurs de rétention	4
II - Théorie	6
B - Influence du débit	11
C - Influence de la température	12
D - Influence des températures de l'injecteur	
et du détecteur	13
CHADTER TT - FUIDE BIRI TOCHADUTOUE DES DELATITONS	15
RETENTION SUBJICATINE DES RESERTIONS	
WEIBHITON-DINOVIONE	
A - Modes d'expression utilisés	15
I - Modes d'expression des grandeurs	16
de rétention	
II - Modes d'expression de la structure	18
des composés	
B - Relations du type comportement-comportement	18
C - Relations du type comportement-structure	21
I - Relations avec le nombre d'atomes de	
Carbone pour une série de composés	
homologues	21
II - Méthodes introduisant un modèle linéaire	21
III - Méthodes introduisant un modèle nom linéaire	24
IV - Méthodes n'utilisant pas de modèle	27
D - Equivalence des paramètres structuraux de rétention	31

.../...

CHAPITRE III - GENERALITES SUR LE SYSTEME DARC	33
A - Théorie de génération - Description	34
I - Principes généraux	
II - Descripteur uniligne d'un segment	38
A _i -B _{ij} : : le D. E. L.	
B - Généralités sur la théorie de topologie- Information	41
CHAPITRE IV - RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET LE TEMPS DE	44
RETENTION DE CETONES ALIPHATIQUES SATUREES	
A - Etude à 210°C sur colonne SE 30	45
B - Influence de la température	57
	21
CHAPITRE V - RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET LE TEMPS DE	72
RETENTION D'ESTERS ALIPHATIQUES SATURES	
	• .
A - Etude des esters méthyliques et des acétates	74
B - Etude de l'ensemble de l'échantillon	80
C - Relation entre les paramètres de sub stitutio n et d'interaction et la température	88
CHAPITRE VI - GENERALISATION DES RELATIONS RETENTION-STRUCTURE	9 0
A - Comparaison des paramètres structuraux des deux familles étudiées	9 0 -
B - Généralisation des relations rétention-structure	94
CHAPITRE VII - DISCUSSION DES RESULTATS	97
A - Nature du phénomène observé	97
B - Essai de séparation des effets de la chaîne et des fonctions	97
C - Tentative d'interprétation des eff ets structuraux	99
D - Développements futurs	00

.../...

CHAPTIRE V	III - PARTIE EXPERIMENTALE	101
	A - Conditions expérimentales	101
	B - Composés étudiés	102
CONCLUSION	T	108

BIBLIOGRAPHIE

109

Pages

INTRODUCTION

Depuis ses débuts, la chromatographie en phase vapeur s'est beaucoup développée et a présenté très vite un grand intérêt pratique, pour la séparation et l'identification des composés chimiques. Plus récemment, il s'est révélé que cette technique pouvait offrir un intérêt physico-chimique certain. C'est dans ce double but que de nombreux auteurs ont proposé des relations entre la structure des composés et leurs grandeurs de rétention.

Plusieurs modes d'expression de ces grandeurs chromatographiques ont été introduits, mais il apparaît que les relations proposées ne sont pas satisfaisantes pour de vastes populations. Nous avons alors été amenés à remarquer que le problème de l'étude des relations rétentionstructure réside beaucoup moins dans le mode d'expression des grandeurs de rétention que dans la description aussi fine que possible de la structure des composés. C'est pourquoi notre méthode consistera en l'introduction du système topologique DARC dans l'étude de ces relations.

Nous nous proposons d'étudier les Cétones aliphatiques

•••/•••

saturées, bien connues au laboratoire, et les Esters aliphatiques saturés qui présentent certaines analogies avec les composés précédents.

Nous présentons pour chacune de ces deux familles, à plusieurs températures, des relations rétention-structure faisant intervenir un nombre relativement faible de paramètres structuraux. L'établissement d'une corrélation pour l'ensemble des cétones et esters étudiés présente un grand intérêt pratique. Toutefois, l'interprétation physico-chimique des paramètres introduits n'est pas aussi avancée.

Cette étude commencée récemment doit conduire à des développements futurs très variés.

-2-

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR

Avant d'aborder les relations de topo-information, il est nécessaire de définir quels sont les processus et les facteurs qui interviennent dans la chromatographie en phase vapeur.

A - GRANDEURS DE RETENTION - THEORIE -

Nous pouvons représenter (1) le système chromatographique comme formé d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur.

La colonne chromatographique peut être envisagée, schématiquement, comme un tube rempli, partiellement, par une phase fixe, et parcouru par un gaz vecteur représentant la phase mobile. La phase fixe est généralement un support théoriquement inactif et recouvert d'un film de liquide à tension de vapeur négligeable à la température envisagée, appelé phase stationnaire.

Si l'on introduit, en tête de la colonne, un soluté quelconque, en phase vapeur, il sera poussé par le gaz vecteur, et il s'établira, en chaque point, un équilibre entre la fraction de soluté

..../....

-3-

retenue par la phase stationnaire et celle qui subsiste dans la phase mobile.

I - Grandeurs de rétention - (1)

Le temps nécessaire pour qu'un soluté A parcoure toute la colonne s'appelle le temps de rétention t_R ; la vitesse linéaire du gaz vecteur étant v, et le débit à la sortie de la colonne D, il lui correspond un volume de rétention V_R tel que :

 $V_R = D t_R$ Eq. 1

En fait, seul le temps passé, par le soluté, dans la phase liquide stationnaire doit être pris en considération, de sorte qu'il convient de soustraire du temps total de séjour t_R , le temps mort t_m passé dans le volume mort V_m de l'ensemble injecteur-colonne-détecteur et liaisons (fig. 1). On définit donc un temps de rétention réduit t'_R et un volume de rétention réduit $V_P'_R$.

 $t_R^* = t_R - t_m$ Eq. 2

En chromatographie en phase vapeur, il est facile de calculer t_R^* grâce au pic donné par un passage d'air dont la rétention est considérée généralement comme pratiquement nulle. Ceci impose un détecteur qui détecte l'air, c'est le cas du détecteur à conductibilité thermique. L'utilisation d'un détecteur à ionisation de flamme nécessite l'emploi d'un gaz permanent présumé non retenu, par exemple le méthane. Cette deuxième solution est évidemment beaucoup moins commode.

•••/•••

-4-



CHROMATOGRAMME (1)

Seules les grandeurs de rétnetion réduites peuvent être directement utilisées.

1

FIGURE

II - Théorie

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer les phénomènes chromatographiques. Nous retiendrons ici, celle qui fait intervenir le concept de la migration d'une zone (2).

1 - R : paramètre fondamental de migration

Si une molécule A de soluté a une affinité nulle pour la phase stationnaire, sa probabilité de présence, dans la phase mobile sera égale à l'unité et son temps de résidence dans la phase stationnaire sera nul. Par contre, si son affinité pour la phase stationnaire est très grande, son temps de résidence dans cette phase sera infini. En fait, on a un intermédiaire entre ces deux possibilités ; en chaque point de la colonne se réalise un équilibre entre les deux phases et la molécule de soluté va migrer en "saut de puce". On peut alors définir la probabilité de présence R du soluté dans la phase mobile par le rapport suivant :

R = <u>vitesse de migration dans la colonne</u> vitesse de migration de la phase mobile

Si plusieurs molécules A sont introduites dans la colonne, chacune va migrer en "saut de puce" et il y aura peu de chance pour qu'elles sortent ensemble de la colonne. C'est donc une zone qui migrera et sa vitesse de migration sera celle de son centre de gravité.

R apparaît donc bien comme le paramètre essentiel de migration.

Si R est la probabilité de présence du soluté dans la phase mobile, (1-R) sera sa probabilité de présence dans la phase stationnaire. Or dans une petite portion de colonne, la quantité de soluté dans la phase mobile est égale au produit de sa concentration locale C_m^i par le volume de phase mobile V_m. De même, la quantité de soluté dans la phase stationnaire est égale à C_8^i V_s. Ainsi, on a le rapport suivant :

 $\frac{R}{1-R} = \frac{C'V}{C'V} = \frac{t_m}{t_s}$

Eq. 4

où t_m est le temps de résidence dans la phase mobile et t_g celui dans la phase stationnaire.

Ainsi le temps de rétention t_p sera défini comme étant :

$$t_{R} = t_{m} + t_{s} \qquad Eq. 5$$

De l'équation (4) il vient donc :

$$R = \frac{t_{m}}{t_{R}} = \frac{t_{m}}{t_{m}+t_{s}} = \frac{C'V}{m''_{m}} = \frac{V}{v''_{m}} = \frac{V}{v''_{m}$$

où le rapport C'_{s}/C'_{m} est tout simplement le coefficient de distribution (partition) K exprimant l'équilibre entre les deux phases.

$$R = \frac{V_{m}}{V_{m} + KV_{s}}$$
 Eq. 7

et

Donc :

$$V_{\rm R} = V_{\rm m} + KV_{\rm S}$$
 Eq. 8

2 - Coefficient de distribution K - (3).

Si p_A^{\bullet} est la pression de vapeur d'une substance A et x la fraction molaire de A dans un solvant S non volatil, alors la pression de vapeur partielle de cette substance au-dessus de la solution sera :

$$P_A = Y_{(x)} P_A$$
 Eq. 9

où Y(x) est le coefficient d'activité de A dans S, à la concentration x.

La figure 2 montre les différents diagrammes de p_A en fonction de x. On peut distinguer deux cas :

- si Y(x) = 1 pour toute valeur de x, la solution de A dans S est dite idéale et suit la loi de RAOULT :

$$p_A = x p_A$$
 Eq. 10

.....





SOLUTIONS IDEALE ET NON IDEALES - DILUTION INFINIE (3).

Générallement en chromatographie en phase vapeur γ est différent de 1, mais la loi de Henry peut être appliquée.

- si $Y_{(x)} \neq 1$, la solution est non idéale ; généralement, en chromatographie en phase vapeur, c'est ce cas là qui se présente. Toutefois, pour les faibles valeurs de x, $\gamma(x)$, sans être égal à l'unité, peut être supposé constant et la solution obéit à la loi de HENRY :

$$p_A = Y_A x p_A$$
 Eq. 11

La fraction molaire de A dans S étant x, sa concentration est $C_{g}^{\bullet} = \mathbf{X} \mathbf{N}_{g}$, où \mathbf{N}_{g} est le nombre de moles de solvant par unité de volume. D'autre part, pour une mole de soluté-gaz, au-dessus de la solution, on a :

> р, V = Я Т Eq. 12

La concentration du soluté dans la phase mobile, par unité de volume s'exprime donc, ainsi :

$$C'_{m} = \frac{P_{A}}{\Re T} = \frac{Y_{A} \times P_{A}}{\Re T} \qquad Eq. 13$$

Eq. 14

.../...

Le coefficient de distribution K étant égal à C'_{a}/C'_{m} , on en déduit : $K = \frac{N_{s} \mathcal{R} T}{Y_{s} P_{s}^{\circ}}$

3 - Elargissement de zone

Si plusieurs moléculos identiques sont introduites ensemble dans la colonne, c'est le hasard qui va gouverner leur déplacement et le diagramme de la variation de leur concentration dans la phase mobile en fonction de la distance sera une courbe de Gauss caractérisée par son écart-type σ (σ est approximativement le quart de la largeur de la zone). Ainsi σ mesure l'élargissement de la zone.

Notons que cette mesure de l'élargissement de zone σ est reliée à la hauteur équivalente à un plateau théorique H, introduit en en chromatographie en phase sepeur par A.J.P. MARTIN et premier.

-9-

R.L.M. SYNGE (4) par la relation $\sigma = \sqrt{HL}$ où L est la distance parcourne par la zone.

En supposant qu'un seul processus intervienne dans la migration de la zone, la valeur de σ (5) sera :

$$\sigma = 1\sqrt{n}$$
 Eq. 15

où l est le parcours quadratique et n le nombre de déplacements envisagés dans ce processus de cheminement. Si plusieurs processus sont possibles la valeur globale de l'élargissement σ sera telle que :

$$\sigma^2 = \sum_{i} \sigma_i^2 \qquad \text{Eq. 16}$$

Autrement dit, il y a additivité des variances.

Or trois processus de migration différents, peuvent intervenir, indépendamment dans l'élargissement de la zone :

- la diffusion moléculaire ordinaire suit la lei d'EINSTEIN ; toutefois, il faut faire intervenir un coefficient γ_m pour tenir compte des irrégularités de chemin parcouru. Sa contribution dans la phase mobile est donc :

$$\sigma_{D_m}^2 = 2 \gamma_m D_m t_m \qquad \text{Eq. 17}$$

où D est le coefficient de diffusion et t le temps passé dans la phase mobile. Or t = L/v d'où :

$$\sigma_{D_m}^2 = 2 \gamma_m D_m L/v \qquad \text{Eq. 18}$$

.../...

- l'adsorption-désorption est liée au fait qu'une molécule peut, pendant son temps moyen de résidence, soit changer de phase, soit rester dans la même phase ; ce choix permettant soit un recul soit une avance par rapport au centre de la zone qui migre à la vitesse R v. Sa contribution à l'élargissement de la zone est :

$$\sigma_{c} = \sqrt{2 R (1 - R) v L t_{d}} \qquad Eq. 19$$

où t_d est le temps moyen nécessaire à une désorption. Il peut s'exprimer approximativement en fonction de l'épaisseur d du film de phase stationnaire, et du coefficient de diffusion dans cette phase selon :

$$t_d = d^2/2D_s$$
 Eq. 20

- la diffusion tourbillennaire rend compte des irrégularités de remplissage et du support lui-même. Mais les processus qui interviennent, ne sont plus indépendants ; il n'y a donc plus additivité des variances.

Ainsi, en tenant compte des diverses contributions dues aux trois processus de migration, il est possible d'exprimer la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT). Cette relation peut se mettre sous la forme globale suivante :

$$H = \frac{B}{V} + C V + \frac{1}{1/A + 1/C_{m}V} \qquad Eq. 21$$

Cette relation proposée par J.C. GIDDINGS (2, 6 et 7) apparaît plus générale que celle démontrée par J.J. VAN DEEMTER et ses collaborateurs (8).

B _ INFLUENCE DU DEBIT -

La courbe représentative de la HEPT en fonction de la vitesse linéaire du gaz vecteur est une hyperbole. Ainsi, il existe une vitesse linéaire v à laquelle correspond l'efficacité maximale de la colonne, c'est-à-dire pour laquelle la HEPT est minimale.

D'autre part, pour la détermination des temps de rétention

.../...

-11-

il est absolument nécessaire que la vitesse linéaire du gaz vecteur soit rigoureusement constante, puisque le temps de rétention lui est directement associé. En effet, on a (éq. 4) :

$$\frac{R}{1-R} = \frac{t_1}{t_1}$$

or $t_{\rm g} = t_{\rm R}^{\rm s}$ et $t_{\rm m} = L/v$ d'où $t_{\rm R}^{\rm s} = \frac{1-R}{R} \frac{L}{v}$ Eq. 22

C - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE -

Nous avons vu (ég. 14) que le coefficient de distribution K, pour un soluté A s'exprime par :

$$K_{A} = \frac{N_{s}RT}{\gamma_{A} P_{A}}$$

Or le volume de rétention réduit V est :

$$V_{\mathbf{R}} = V_{\mathbf{R}} - V_{\mathbf{m}} = K V_{\mathbf{s}}$$

donc $V_{RA} \approx \frac{N_{g} V_{g} \mathcal{H}^{\perp}}{V_{A} P_{A}}$ Eq. 23

Eq. 26

.../...

 $t_{RA}^{\prime} = \frac{\frac{N}{S} \frac{V}{S}}{D} \frac{\frac{AT}{Y}}{Y_{A} p_{A}}$ et Eq. 24

d'où : $Log t_{RA}^{\dagger} = Log \frac{N_{S}V_{S}R}{D} + Log T - Log P_{A}^{\circ} - Log Y_{A}$ Eq. 25

Si l'on applique l'équation de CLAPEYRON :

$$Log p = - \frac{\Delta H_o}{\Re T} + Cte$$

on a :

$$Log t_{RA}^{i} = Log T + \frac{\Delta H_{o}^{i}}{RT} - Log \gamma_{A} + Cte$$

Δ

-12-

Selon certains auteurs (9) les coefficients d'activité ne varient pas avec la température. En fait, si l'on reprend l'équation proposée par ORWOLL et FLORY (10) pour les n-Alcanes, le logarithme du coefficient d'activité varie à peu près linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue :

$$\log \gamma_{A} = \frac{k_{A}}{RT} + q_{A} \qquad Eq. 27$$

Ainsi le logarithme du temps de rétention réduit est une fonction complexe de la température et ne varie certainement pas linéairement en fonction de 1/T.

Mais, si l'on utilise les temps de rétention réduits relatifs à un étalon B, alors Log t_{RA}^{P} est une fonction linéaire de 1/T :

$$\log t_{RA}^{*B} = \log \frac{t_{RA}^{*}}{t_{RB}^{*}} = \frac{A}{T} + B \qquad Eq. 28$$

Si l'on applique l'équation d'Antoine :

$$\log p_o = a - \frac{b}{c+T}$$

on obtient pour Log $t_{RA}^{,B}$ une fonction un peu plus compliquée et il est possible que sur un grand intervalle de température la relation (28) soit mal vérifiée.

D - INFLUENCE DES TEMPERATURES DE L'INJECTEUR ET DU DETECTEUR -

Une introduction trop lente d'un soluté dans la colonne peut conduire à un élargissement inadmissible du pic. Aussi faut-il que la vaporisation de l'échantillon liquide dans la chambre de vaporisation soit instantanée, c'est-à-dire que la température de l'injecteur soit suffisamment élevée.

D'autre part, on a vu que seul le temps de rétention réduit

•••/•••

CHAPITRE II

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES RELATIONS

RETENTION-STRUCTURES

La chromatographie en phase vapeur est basée essentiellement sur la distribution d'un soluté entre deux phases. Ce processus est explicité par l'introduction du coefficient de distribution K (chapitre I). Or K, s'exprime en fonction du coefficient d'activité du soluté dans la phase stationnaire et de sa pression de vapeur (Eq. 14). Ainsi, il apparaît possible, à priori, d'établir des relations entre la structure des composés élués et leurs grandeurs de rétention. Dans ce but, depuis les débuts de la chromatographie en phase vapeur, plusieurs modes d'expression des structures des composés et de leur grandeur de rétention ont été introduits.

Aussi, avant d'exposer la méthode que nous utilisons, est-il intéressant d'aborder les relations proposées antérieurement et de dégager de cette étude les principales idées qui ont motivé l'orientation de notre travail.

A - MODES D'EXPRESSION UTILISES -

Le problème est d'établir une relation entre la structure ou les propriétés d'un composé et sa rétention en chromatographie en

.../...

phase vapeur. Or plusieurs modes d'expression des grandeurs chromategraphiques d'une part, et de la structure des composés d'autre part sont possibles. Toutes ces possiblités conduisent à de nombreuses relations plus ou moins valables selon la finesse des méthodes d'investigation utilisées.

I - Modes d'expression des grandeurs de rétention

1 - Grandeurs de rétention absolues :

La grandeur de rétention directement accessible d'après le chromategramme est le temps de rétention absolu. Mais nous avons vu, au chapitre I, que seul le temps passé par le soluté dans la phase stationnaire devait être pris en considération. Le temps de rétention réduit est donc bien représentatif du phénomène chromatographique.

Toutefois ces grandeurs de rétention sont d'un emploi mal aisé car elles dépendent énormément des nombreux facteurs propres au système chromatographique ; de ce fait la précision de leurs mesures est mauvaise, c'est pourquoi elles ne sont pratiquement jamais utilisées directement.

2 - Grandeurs de rétention relatives :

On définit le temps de rétention d'un soluté A relatif à un étalon E comme étant le rapport de leurs temps de rétention réduits. Ainsi, on a :

$$\mathbf{t}_{\mathrm{RA}}^{\dagger E} = \frac{\mathbf{t}_{\mathrm{RA}}^{\dagger}}{\mathbf{t}_{\mathrm{RE}}^{\dagger}} = \frac{\mathbf{V}_{\mathrm{RA}}^{\dagger}}{\mathbf{V}_{\mathrm{RE}}^{\dagger}} = \mathbf{V}_{\mathrm{RA}}^{\dagger \mathbf{B}} \qquad \text{Eq. 29}$$

•••/•••

L'utilisation de ces grandeurs de rétention relatives est beaucoup plus commode que celle des grandeurs absolues puisque les influences des différents facteurs propres au système chromatographique se trouvent supprimées. Ainsi, bien que l'étalon ne soit pas imposé, les grandeurs relatives sont plus facilement comparables que les grandeurs absolues. Toutefois, il est préférable de choisir un étalon dont le temps de rétention sera aussi voisin que possible de celui du soluté étudié afin de ne pas diminuer la précision.

3 - Indices de rétention I

Pour comparer les résultats obtenus sur une phase donnée, dans des conditions différentes, E. KOVATS (11 et 12) a introduit l'indice de rétention I en prenant les n-paraffines comme référence.

$$I = 200 \frac{\log V_{R(x)} - \log V_{R(Pz)}}{\log V_{R(Pz+2)} - \log V_{R(Pz)}} + 100 Z$$
 Eq. 30

avec $V_{R}(Pz) < V_{R}(x) < V_{R}(Pz+2)$

où V_{R} est le volume de rétention corrigé et Pz une paraffine normale à Z atomes de carbone.

Ainsi au composé étudié x, on fait correspondre un nombre N (entier ou non) à l'aide de la formule $\log V_{R} = a N + b des$ n-paraffines.

La formule de KOVATS s'exprime plus facilement à l'aide des temps de rétention relatifs selon la forme adoptée par ETTRE (13) :

$$I = \frac{100}{a} (\log t_{R(x,z)} + Z)$$
 Eq. 31

Plusieurs auteurs (14, 15 et 16) ont discuté les avantages et les inconvénients de ce système. Il apparaît ainsi, que les indices de rétention sont plus reproductibles que les grandeurs de rétention relatives, varient peu, en général, avec la température, et sont connus pour une vaste collection de composés dans des conditions expérimentales variées. Mais ils ne sont pas proportionnels à la variation d'énergie libre correspondant au passage du soluté de la phase stationnaire à la phase mobile.

4 - Indice de rétention J -

C. D' ABRIGEON et ses collaborateurs (17) ont défini un

.../...

nouvel indice de rétention J, en prenant comme référence la série des n-Alcools primaires (18).

Nous pouvons remarquer, qu'en fait il est possible de définir un système d'indice de rétention par famille de composés linéaires.

II - Modes d'expression de la structure des composés

La structure d'un composé chimique peut être exprimée, soit par l'intermédiaire d'une propriété directement liée à sa structure, soit au moyen d'un paramètre rendant compte de la structure elle-même.

Ainsi les relations rétention-structure peuvent être classées selon deux modes :

- relations du type comportement-comportement

- relations du type comportement-structure.

B - RELATIONS DU TYPE COMPORTEMENT-COMPORTEMENT

Les méthodes de ce type consistent à relier les propriétés chromatographiques à d'autres propriétés des composés étudiés.

La distribution d'un soluté entre deux phases étant le processus essentiel de la chromatographie en phase vapeur, certains auteurs ont essayé très tôt de relier les grandeurs de rétention, aux grandeurs thermodynamiques. Ainsi, M.R. HOARE et J.H. PURNELL (19 et 20) ont exprimé le volume de rétention d'un soluté en fonction de sa pression de vapeur :

$$\log V_{R(A)} = -a \log p_{A} + b' \qquad Eq. 32$$

C'est alors qu'en appliquant à cette relation la loi de Kirchoff aux pressions de vapeur et l'équation de Trouton, de nombreux auteurs ont constaté que pour une série de composés homologues, à température constante, sur une colonne donnée le logarithme du volume de rétention varie linéairement avec la température d'élullition T_{mb} :

-18-

$$\log V_{\rm R}^{\prime} = \frac{a \, \mathcal{H}}{\mathcal{L}} \frac{T_{\rm Eb}}{T} + b \qquad \text{Eq. 33}$$

En fait de telles relations ne sont absolument pas valables pour les isomères ramifiés et les premiers termes homologues linéaires.

Il faut noter aussi que A.T. JAMES et J.P. MARTIN (21) ont remarqué les premiers qu'en portant les logarithmes des temps de rétention relatifs de plusieurs hydrocarbures sur une phase donnée en fonction de ceux sur une autre phase, on obtient des droites. Ceci constitue une tentative de repérage des produits sur un diagramme dans le plan, ce qui est intéressant mais cette méthode ne donne des résultats satisfaisants que pour les homologues linéaires. Par la suite de nombreux auteurs ont fait cette même remarque.

Quelques auteurs ont proposé aussi des relations linéaires entre les logarithmes des grandeurs de rétention et le moment dipolaire (22), le parachor (23), la réfraction molaire (24 et 25) le pK (26) et l'entropie (27).

Ainsi J. FRANC (22) propose pour 17 amines aromatiques, 10 dérévés nitrés et 32 phénols, une relation du type : $\log V_{\rm R} = c + k_{\mu}$, où μ est le moment dipolaire. En fait, cette relation n'est pas très bonne, et en particulier pour les dérivés nitrés, il y a cinq exceptions sur les dix composés étudiés.

L.N. VOROB'EV (24) introduit pour dix composés (esters aliphatiques, aldéhydes, cétones), la relation : log V = A + BRoù R est la réfraction molaire.

Les familles étudiées ne sont donc pas très vastes et peu d'isomères sont traités. En outre les relations avec la réfraction molaire, le parachor et l'entropie sont en fait des relations avec le nombre d'atomes de carbone puisque ces grandeurs sont proportionnelles au nombre de carbone.

Le tableau I présente une vue d'ensemble de ces corrélations

-19-

TABLEAU I

-20 -

METHODES DE TYPE COMPORTEMENT-COMPORTEMENT

Ces méthodes relient les propriétés chromatographiques à d'autres propriétés des composés étudiés.

AUTEUR	ANNEE	REF.	FAMILLES ETUDIEES	PARAMETRES
HOARE PURNELL	1955	19	n-Alcanes - Dérivés chlorés	pression de vapeur
JAMES MARTIN	1956	21	hydrocarbures	rétention sur une autre colonne
FRANC	1961	22a 22b	phénols dérivés nitrés aroma- tiques	moment dipolaire # "
WURST	1966	23	Esters, aldéhydes, hydrocarbures, silanes	parachor
VOROB [®] EV	1962	24	Esters, Aldéhydes, Cétones	réfraction molaire
SAKHAROV	1965	25	hydrocarbures	réfraction molaire + autre paramètre
FEATHER GOLD	1965	26	Alcoyl-pyridines	рК
WILLIAMS CARHART	1968	27	Alcanes, alcoylbenzènes Alcools, cétones	entropie

C - RELATIONS DU TYPE COMPORTEMENT-STRUCTURE -

Les méthodes qui conduisent à de telles relations sont nombreuses. On cherche à relier les grandeurs de rétention directement à la structure. Il est souvent commode de considérer une molécule particulière comme une perturbation d'un modèle convenablement choisi.

Le tableau II donne une vue d'ensemble de ces relations.

I - <u>Relation avec le nombre d'atomes de carbone pour une</u> série de composés homologues

Le problème des relations entre les grandeurs de rétention et la structure des composés organiques a été abordé très tôt puisqu'en 1952, H. VAN DUIN (28) remarquait déjà qu'il y a proportionnalité entre le logarithme du volume de rétention et le nombre N d'atomes de carbone pour des séries de composés homologues. A. T. JAMES (29) remarque aussi cette linéarité pour les amines mais observe des droites différentes selon la classe des amines. D'autres auteurs (21, 30 à 36) ont fait par la suite cette même remarque qui conduit à la relation fondamentale :

$$\log V_p = a N + b$$
 Eq. 34

.../...

Nous verrons que cette relation n'est pas toujours vérifiée.

II - Méthodes introduisant un modèle linéaire

Lorsque la molécule comporte une partie linéaire importante, le modèle choisi est linéaire ; les fonctions et ramifications étant traitées comme des perturbations et affectées d'un incrément empirique.

Plusieurs auteurs ont choisi d'utiliser une variante de la relation fondamentale, $\log V_{R} = a N + b$, variante qui consiste à prendre une échelle de référence constituée par l'ensemble des composés homologues d'une même série linéaire (37).

1 - Indices de rétention I

D'après la définition même des indices de rétention (Eq. 30), la méthode revient à attribuer au composé étudié un nombre de carbone fictif (entier ou non) qu'aurait une paraffine normale ayant le même volume de rétention. Dans un tel système, on suppose donc qu'il y a linéarité entre le logarithme des volumes de rétention des n-paraffines et leur nombre d'atomes de carbone.

Par la suite A. WEHRLI et E. KOVATS (38) ont introduit l'incrément d'indice ΔI , comme étant la différence entre l'indice de rétention d'un composé sur une colonne polaire Ip et celui du même composé sur une colonne non polaire I_A soit :

$$\Delta I = Ip - I_A \qquad Eq. 35$$

$$\Delta I = \frac{100}{a} \log \left[\frac{t_{R(x,z)}^{P}}{t_{R(x,z)}^{A}} \right] \qquad Eq. 36$$

Ainsi, ^AI serait en quelque sorte une mesure de la polarité du soluté et pourrait caractériser sa famille et la phase stationnaire.

Puis ETTRE (13) se basant sur les travaux de C. MERRITT et J.T. WALSH (39) propose l'indice fonctionnel δI :

$$\delta I = \frac{100}{a} \log \frac{t_{R(2)}}{t_{R(1)}}$$
 Eq. 37

.../...

où $t_{R(1)}$ et $t_{R(2)}$ sont les temps de rétention relatifs des composés 1 et 2 d'une même série. L'indice fonctionnel serait alors caractéristique de la famille des composés étudiés.

$$2 - Facteur R_{-9}$$

J.F. SMITH (40) détermine le temps de rétention relatif, R_{yy} d'un soluté quelconque x par rapport à l'une des n-paraffines N

ayant un temps de rétention voisin du sien, et introduit le facteur R_{x9} qui n'est autre que le temps de rétention du composé x relatif au nonane :

$$R_{x9} = R_{xN} \cdot R_{N9} = 10^{a(N-9)} \cdot R_{xN}$$
 Eq. 38

Ceci revient dons à prendre toujours le même étalon : pour la détermination des grandeurs relatives, à savoir le n-nonane.

3 - Masse moléculaire "effective" Me et AMe

M. B. EVANS et J.F. SMITH (41 et 42) ont introduit un nouveau paramètre de rétention ^AMe qui est la différence entre la masse moléculaire effective Me et la masse moléculaire vraie Mx du composé x étudié :

$$Me = Me - Mx$$

la masse moléculaire effective étant égale à :

$$M = 14,026 \frac{\log R_{x9}}{a} + 128,25 \qquad Eq. 39$$

Ceci revient à dire que Me est la masse de la n-paraffine fictive ou non ayant le même temps de rétention que le composé étudié.

AME serait alors un paramètre utile pour les corrélations rétention-structure des composés organiques car il serait virtuellement constant pour une série homologue.

4 - Longueur de chaîne équivalente

A.T. JAMES (43) a introduit cette notion dans la série des Esters méthyliques d'acide gras. Si pour la série des Esters méthyliques d'acides gras saturés normaux on a la relation $\log V_R = a! N + b!$, alors à un ester d'acide gras ramifié ou insaturé dont on a mesuré le volume de rétention, on peut faire correspondre à l'aide de cette formule un nombre N (entier ou non) appelé la longueur de chaîne équivalente.

.../...

T.K. MIWA (44) utilise la notion de longueur de chaîne équivalente pour introduire un système d'incréments.

Ainsi toutes les méthodes que nous venons de rencontrer se définissent selon un même principe, à savoir que le volume de rétention du composé étudié est égal à celui qu'aurait un composé (fictif ou non) d'une série prise comme référence en admettant que dans cette série les logurithmes des volumes de rétention varient linéairement avec le nombre d'atomes de carbone.

III - Méthodes introduisant un modèle non linéaire

Nous avons vu (Eq. 7 et 8) que :

1	R ==	Vm	<u>m</u> + K	Vs	-				
K	1	V V s	$\left(\frac{1}{R}\right)$		1)			Eq.	40

done

E.C. BATE-SMITH et R.G. WESTALL (45) ont alers introduit le $\mathbf{R}_{\mathbf{M}}$ comme étant :

 $R_{M} = \log(\frac{1}{R} - 1)$ Eq. 41

Or le volume de rétention réduit est $V_R^{\bullet} = K V_{\bullet}$ donc en posant

 $k = \log (V_m/V_g)$, on a: log $V_R^* = R_M^* + k + \log V_g$ Eq. 42

Ainsi le logarithme des grandeurs de rétention d'un composé A relatif à un étalon E est :

$$\log t_{R(A,E)}^{*} = \log V_{R(A,E)}^{*} = R_{MA} - R_{ME}$$
 Eq. 43

D'autre part, A.J.P. MARTIN (46) a montré que pour les solutions idéales, le coefficient de partition K d'une substance A entre deux phases est relié à l'énergie libre résultant du transport d'une mole

.../...

de A d'une phase à l'autre par la relation :

$$Log K = \frac{\Delta \mu_A}{\Re T}$$
Eq. 44
$$\frac{\Delta \mu_A}{2,303 \Re T} = k + R_{MA}$$
Eq. 45

Eq.45

donc

Mais $\Delta \mu_A$ peut être envisagé, en première approximation, comme étant la somme des différences de potentiel des différents groupes dont A est formé :

$$\Delta \mu_{A} = m \Delta \mu_{x} + n \Delta \mu_{y} + p \Delta \mu_{z} + \cdots \qquad Eq. 46$$

Donc dans cette hypothèse, la contribution à l'énergie libre d'un groupe donné est indépendante du reste de la molécule.

Ainsi pour un composé B qui ne diffère du composé A que par le groupe X, nous avons :

$$R_{MB} + k = \frac{\Delta \mu_A}{2,303 \text{ RT}} + \frac{\Delta \mu_X}{2,303 \text{ RT}}$$
 Eq. 47

d'cù
$$R_{MB} - R_{MA} = \Delta R_{MX} = \frac{\Delta \mu_X}{2,303 \, \text{RT}}$$
 Eq. 48

où ΔR_{MX} est la variation du R_M due à l'introduction d'un groupement X.

Si l'on prend A comme étalon, on aura alors :

$$\log t_{R(B,A)} = \Delta R_{MX} \qquad Eq. 49$$

On peut donc écrire d'une façon générale :

$$\mathbf{R}_{M} + \mathbf{k} = \mathbf{m} \, \Delta \mathbf{R}_{MX} + \mathbf{n} \, \Delta \mathbf{R}_{MY} + \mathbf{p} \, \Delta \mathbf{R}_{MZ} + \dots \qquad \text{Eq. 50}$$

Ainsi, si l'équation de A.J.P. MARTIN est valable, il ressort que le R_M est formé de deux composantes :

- une constante k caractéristique de la colonne

- une somme des ΔR_{MX} ; incréments caractéristiques des groupes ou atomes dans la molécule.

Il faut noter néanmoins que ceci est valable seulement si les interactions qui peuvent exister entre les différents groupes constituant la molécule, sont négligeables. Alors le ΔR_M peut être utilisé comme incrément caractérisant un atome ou un groupe d'atomes.

En chromatographie en phase vapeur B.A. KNIGHTS et G.H. THOMAS (47) ont démontré l'existence de relations additives entre les logarithmes des grandeurs de rétention relatives dans la série des stéroïdes. Le R_M d'un stéroïde est la somme de la contribution du noyau stérol et de celles des groupes latéraux, chaînes etc... qui dépendent de la position du carbone substitué. D'autres auteurs (48 et 49) ont utilisé une telle systématique.

Mais nous pouvons encore remarquer que la population des composés étudiés n'est pas suffisamment vaste par rapport au nombre de paramètres introduits.

Ainsi B.A. KNIGHTS et G.H. THOMAS (47) déterminent la contribution du noyau sur le R_M à partir de six stéroïdes.

De même A.J. SOLO et S.W. PELLETIER (48) étudient une famille assez vaste d'alcoylphénantrènes (54 composés) mais introduisent 21 paramètres de positions pour 10 substituants différents et 13 paramètres d'intéraction. La précision sur la détermination de ces paramètres est assez faible.

• • • / • • •

-26-

D'autre part, certains auteurs cherchent à utiliser des incréments moins liés aux phénomènes chromatographiques, tout en gardant un modèle. Ainsi, Y. CHUMAKOV et ses collaborateurs (50) prennent comme incréments des groupements alcoyles dans une famille d'alcoylpyridines, les E_s° de PALM qui mesurent l'effet stérique. B.L. KARGER et ses collaborateurs (51) ont cherché à utiliser les σ de HAMMETT dans l'étude d'une série de phénols substitués mais ont obtenu de bien meilleures corrélations en définissant des σ mieux adaptés mais plus empiriques.

Ainsi B.L. KARGER et ses collaborateurs (51) essaient de traiter une population de 14 phénols substitués par les σ de HAMMETT mais obtiennent des relations très peu satisfaisantes (coefficient de corrélation = 0,67). Ils introduisent alors des σ_c empiriques et obtiennent des résultats nettement meilleurs, ce qui n'a rien d'étonnant puisque le nombre de paramètres introduits est le même que celui des composés étudiés.

IV - Méthodes n'utilisant pas de modèle

P.E. PORTER et ses collaborateurs (52) et G.J. PIEROTTI et ses collaborateurs (53) ont relié les coefficients d'activité aux grandeurs de rétention relatives :

•••/•••

$$\mathbf{t}_{\mathbf{R}\mathbf{A}}^{\mathbf{i}\mathbf{B}} = \frac{\mathbf{t}_{\mathbf{R}\mathbf{A}}^{\mathbf{i}}}{\mathbf{t}_{\mathbf{R}\mathbf{B}}^{\mathbf{i}}} = \frac{\mathbf{K}_{\mathbf{A}}}{\mathbf{K}_{\mathbf{B}}} = \frac{\mathbf{Y}_{\mathbf{B}}\mathbf{p}_{\mathbf{B}}}{\mathbf{Y}_{\mathbf{A}}\mathbf{p}_{\mathbf{A}}^{\mathbf{o}}}$$

-27-
Ces auteurs ont ensuite relier les coefficients d'activité à la structure du soluté et du solvant. Ainsi pour les n-Alcanes dans des solvants polaires, la relation suivante est proposée :

$$\log Y = Kp + B(n/n^{*}) + D(n - n^{*})^{2}$$
 Eq. 51

où n et n' sont respectivement les nombres d'atome de carbone du soluté et du solvant. Kp, B et D sont des constantes.

En fait, cette relation n'a été vérifiée que pour quelques termes des n-alcanes dans cinq solvants.

Plusieurs auteurs attribuent des incréments purement empiriques aux groupes constituant la molécule (44, 54, 55 et 56).

Ainsi en utilisant la notion de longueur de chaîne équivalente T.K. MIWA (44) introduit un système d'incréments pour chaque atome, ce qui permet le calcul pour des glycols, monoéthers, THF et dioxane, moyennant l'introduction d'un incrément de fermeture du cycle. La population étudiée comporte 14 composés traités au moyen de 6 ou 7 paramètres.

V. Z. SHARF et ses collaborateurs (54) proposent pour des alcanes, diols et polyéthylène glycols, la relation suivante :

$$\log V_{\text{rel.}} = \sum_{i=1}^{i=k} n_i \log I_i$$

où I_i est la contribution d'un groupe donné (Me, CH₂, OH, O, NH et S). Mais cette relation apparaît très mauvaise.

Il faut noter que BEREZKIN et KRUGLIKOVA (56) introduisent des incréments différents selon la substitution des carbones et utilisent la relation :

.../...

où F_{i est} est caractéristique de la propriété

n le nombre de liaisons

ij le type de liaisons.

TABLEAU II

METHODES DE TYPE COMPORTEMENT-STRUCTURE

Dans ces méthodes, on cherche à relier les grandeurs de rétention directement à la structure par l'intermédiaire ou non d'un modèle.

AUTEURS	ANNE:E	REF.	FAMILLES ETUDIEES	MODELE	EXPRESSION DE LA PERTURBATION
VAN DUIN	1952	28	Séries aliphatiques série		Nbre d'atomes
JAMES	1952	29	Amines	h]	N N
RAY	1954	30	Nombreuses séries	nomorogue	W
KOVATS	1958	11	séries variées	linéai re	Indice de rétention I
WEHRLI KOVATS	1959	38	composés aliphatiques alicycliques, aro- matiques	11	Incrément d'indice
MERR ITT WALSH	1962	39	diverses	11	indice fonc- tionnel
SMITH	1960	40	variées	11	facteur R _{x9}
EV ANS SMITH	1962	42	halogénures, oléfines	r1	mas s e équiva- lente
JAMES	1959	43	esters	**	longueur de chaîne équiv.
D'ABRIGEON et coll.	1967	17	aldéhydes et esters		indice J
SCHOMBURG	1964	60	alcanes, alcènes, esters	99	incrément d'indice
H AK EN	1966	61	esters	11	facteur de structure
•		-		BUS	/

-29-

TABLEAU II

(suite)

AUTEURS	ANNEE	REF.	FAMILLES ETUDIEES	MODELE	EXPRESSION DE LA PERTURBATION
KNIGTHS THOMAS	19 62	47	Stéroïdes	cholestane	incrément sur log t _R
SOLO PELLETIER	1963	48	Alcoyl-phénantrènes	phénan trène	50
HARA et coll.	1967	49	Stéroïdes	cholestane	98
CHUMAKOV et coll.	1967	50	Alcoyl-pyridines	pyridine	log t _R , fonct. des E° de PALM.
KARGER et coll.	1968	51	Phénols	phénol	s log t_R , fonct. de σ de HAMMETT et de σ empi- riques.
SHARF et coll.	19 67	54	Alcanes - Alcools	pas de modèle	incrément sur log V _R
FERAPONTOV et coll.	1965	55	Amines - Alcools	59	17
BEREZKIN et coll.	1964	56	Alcanes	18	incréments sur ^{log t} R
MIWA	19 69	44	Ethers	94	incréments sur L. C. E.
PIEROTTI	1956	53	Alcane s- Alkylbenzène	"	coefficient d'ac- tivité
		<u>.</u>			

-30-

D - EQUIVALENCE DES PARAMETRES STRUCTURAUX DE RETENTION -

Tout d'abord, il faut noter que la relation les $W_{R}^{i} = a^{N} + b$ qui apparaît comme fondamentale n'est convenablement vérifiée que pour les termes linéaires supérieurs des séries homologues (57 et 58).

D'autre part, M.R. GUERIN et C.V. BANKS (59) groupent dans un tableau les différents paramètres de rétention qui prennent pour système de référence les n-paraffines et montrent qu'en réalité on peut passer facilement des uns aux autres. Aussi arrivent-ils à une nouvelle relation :

 $\Delta R_{M} = \frac{a}{100} \delta I \qquad Eq. 52$

Par conséquent, étudier les relations rétention-structure par l'un ou l'autre de ces paramètres devraient conduire à des résultats équivalents. D'ailleurs, M.R. GUERIN et C.V. BANKS (59) ont comparé les indices de rétention calculés, d'une part directement selon la relation de KOVATS (Eq. 30), d'autre part par l'intermédiaire des facteurs R_{x9} et ΔR_{M} . Ils ont alors montré que le résultat n'est pas fonction du mode d'expression utilisé mais uniquement de l'étalon de référence.

De plus, il est facile de remarquer, par ailleurs, que la relation log V_R = a N + b n'est qu'un cas particulier de l'introduction de ΔR_{w} .

En fait, le ΔR_M qui représente la contribution introduite par la perturbation X par rapport au modèle A, paraît mieux adapté à l'étude des relations rétention-structure que tous les autres paramètres faisant intervenir une série de référence. En effet, les différents facteurs introduits, par définition, dans l'expression de ces paramètres peuvent masquer les perturbations dues aux différents groupements et conduire à certaines distorsions dans les résultats.

• • • / • • •

-31-

Toutefois, bien que l'introduction du ΔR_M semble intéressante dans le traitement des relations rétention-structure, certaines anomalies ont été remarquées ; ces anomalies étant dues aux effets stériques, aux liaisons hydrogène intramoléculaires et aux effets électroniques.

Cette étude bibliographique montre done qu'aucune relation rétention-structure, vraiment satisfaisante, n'existe actuellement pour des familles de composés suffisamment nombreuses et diversifiées. En outre, il apparaît que tous les auteurs qui ont cherché à relier la rétention à la structure des composés ont utilisé les grandeurs de rétention relatives, même si, par ailleurs, les indices de rétention de KOVATS sont les plus employés dans la pratique habituelle.

Il apparaît donc, que le problème de l'étude des relations rétention-structure ne réside pas simplement dans le mode d'expression des grandeurs chromatographiques mais essentiellement dans l'élaboration d'une description aussi fine que possible de la structure des composés étudiés, à partir d'un modèle convenablement choisi. C'est ce que permet l'emploi du système DARC.

CHAPITRE III

GENERALITES SUR LE SYSTEME DARC

Le système de Documentation et d'Automatisation des Recherches de Corrélation (DARC), élaboré dans le laboratoire de Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS, a pour objectif de rendre compte des propriétés locales et globales des molécules et des entités chimiques à partir de leur topologie, c'est-à-dire par l'appréhension quantitative des arrangements d'atomes. Ce système permet la description aussi fine que possible de la structure des composés dont nous avons l'intention d'étudier la rétention.

Nous nous limiterons dans ces généralités à l'introduction des principes (PR) et définition (DF) essentiels à l'élaboration de ces structures et des relations de "topo-information" ; mais pour respecter la rigueur et la concision de la théorie générale développée par J.E. DUBOIS et ses collaborateurs (62, 63 et 64), nous adopterons le même formalisme que ces auteurs.

Le système DARC groupe trois théories de base :

- la théorie de "génération-description" qui permet une expression chiffrée des molécules et entités chimiques, basée sur les lois de la substitution.

- la théorie des "population-corrélation" qui permettra, à l'avenir, l'approche scientifique de larges familles.

- la théorie de "topologie-information", qui permet d'établir des relations entre les variations topologiques existant dans les populations organisées et les informations (propriétés ou réactivité) correspondantes, soit expérimentales soit liées à des modèles théoriques.

•••/•••

-33-

A - THEORIE DE GENERATION-DESCRIPTION

Dans cette théorie, en partant de principes fondamentaux, il est établi une description de structure par l'intermédiaire du segment d'environnement e_p.

I - Principes généraux

Les trois principes de génération et le principe de description numérique de l'environnement aboutissent à une représentation quantitative des structures.

1 - Principe de focalisation

- PR1. Une entité est construite par développement d'un environnement É autour d'une origine FO, le foyer.
 - DF 1. Le foyer FO est soit l'élément commun à tous les membres d'une série, soit un site privilégié pour une propriété donnée (fig. 3).
 - DF 2. Les origines du développement OD sont les atomes du foyer auxquels est lié l'environnement .
 - DF 3. L'environnement & rassemble tous les atomes extérieurs au foyer. Identifié par une description topologique, les dimensions des atomes et des liaisons n'y sont pas explicitées.
 - DF 4. Le topomodèle est la réunion du foyer et de l'environnement (fig. 3).
 - DF 5. La monofocalisation est l'opération qui consiste à définir un seul foyer dans une entité.
 - DF 6. La polyfocalisation a pour but de déterminer plusieurs foyers dont les environnements peuvent se recouvrir ou rester disjoints.



TOPOMODELES

Le topomodèle est la réunion du foyer FO et de l'environnement.

2 - Principe de séparation des informations topologiques

- PR2. Les caractères topologiques de l'environnement sont séparés en quatre groupes qui correspondent aux principales étapes de l'étude topographique à savoir les déterminations :
 - 1. de l'existence des noeuds du réseau topologique
 - 2. de la nature des intervalles
 - 3. de la nature des noeuds
 - 4. des angles de liaison.

3 - Principe de Génération de l'environnement par substitution progressive

- PR3. On décrit la succession des étapes qui assurent la génération des structures par substitution progressive à partir d'un composé de référence (REF) et en considère les entités construites à l'issue de chaque étape comme des individus d'une même population de composés chimiques.
 - DF 7. La substitution, notée δ_{H→X}, consiste à remplacer un atome d'hydrogène par un atome X accompagné du nombre d'atomes d'hydrogène nécessaire pour satisfaire sa valence usuelle.
 - DF 8. On appelle distance d'une position au foyer le nombre d'atomes qui séparent cette position du foyer. On note A, B, ... N les rangs des atomes équidistants du foyer et des indices de position i, j, k, ... différencient les atomes de même rang (fig. 4).

4 - Principe de description numérique de l'environnement

- PR4. Les informations topologiques recueillies au cours de la génération du topomodèle sont présentées sous une forme numérique de type matriciel utilisable pour la documentation - corrélation.
 - DF 9. Les matrices canevas nodales sont les matrices qui ont pour éléments, des variables attachées aux positions A_i, B_{ij}

...!...

-36-



FIGURE 4

REPERAGE DES POSITIONS ET ETABLISSEMENT DU GRAPHE



Les rangs des atomes équidistants du foyer sont notés A, B.... N ; les indices de position i, j, k... différencient les atomes de même rang. DF 10. - Les matrices formelles d'existence (EX), calquées sur les matrices canevas nodales, sont obtenues en attribuant aux éléments variables A_j, B_{ij}, ... les valeurs 0 ou 1 selon que la position correspondante est substituée ou non.

Il faut noter qu'il existe d'autres matrices canevas et formelles, que nous n'introduirons pas ici car elles ne servent pas dans la suite de nos travaux.

II - Descripteur uniligne d'un segment A_-B_i : le D.E.L.

La recherche d'un descripteur topologique numérique et uniligne conduit à procéder à une division de l'environnement ξ qui conduit à la définition d'un segment e_{R} .

1 - Partition de l'environnement

La partition de l'environnement ξ est fondée sur des considérations physico-chimiques.

- DF 11. L'environnement actif E^{*} est la partie de l'environnement qui peut modifier une caractéristique du foyer (FO)
- DF 12. La frontière F est le contour qui établit la démarcation entre l'environnement actif É et la partie de l'environnement qui lui est extérieur.
- DF 13. L'environnement limité E_L est un sous-ensemble de l'environnement & qui contient tous les atomes de rangs A, B, jusqu'à L.
- DF 14. Un segment d'environnement limité e_L est la partie de l'environnement limité E_L liée à une même origine de développement (fig. 5)

.....



ENVIRONNEMENT LIMITE E ET SEGMENTS D'ENVIRONNEMENT e B.

Un segment d'environnement limité e_B est la partie de l'environnement limité E_B liée à une même origine de développement :

 $\mathbf{E}_{\mathbf{B}} = (\mathbf{e}_{\mathbf{B}})_{\mathbf{1}} \cup (\mathbf{e}_{\mathbf{B}})_{\mathbf{2}}$

FIGURE 5

2 - Choix de la limite L

Dans le système DARC, on retient deux limites distinctes : l'une L = N est telle que tout l'environnement soit inclus dans l'environnement limité E_L et l'autre L = B choisie de sorte que la chaîne fixée au foyer ne comporte pas plus de deux atomes. Au premier choix correspond la description structurale polymatricielle (DSP), au second le descripteur d'existence (DEX) uniligne.

- DF 15. La description structurale polymatricielle (DSP) consiste à établir les matrices nécessaires ou utiles à la représentation de la tepographie des structures à raison d'une information par matrice.
- DF 16. Le descripteur d'existence (DEX) est la matrice uniligne obtenue en effectuant la somme des éléments des colonnes de la matrice d'existence :

 $DEX = (\Sigma A_{i} \Sigma B_{i1} \Sigma B_{i2} \Sigma B_{i3})$

Ce choix de la limite en B rend compte du fait que plusieurs propriétés de composés mono et bifonctionnels varient peu si des substituants sont introduits au-delà de la position B. Cette limite permet le passage biunivoque de la matrice d'existence (EX) au descripteur d'existence uniligne.

3 - Fonction d'ordonnance d'un segment e_B -Priorités P_A et P_B - Le D.E.L.

DF 17. - La fonction d'ordonnance P est la fonction qui organise les positions de même rang par l'examen des informations topologiques. Cette fonction appelée P_A ou P_B suivant qu'elle s'applique aux positions A ou B permet d'attribuer les indices de position i et j (les indices les plus faibles sont donnés aux positions prioritaires).

Dans le cas particulier des cétones aliphatiques saturées, les règles de priorité se trouvent simplifées. Ainsi on attribue l'indice le plus faible à la position A pour laquelle B_{ij} est la plus grande.



De même le descripteur par environnement limité (DEL) qui est une description topologique des structures, basée sur la représentation uniligne d'un segment d'environnement e_B, s'exprime, dans ces cas particuliers, simplement par le descripteur d'existence (DEX) (fig.6)

```
Pour l'exemple envisagé, on a DEL = (3211).
```

B - GENERALITES SUR LA THEORIE DE TOPOLOGIE-INFORMATION

Nous nous sommes limités dans la théorie de générationdescription à l'introduction de la matrice d'existence EX qui permet de rendre compte de l'état de substitution des différentes parties de l'environnement ξ .

La théorie de topologie information va nous permettre d'établir des relations entre les variations topologiques existant dans une population de composés et une propriété correspondante (64).

De la matrice d'existence EX sont extraits les composantes d'un vecteur topologie $T(\xi)$.

Une propriété quelconque de la molécule représentée par l'information I ($\stackrel{c}{c}$) peut être calculée grâce à la relation :



Pour chaque direction de développement OD, 3 positions A et 9 positions B peuvent être substituées dans $1'E_B^1$.

$$I(\xi) = \langle T(\xi) | T(m) \rangle$$

où I(m) est le vecteur information défini à partir d'une population de m éléments.

A chacune des composantes A_i ou B_{ij} de $\overline{T}(\xi)$ est associée la composante correspondante I_{A_i} en I_{Bij} de $\overline{T}(m)$, de sorte que l'équation précédente peut se mettre sous la forme équivalente :

$$I(\mathcal{E}) = \sum_{i=1}^{i=3} A_i I_{A_i} + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} B_{ij} I_{Bij}$$
 Eq. 53

où $I_{A_{j}}$ représente la contribution d'une substitution en pesition A_{j} I_{Bij} I_{i} I_{i}

Ici l'information cherchée est le logarithme du temps de rétention relatif. Cette grandeur est la résultante des actions sur la phase stationnaire du foyer et de la chaîne carbonée, actions qui ne sont pas complétement indépendantes.

Nous pouvons remarquer, tout de suite, que cette relation générale devra être adaptée aux deux problèmes qui nous intéressent :

- cétones aliphatiques saturées à deux directions de développement identiques.

- esters aliphatiques saturés à deux directions de déveleppement différentes.

En outre, pour simplifier le calcul de cette relation, nous serons amenés à introduire certaines hypothèses.

-43-

CHAPITRE IV

RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET LE TEMPS DE RETENTION DE CETONES ALIPHATIQUES SATUREES

De l'étude bibliographique faite précédemment (chapitre II), il ressort qu'aucune relation rétention-structure ne semble vraiment satisfaisante. L'insuffisance de ces relations, déjà établies, apparaît comme étant due, essentiellement, à une mauvaise définition de la structure des composés étudiés ; c'est pourquoi nous utiliserons le système DARC qui permet une description plus fine des structures et conduit à une relation générale de topo-information (Eq. 53).

Nous nous proposons d'étudier la famille des Cétones aliphatiques, saturées, ramifiées ou linéaires. Nous définirons les structures de ces composés selon les principes et définitions du système DARC introduits au chapitre III, en vue de relier les variations tepelogiques existant dans cette population, à l'information chromatographique correspondante, c'est-à-dire au logarithme des temps de rétention relatifs à l'acétone (log t_R^A). Le choix de cet étalon qui n'est pas le meilleur du point de vue de la chromatographie en phase vapeur est imposé par l'utilisation du système DARC.

Pour mener à bien une telle étude, il est nécessaire que la population des composés envisagés soit représentative de la famille à étudier. D'après une étude bibliographique récente (65) environ 350 cétones aliphatiques de masse inférieure ou égale à 338 ($C_{23}H_{46}O$) sont mentionnées dans la littérature. Pour représenter cet ensemble sans grande distorsion, nous avons constitué un échantillon de 40 cétones de structures variées comprenant :

....

- 20 cétones linéaires méthylées ou non.

- 15 cétones méthylées, ramifiées ou non.

- 20 cétones ramifiées.

Cet échantillon est relativement riche en cétones substituées au voisinage du carbonyle puisqu'il comprend 20 des 94 cétones connues, comprises dans l' E_B^1 . Il ne contient pas de cétones ramifiées en dehors de l' E_B^1 c'est-à-dire en γ du carbonyle et au-delà.

Nous avons voulu conduire cette étude, tout d'abord, sur une colonne à phase stationnaire très peu polaire puisque, dans ce cas, les intéractions entre les molécules de soluté et de solvant sont limitées aux forces de dispersion de London, quelle que soit la polarité du seluté. Notre choix s'est alors porté sur une colonne SE 30, qui, bien que polymère mal défini, présente l'avantage de pouvoir être utilisée dans un vaste domaine de température. En outre, on peut s'attendre à ce qu'à température élevée, certaines simplifications légitimes apparaissent. C'est pourquoi nous ferons, en premier lieu, l'étude à 210°C, puis à différentes températures de façon à mettre en évidence l'influence de la température sur les paramètres que nous introduirons dans les relations.

La méthode que nous utilisons pour l'étude de ces relations rétention-structure, consiste, dans un premier temps, à fractionner l'échantillon initial en sous-familles de façon à calculer les paramètres par étapes successives. Pour chaque sous-famille, nous calculons la relation générale de topo-information (Eq. 53) en faisant le minimum d'hypothèses sur les paramètres introduits. Ensuite, après examen de ces premiers résultats obtenus, nous proposons certaines simplifications qui conduiront à la relation définitive.

A - ETUDE A 210°C SUR COLONNE SE 30

Ainsi que le montre la figure 7, il n'est pas possible d'établir une corrélation avec le seul nombre d'atomes de carbone comme pour une population composée uniquement de cétones linéaires. Comptetenu des écarts importants constatés pour les isomères, il est clair qu'il faut définir plus précisément la structure des cétones, ce que nous permet l'emploi du système DARC.

-42-



De l'étude faite au précédent chapitre, il ressort que le logarithme des temps de rétention relatifs à l'acétone, représenté, par l'information I (\mathcal{E}) peut être calculé, pour l'ensemble des composés de l'échantillon grâce à l'équation 54 dérivée de l'équation 53.

$$\log \mathbf{t}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{A}} = \sum_{\mathbf{i}=1}^{\mathbf{i}=3} \mathbf{A}_{\mathbf{i}}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{\mathbf{i}}} + \sum_{\mathbf{i}=1}^{\mathbf{i}=3} \sum_{\mathbf{j}=1}^{\mathbf{j}=3} \mathbf{B}_{\mathbf{i},\mathbf{j}}\mathbf{B}_{\mathbf{i},\mathbf{j}}$$
Eq. 54

Les valeurs expérimentales et calculées des logarithmes des temps de rétention relatifs sont données dans le tableau IV. Les conditions sont précisées dans la partie expérimentale (chapitre VIII).

Le problème des cétones méthylées a été traité dans une première communication (66) ; une corrélation à six paramètres a été établie. Nous avons repris ce travail dans des conditions légèrement différentes de façon à faire une étude plus globale, étude qui a fait l'objet d'une seconde communication (67).

1 - Hypothèse

Pour simplifier le calcul de la relation 54, nous admettrons l'hypothèse suivante : l'environnement actif \mathcal{E}^{\pm} est limité à l' E_{B}^{1} . En effet, dans le système DARC, l'environnement \mathcal{E} est seindé en deux parties. La partie la plus proche du foyer, où chaque substitution modifie plus ou moins le foyer constitue l'environnement actif noté \mathcal{E}^{\pm} . Au-delà de \mathcal{E}^{\pm} , les substitutions sont sans influence sur le foyer.

Lorsque nous considérons une famille d'homologues linéaires, les premiers termes, compris dans \mathcal{E}^* , ont un comportement différent des termes plus élevés qui dépassent \mathcal{E}^* . Nous retrouvons là un fait déjà observé, à savoir que la relation log $t_R = a N + b n$ 'est pas vérifiée pour les premiers termes de nombreuses familles étudiées.

Pour simplifier l'étude, il convient de fixer une frontière $\overset{*}{L}$ à $\overset{*}{C}$. L'examen des corrélations décrites dans la littérature d'une part, de diverses propriétés spectroscopiques étudiées au laboratoire de Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS (68 et 69) d'autre part, nous a conduits à limiter $\overset{*}{C}$ à l' $\overset{*}{E}_{B}^{1}$ c'est-à-dire aux positions en γ du carbonyle incluses.

Par conséquent, toutes les positions A_1 ou B_{11} des E_B^i (i > 1) successifs sont considérées comme équivalentes et les composantes correspondantes de \vec{I} (m) comme égales. Nous verrons que ceci équivaut à la relation log $t_R^A = a N + b$ pour les cétones linéaires.

2 - Cétones méthylées - CH₃-CO-R

Dans le cas des cétones méthylées, le problème se trouve simplifié car ces cétones possèdent une seule direction de développement.

Le calcul de la relation 54 sans faire aucune hypothèse sur les paramètres introduits, conduit à l'expression suivante :

$\log t_{\rm R}^{\rm A} =$	$0,19_{1}A_{1} + 0,12_{2}A_{2} + 0,11_{2}A_{3} + 0,16_{3}B_{11}$
+	$0,09_9 B_{12} + 0,16_1 B_{21} + 0,16_9 p$
	coefficient de corrélation r = 0,999
	critère de O. EXNER $\mathcal{Y} = 0.002$ *

*
$$\mathscr{Y}$$
: critère proposé par 0. EXNER (70) pour estimer une corrélation.

$$\mathscr{Y} = \begin{bmatrix} \sum_{i} (x_{i} - x_{i}^{i})^{2} & n \\ \vdots & \vdots \\ \sum_{i} (x_{i} - \overline{x}) & n - f \end{bmatrix}^{1/2}$$

 $x_i = valeur expérimentale ; x_i = valeur calculée ; x = valeur expérimentale$ $moyenne ; n = nombre de points ; f = nombre de paramètres ; <math>\mathscr{Y} = 0,1$ (bonne corrélation) ; $\mathscr{Y} = 0,5$ (limite extrême d'admissibilité).

Nous pouvons donc formuler les hypothèses suivantes :

 $I_{B_{21}} \stackrel{=}{\to} I_{B_{11}} \stackrel{=}{\to} I_{p}$

Dans l'étude de cette population à une seule température, les paramètres I et I seraient mal définis car ils sont introduits tous deux par une seule cétone. C'est pourquoi à 210°C, nous avons supprimé de l'échantillon MeCOneoPe et MeCOCEt₃.

Compte-tenu de ces hypothèses, il nous est donc possible d'établir une corrélation à 5 paramètres qui est très acceptable :

log 1	$t_{\rm R}^{\rm A} =$	0, 190	A ₁ -	+ 0,117	A_2	+	0,112	A ₃ +	0,099	^B 12 +	0,168 p	(Cor.	I).
-------	-----------------------	---------------	------------------	---------	-----	---	-------	------------------	-------	-------------------	---------	-------	-----

- coefficient de corrélation r = 0,999- écart moyen = 0,0015 $\mathscr{Y} = 0,01$

 A_1 , A_2 , A_3 , B_{12} et p représentent le nombre de substitutions dans les positions A_1 , A_2 , A_3 , B_{12} et p (ou B_{11} ou B_{21}).

Ces résultats sont illustrés dans le diagramme de topologieinformation (fig. 8).

3 - Cétones linéaires R-CO-R'

Comme l'a remarqué J.R. YOUNG (58), la relation $\log V = a N + b$ s'applique seulement aux familles de cétones linéaires ayant un même R et des R' homologues. J.K. HAKEN et P. SOUTER (57) observent aussi ce fait et proposent un système d'abaques groupant sur des droites parallèles, les familles ayant un même nombre d'atomes de carbone dans le groupement R ou même différence entre les nombres de carbone de R et de R'. Les isomères n'ont pas le même temps de rétention.

D'après M.B. EVANS et J.F. SMITH (71), il y aurait additivité des effets de R et de R¹ et la relation suivante serait vérifiée.

•••/•••

FIGURE 8

$$E_{B}^{1}$$
 E_{B}^{2} $E_{B}^$

-50-

DIAGRAMME DE TOPOLOGIE-INFORMATION

A chacune des positions de l'environnement, on associe sa contribution à log t_{R}^{A} . La contribution associée à p caractérise l'effet d'allongement de chaîne linéaire extérieure à l' E_{B}^{1} .

BUS

 $\log V (\text{RCOR}^{\dagger}) = \frac{1}{2} \left[\log V (\text{RCOR}) + \log V (\text{R^{\dagger}COR^{\dagger}}) \right]$

En grandeurs de rétention relatives à l'acétone, cette relation devient :

$$\log V^{A}(RCOR) = 2 \log \overline{V}^{A} (Me COR) \qquad Eq. 55$$

En fait, nos résultats montrent que ce n'est pas tout à fait exact, ce qui implique une interaction entre les deux directions de développement (selon R et selon R') considérées somme équivalentes.

On peut considérer cette interaction comme étant la somme des interactions entre les positions prises deux à deux des directions de développement selon R et selon R^{\circ} (72).

Ces interactions sont de 4 types :

 $I_{A_{j}A_{j}^{s}}, I_{A_{j}B_{j}^{s}}, I_{A_{j}^{s}B_{j}^{s}}, I_{B_{j}B_{j}^{s}}$ soit $I_{RR^{s}} = \sum_{i=1}^{i=3} (A_{i}A_{j}^{s}) I_{A_{i}A_{i}^{s}} + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} (A_{i}B_{j}^{s}) I_{A_{j}B_{j}^{s}}$ $+ \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} (A_{i}^{s}B_{j}) I_{A_{j}^{s}B_{j}} + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} (B_{ij} B_{ij}^{s}) I_{B_{ij}} B_{ij}^{s}$

Eq. 56

•••/•••

où (A_i A_i), (A_i B_{ij}), (A_i B_{ij}), (B_{ij} B_{ij}) représentent les nombres d'interactions des différents types rencontrées. L'information I (ξ) pour les cétones R COR¹ peut alors s'écrire sous la forme :

$$I(\mathbf{E}) = \sum_{i=1}^{i=3} A_i I_{A_i} + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} B_{ij} I_{B_{ij}} + \sum_{i=1}^{i=3} (A_i A_i^{i}) I_{A_i A_i^{i}}$$

+
$$\sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} (A_i B_{ij}^{i}) I_{A_i B_{ij}^{i}} + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} (A_i^{i} B_{ij}) I_{A_i^{i} B_{ij}}$$

+
$$\sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} (B_{ij} B_{ij}^{i}) I_{B_{ij}^{i} B_{ij}^{i}}$$

Eq. 57

Pour simplifier le calcul, nous admettrons que :

- les interactions entre positions extérieures à l'environnement actif sont nulles. (Ceci revient à admettre la relation (55) à partir de l'heptanone-4).

- les intéractions sont symétriques, ce qui impose :

 $I_{A_{i}B_{ij}^{*}} = I_{A_{i}^{*}B_{ij}}$

ainsi pour les cétones, nous écrirons simplement I sans différencier les deux directions de développement. Dans le cas des jétones linéaires, il ne reste que 3 types d'interactions :

I_{A1}A1, I_{A1}B1, I_{B1}B1

D'autre part, les seuls incréments de substitution intervenant sont I et I (égal à $I_{B_{11}}$).

Le calcul de ces sing paramètres par la méthode des moindres carrés montre que :

- les valeurs obtenues pour I et I sont les mêmes que pour les cétones méthylées.

-
$$I_{B_{11}B_{11}}^{(égal à - 0,006)est négligeable}$$

- $I_{A_1A_1}^{(égal à - 0,018)et I_{A_1B_{11}}^{(égal à - 0,013)peuvent être}$

•••/•••

confondus.

Avec ces simplifications, nous pouvons calculer, pour les 20 cétones linéaires de notre échantillon, la relation à trois paramètres :

$$\log t_{R}^{A} = 0,19_{0} A_{1} + 0,16_{8} p - 0,016 (A_{1}A_{1})$$
 cor. II

où (A_1A_1) représente le nombre d'interactions du type (A_1A_1) ou (A_1B_{11})

```
coefficient de corrélation r = 0,999
écart moyen : 0,001
\mathcal{Y} = 0,005
```

Si les premiers termes, jusqu'à l'heptanone -4 de DEL (1100) (1100), sont exclus, la corrélation se réduit à la relation :

$$\log t_{R}^{A} = 0,168 p + Cte$$

La relation d'additivité (Eq. 55) proposée par M.B. EVANS et J.F. SMITH est alors valable.

4 - Ensemble de l'échantillon

Les résultats acquis pour les cétones méthylées et linéaires sont considérés comme valables. L'interaction entre les deux directions de développement est décomposée selon la relation 56 en faisant apparaître tous les paramètres d'interaction sur lesquels il n'est fait à priori aucune hypothèse nouvelle.

Le calcul de la relation 57 par la méthode des moindres carrés momtre (tableau III) que :

> - les paramètres I_{A_1} , $I_{B_{1j}}$, $p(A_1A_1)$ gardent les mêmes valeurs. - les interactions $I_{B_{11}B_{11}}$, $I_{A_2A_2}$, $I_{A_2B_{11}}$ sont négligeables.

- les interactions $I_{A_1A_1}$, $I_{A_1A_2}$, $I_{A_1A_3}$, $I_{A_2A_3}$, $I_{A_1B_{11}}$ $I_{A_3B_{11}}$ peuvent être confondues.

- l'interaction I est très importante et de signe opposé A_3A_3

-53-

TABLEAU III

INTERACTION ENTRE LES DIRECTIONS DE DEVELOPPEMENT DES

CETONES A 210°C

DD 1 .DD 2		A.1		^A 2		A ₃	E	³ 11
A 1	A1A1	-0,018	A 1 A 2	-0, 018	^A 1 ^A 3	-0,013	▲ ₁ ^B 11	- 0,013
A_2	▲ 2 [▲] 1	-0,018	^A 2 ^A 2	-0,002	^A 2 ^A 3	-0,024	A 2 ^B 11	+ 0,0005
A 3	A3A1	-0,013	^A 3 ^A 2	-0,024	^A 3 ^A 3	+0 ,060	▲3 [₿] 11	- 0,025
^B 11	B ₁₁ A ₁	-0,013	^B 11 ^A 2	+0,0005	B ₁₁ A ₃	-0,025	^B 11 ^B 11	- 0,006

Ce tableau rassemble les contributions des interactions prises deux à deux entre les positions situées sur des directions de développement différentes.

Il n'y a pas dans l'échantillon considéré de composés susceptibles de présenter une interaction avec la position B₁₂.

-54-

TABLEAU IV

LOGARITHMES DES TEMPS DE RETENTION RELATIFS DES CETONES A 210°C SUR COLONNE SE 30

R-CO-R'

FO = C - CO - C

NO	R	R!	DE	<u>г.</u>	$\log t_R^A$	log t ^A _R	calc.	
	-	-				cor. I	cor. II	cor. III
1	CH2	СН3	(0000)	(000 0)	0,000	0,000	0,000	0,000
2		Et	(0000)	(1000)	0,191	0,192	0,191	0,192
3	¥	Pr	"	(1100)	0,354	0,355	0,354	0,355
4	x	iPr	**	(2000)	0,313	0,313	-	0,312
5	*	Bu		(1100)	0,523	0,524	0,524	0,524
6	11	i Bu	H H	(1110)	0,453	0,448	-	0,448
7	×	sBu		(2100)	0,476	0,475		0,475
8	*	tBu	11	(3000)	0,420	0,420	-	0,421
9		n Am	11	(1000)	0,694	0,693	0,693	0,693
10	×	CH (Et)2		(2200)	0,637	0,638	-	0,638
11	•	nHex		(1100)	0,863	0,863	0,862	0,862
12	N Contraction	nHept	11	(1100)	1,033	1,032	1,031	1,032
13		nOct	24	(1100)	1,200	1,201	1,201	1,201
14		n Non	n	(1100)	1,365	1,367	1,367	1,367
15	Et	Et	(1000)	(1000)	0,360	-	0,362	0,362
16	W	Pr	**	(1100)	0,514	-	0,513	0,513
17	N	Bu	85	(1100)	0,683	-	0,682	0,683
18	N .	Am		(1100)	0,852	-	0,852	0,852
19		Her		(1100)	1,023	-	1,021	1,021
20	×	Hept	*1	(1100)	1,191	-	1,190	1,190

No	R	R'	.DEL		log t _R ^A	log t _R ^A	calc.	
						cor. I	cor. II	cor.III
21	Pr	Pr	(1100)	(1100)	0,664	-	0,664	0,665
22		Bu	(1100)	(1100)	0,833	-	0,833	0,834
23		Am	(1100)	(1100)	1,003	-	1,003	1,004
24	Bu	Bu	(1100)	(1100)	1,004	-	1,003	1,004
25	Am	Am	(1100)	(1100)	1,338	-	1,341	1,342
26	iPr	Et	(2000)	(1000)	0,460	-	-	0,461
27	×	iPr		(2000)	0,558	-	-	0,560
28	¥	Pr	99	(1100)	0,616	-	-	0,613
29	Ħ	Bu	99	(1100)	0,784	-	-	0,782
30	Ħ	Am	. 11	(1100)	0,951	-	-	0,951
31	¥	Hex	67	(1100)	1,122	-	-	1,120
32	t Bu	Et	(3000)	(1000)	0,560	-	-	0,559
33	×	iPr	57	(2000)	0,634	-	-	0,637
34	×	Pr	"	(1100)	0,691	-	-	0,689
35	×	Bu		(1100)	0,860	- 1	-	0,859
36	M	tBu	11	(3000)	0,770	-	-	0,770
37	W	Am	.,	(1100)	1,028	-	-	1,028
38	₩ .	Hex	11	(1100)	1,197	-	-	1,196
39	sBu.	Pr	(2100)	(1100)	0,768	-	-	0,766
				<u> </u>			(4)	

aux précédentes.

Il est possible en tenant compte des remarques ci-dessus de réduire à 7 le nombre de paramètres nécessaires pour calculer les temps de rétention des 39 cétones de l'échantillon. La relation obtenue est :

$\log t_{\rm R}^{\rm A} = 0, 19_0^{\rm A} +$	$0,11_{6}A_{2} + 0,11_{0}A_{3} + 0,09_{9}B_{12}$	+ 0,16 ₈ p - 0,	01 ₇ (A ₁ A ₁)
+ 0,054 (A	3 ⁴ 3)	C 03	r III

coefficient de corrélation r = 0,999 déviation moyenne = 0,0015 Critère d'EXNER = 0,01

Ainsi l'étude en chromatographie en phase vapeur de cette population de 39 cétones nous a permis d'obtenir une relation empirique satisfaisante, faisant intervenir un nombre relativement faible de paramètres de substitution et d'interaction.

B - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

A 210°C, nous avons cherché à calculer les relations rétention-structure en essayant d'introduire le plus petit nombre possible de paramètres, ce qui d'ailleurs était délicat en raison du peu de données expérimentales pour certains paramètres.

Dans le but de généraliser la corrélation III, obtenue à 210°C sur SE 30, nous avons repris cette étude aux cinq températures suivantes : 210°C - 180°C - 160°C - 140°C et 100°C.

Dans cette généralisation, il faut bien s'attendre à ce que certaines simplifications légitimes à température élevée ne soient plus valables dans un tel domaine de température.

Conduisant cette étude à cinq températures, nous inclurons maintenant dans notre population MeCOneoPe et MeCOEt₃C pour introduire respectivement les paramètres B_{13} et B_{31} .

Les valeurs des legarithmes des temps de rétention relatifs sont données dans le tableau IX.

Dans cette étude, nous conserverons la présentation par étapes successives

Nous ne faisons aucune autre hypothèse que de limiter cette fois encore l'environnement actif \mathcal{E}^* à l' E_B^1 , quelle que soit la température de la colonne.

Le calcul, par la méthode des moindres carrés, des neuf paramètres possibles de substitution, aux cinq températures, montrent (tableau V) que :

- les positions A₃ et B₁₂ sont équivalentes.

Nous pouvons alors calculer pour les cétones méthylées de notre échantillon, aux cinq températures envisagées, des relations du type suivant faisant intervenir huit paramètres :

log t _R	***	$A_1 I_{A_1} + A_2 I_{A_2} + A_3 I_{A_3} + B_{11} I_{B_{11}} + B_{13} I_{B_{13}} + B_{21} I_{B_{21}}$
	+	$B_{31}I_{B_{31}} + p. I_{p}$

Les valeurs des paramètres, aux cinq températures, sont données dans le tableau VI.

Les simplifications que nous avons admises à 210°C

$$(I_{B_{11}} = I_{B_{21}})$$

ne sont plus vérifiées dans un large domaine de température.

D'autre part, on remarque que l'environnement actif \mathcal{E}^{*} est bien limité à l'E¹_B puisque I est différent de I p

....

TABLEAU V

VALEURS DES PARAMETRES DE SUBSTITUTION

POUR LES METHYL-CETONES

Ne	Paramètres	210°C	180•C	160°C	140°C	100°C
1	I	0,191	0,211	0,227	0,243	0,283
2		0,122	0,138	0,149	0,162	0, 191
3	I ^A 2	0,107	0,116	0,123	0,130	0,145
4		0,163	0,186	0,203	0,222	0,265
5		0,099	0,111	0,119	0,129	0,151
6	1 ² 12	0,085	0,093	0,098	0,105	0,119
7	1 ² 13	0,161	0,178	0,193	0,206	0,240
8	I ²²¹	0,214	0,247	0,271	0,299	-
9		0,169	0,195	0,213	0,235	0,285
coef	ficient de co	.0,999	1,000	1,000	0,999	0,999
erit	ère d'EXNER	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001
	<u>ken yang di kenangkan kanangkan kanangkan kanangkan kanangkan kanangkan kanangkan kanangkan kanangkan kanangka</u>	L	1	<u>₽</u>	L	194

Dans le calcul, il n'est fait, à priori, aucune hypothèse. Les écarts moyens sont pratiquement nuls.



RELATIONS DE TOPO-INFORMATION DES METHYL-CETONES $\log \mathbf{t}_{R}^{A} = A_{1} \mathbf{I}_{A_{1}} + A_{2} \mathbf{I}_{A_{2}} + A_{3} \mathbf{I}_{A_{3}} + B_{11} \mathbf{I}_{B_{11}} + B_{13} \mathbf{I}_{B_{13}} + B_{21} \mathbf{I}_{B_{21}} + B_{31} \mathbf{I}_{B_{31}} + p. \mathbf{I}_{p}$ avec $I = I_{B_{12}}$

		cor. Ia	Cor.Ib	Cor. Ic	Cor. Id	Cor. Ie
Ло	Par amètres	210•C	180 ° C	160°C	140°C	100 °C
1	I _{A.}	0,191	0,211	0,227	0,243	0,283
2		0,123	0,139	0,150°	0,163	0,190
3	I ²	0,102	0,113	0,121	0,129	0,148
4	I ⁻³ B.	0,161	0 ,1 85	0,202	0,222	0,267
5	$I_{B,2}^{-11}$	0,082	0,092	0,097	0,105	0,120
6	$I_{B_{-1}}^{-13}$	0,160	0,178	0,193	0,206	0,240
7	$I_{B_1}^{-21}$	0,218	0,250	0,273	0,300	-
8	I_p^{-31}	0,170	0 , 195	0,214	0 , 235	0,284
C 0 8	fficient de co	.0,999	0 , 999	0,999	0,999	0,999
cri	tère d'EXNER	0,006	0,004	0,003	0 , 001	0,004

Les écarte moyens sont pratiquement nuls.

--60--

Nous obtenons une relation plus complexe qu'à 210°C, mais qui présente l'avantage d'être plus générale et de dégager le caractère propre à chaque substitution.

2 - Cétones linéaires R-CO-R'

Dans le cas des cétones linéaires, les seuls paramètres de substitution intervenant sont I_A , I_{B_1} , et I_p .

D'autre part, il n'y a que trois types d'interactions :

^IA₁A₁, ^IA₁B₁₁, ^IB₁₁B₁₁.

Le calcul de ces six paramètres par la méthode des moindres carrés montre que :

- les valeurs obtenues pour I_A , I_B et I_B sont respectivement les mêmes, aux cinq températures, que pour les cétones méthylées.

- les interactions $I_{B_{11}B_{11}}$ et $I_{A_{1}B_{11}}$ peuvent être confondues.

- les interactions I I ne peuvent plus être A_1A_1 et A_1B_{11} confondues dans ce large domaine de température.

Ainsi, nous pouvons calculer pour les cétones linéaires aux cinq températures les relations à cinq paramètres du type suivant :

$\log t_{\rm R}^{\rm A} = A_{\rm I}$	IA1	+ B ₁₁ I _{B₁₁}	+ p. I p	+ (A ₁ A ₁) I _{A₁A₁}	+ $(A_1B_{11})I_{A_1B_{11}}$.

Les valeurs des paramètres sont données dans le tableau VII.

3 - Ensemble de l'échantillon

Le calcul, par la méthode des moindres carrés, des paramètres de la relation générale 57 sur lesquels il n'est fait à priori aucune hypothèse nouvelle, montre que :

- les paramètres déjà envisagés dans le cas des cétones méthylées et des cétones linéaires, gardent les mêmes valeurs.

- les interactions $I_{A_1A_1}$, $I_{A_2A_3}$ et $I_{A_3B_{11}}$ sont égales.

.....

TABLEAU VII

RELATIONS DE TOPO-INFORMATION DES CETONES LINEAIRES

$$\log \mathbf{t}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{A}} = \mathbf{A}_{1} \mathbf{I}_{\mathbf{A}_{1}} + \mathbf{B}_{11} \mathbf{I}_{\mathbf{B}_{11}} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{I}_{\mathbf{p}} + (\mathbf{A}_{1}\mathbf{A}_{1}) \mathbf{I}_{\mathbf{A}_{1}\mathbf{A}_{1}} + (\mathbf{A}_{1}\mathbf{B}_{11}) \mathbf{I}_{\mathbf{A}_{1}\mathbf{B}_{11}}$$

 $\mathbf{avee} \quad \mathbf{I}_{\mathbf{B}_{11}\mathbf{B}_{11}} = \mathbf{I}_{\mathbf{A}_{1}\mathbf{B}_{11}}$

		Cor. IIa	Cor. III	Cor.IIc	Cor.IId	Cor. Ile
N•	Par amètres	210 °C	180 •C	160 •C	140°C	100 °C
1	I _A ,	0,191	0,211	0,227	0,243	0,284 -
2		0,163	0,186	0,203	0,222	0,265
3		0,169	0 , 195	0,214	0, 235	0,284
4	IAAA	-0,025	-0,015	-0,012	-0,007	+0,002
5	IA1B11	-0,007	-0,008	-0,009	-D, 009	-0,009
Coeff. de Corr.		0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
Critère d'EXNER		0,003	0,002	0,002	0,001	0,002

Les écarts moyens sont pratiquement muls.

-62-

- les interactions $I_{A_1A_3}$, $I_{A_1B_{11}}$, $I_{A_2B_{11}}$ et $I_{B_1B_{11}}$ sont

égales.

- l'interaction I n'est plus négligeable dans ce domaine de température.

- l'interaction I a une valeur bien propre qui ne peut 1^{2} être confondue avec d'autre.

- l'interaction I reste dans tout ce domaine de tempé-333 rature toujours très importante et de signe opposé aux précédentes.

Ainsi, il est possible de calculer les temps de rétention des 40 cétones de l'échantillon à chacune des cinq températures envisagées, en faisant intervenir 13 paramètres. Les relations obtenues sont du type :

$$\log \mathbf{t}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{A}} = A_{1} \mathbf{I}_{A_{1}} + A_{2} \mathbf{I}_{A_{2}} + A_{3} \mathbf{I}_{A_{3}} + B_{11} \mathbf{I}_{B_{11}} + B_{13} \mathbf{I}_{B_{13}}$$

$$+ B_{21} \mathbf{I}_{B_{21}} + B_{31} \mathbf{I}_{B_{31}} + P \cdot \mathbf{I}_{p} + (A_{1}A_{1}) \mathbf{I}_{A_{1}A_{1}} + (A_{1}A_{2}) \mathbf{I}_{A_{1}A_{2}}$$

$$+ (A_{1}A_{3}) \mathbf{I}_{A_{1}A_{3}} + (A_{2}A_{3}) \mathbf{I}_{A_{2}A_{2}} + (A_{3}A_{3}) \mathbf{I}_{A_{3}}A_{3}^{*}$$

Les valeurs des paramètres sont données dans le tableau VIII.

4 - Variation linéaire des paramètres de substitution et d'interaction en fonction de 1/T

Il apparaît nettement, sur la figure 8, que le logarithme des temps de rétention des cétones varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue de la colonne dans le domaine étudié. Ceci correspond bien à l'étude théorique que nous avons faite dans lpremier chapitre. Or les droites que nous obtenons ont des pentes diresrentes et l'étude de l'influence de la température sur la rétention pourrait permettre de séparer les effets dus respectivement à l'entropis


RELATIONS DE TOPO-INFORMATION DE L'ENSEMBLE DES CETONES DE L'ECHANTILLON $\log \mathbf{t}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{A}} = \mathbf{A}_{1}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{1}} + \mathbf{A}_{2}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{2}} + \mathbf{A}_{3}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{3}} + \mathbf{B}_{11}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{11}} + \mathbf{B}_{13}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{13}} + \mathbf{B}_{21}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{21}} + \mathbf{B}_{31}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{31}} + \mathbf{B}_{13}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{13}} + \mathbf{B}_{21}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{11}} + \mathbf{B}_{13}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{11}} + \mathbf{B}_{13}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{11}}\mathbf{A}_{3} + \mathbf{B$ et $I_{A_1A_3} = I_{A_1B_{11}} = I_{A_2B_{11}} = I_{B_{11}B_{11}}$

		Cor. IIIa	Cor. IIIb	Cor.IIIc	Cor. IIId	Cor. IIIe
N•	Paramètres	210°C	180 °C	160°C	140°C	100•C
1	IA	0,188	0,209	0 ,2 25	0,242	0,283
2		0,124	0,139	0,151	0,163	0,190
3		0,103	0,113	0,120	0,128	0,148
4	I ⁻³ B.	0,162	0 ; 186	0,203	0,223	0,267
5		0,082	0,092	0,097	0,105	0,120
6		0,160	0,177	0,192	0,205	0,240
7	$I_{B_1}^{-21}$	0,218	0,250	0,273	0,301	-
8	I _p ⁻³¹	0,169	0,195	0,214	0,235	0,284
9	IAAA	-0,021	-0,013	-0,009	-0,004	+0,005
10		-0,018	-0,022	-0,021	-0,023	-0,019
11		-0,006	-0,008	-0,009	-0,010	-0,011
12	$\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{\mathbf{A}}\mathbf{A}_{\mathbf{A}}}^{-1-3}$	-0,011	-0,016	-0,021	-0,027	-0,049
13	I ⁻²⁻² A ₃ A ₃	+0,060	+0 , 065	+0,070	+0,078	
Coe	ff. de Corr.	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
Cri	tère d'EXNER	0,006	0,005	0,005	0,005	0,007
	t en é				· · ·	(UILE)

Les écarts moyens sont pratiquement nuis.

TABLEAU IX

LOGARITHMES DES TEMPS DE RETENTION RELATIFS DES CETONES

A CINQ TEMPERATURES SUR SE 30 R-CO-R

N•	R	R!	2100	180•	1600	140•	100•
1	Me	Me	0,000	0,000	0,000	0,000	0,00 0
2	Me	Et	0,191	0,211	0,227	0,243	0,283
3	Me	iPr	0,313	0,349	0,376	0,405	0,475
4	Ne	Pr	0,354	0,397	0,430	0 , 465	0,549
5	Is	tBu	0,420	0,465	0,499	0 , 535	0,620
6	Me	i Bu	0,453	0,508	0,549	0,594	0,700
7	Me	sBu	0,476	0,535	0,579	0,628	0,740
8	Me	n Bu	0,523	0,592	0,644	0,700	0,834
9	Me	neoPe	0,538	0,601	0,647	0 , 699	0,819
10	Me	CH Et ₂	0,637	0,713	0,772	0,834	0,980
11	Me	nAm	0,694	0,787	0 ,858	0,935	1,118
12	Me	nHex	0,863	0,982	1,072	1,170	1,403
13	Me	Et ₃ C	0 ,95 8	1,076	1,166	1,263	-
14	Me	Hept	1,033	1,177	1,286	-	
15	Me	Oct	1,200		-		- 44
16	Me	Non	1,365		waar		
17	Et	Et	0,360	0,406	0,443	0,480	0,571
18	Et	Pr	0,514	0,583	0,636	0 , 692	0,824
19	Et	Bu	0,683	0,780	0,850	0,927	1,109
20	Et	Am	0,852	0,975	1,063	-	1,394
21	Et	Hex	1,023			-	
22	Et	Hept	1,191	-	-	-	BUST
-						•	······································

-65-

No	R	R'	210°	180•	160°	1400	1000
23	Pr	Pr	0,664	0,754	0,823	0,897	1,072
24	Pr	Bu	0,833	0,948	1,034	1,132	-
25	Pr	Am	1,003	-	-	-	-
26	Bu	Bu	1,004	-		-	
27	Ain	Am	1,338	-	-	-	-
28	iPr	Et	0,460	0,523	0,571	0,624	0,746
29	iPr	iPr	0,558	0,625	0,677	0,732	0,864
30	iPr	Pr	0,616	0,696	0,758	0,824	0,981
31	iPr	Bu	0,784	0,891	0,972	1,059	-
32	iPr	Am	0,951	1,084	-	-	-
33	iPr	Hex	1,122	-	-	-	
34	tBu	Et	0,560	0,628	0,680	0,736	-
35	t Bu	iPr	0,634	0,719	0,783	0,850	-
36	tBu	Pr	0,691	0,787	0,859	0,936	-
37	tBu	t Bu	0,770	0,875	0,954	1,039	-
38	tBu	Bu	0,8 6 0	0,981	1,073	1,171	-
39	t Bu	Am	1,028	-	1,287		-
40	tBu	Hex	:,197	-	-	-	 , ,

-66-







et à l'enthalpie. Ceci nous conduit à étudier l'influence de la température sur chacun des paramètres pris séparément.

Le logarithme des temps de rétention variant linéairement en fonction de 1/T, il en sera de même pour chaque paramètre I_i de substitution et d'interaction. C'est ce qui apparaît sur la figure 9. On aura alors :

$$I_i = a_i \frac{1}{T} + b_i$$
 Eq. 58

Les valeurs des coefficients a_i et b_i calculées, par chaque paramètre I_i , par la méthode des moindres carrés, sont données dans le tableau X.

On peut remarquer que les pentes différentes des log t_R^A pour les cétones sont dues aux pentes différentes des paramètres. La pente de I semble bizarre mais nous ne pouvons donner d'interprétation. B₃₁

L'avantage de commaître les valeurs des coefficients de l'équation 58 pour chaque paramètre est de pouvoir calculer le logarithme du temps de rétention relatif de n'importe quelle cétone à une tempérautre quelconque.

Certains coefficients de corrélation (en particulier pour A_1A_2) ne semblent pas très bons, ce qui peut se comprendre puisque nous n'avons que cinq valeurs expérimentales pour déterminer la variation de ces paramètres en fonction de la température.

• • • / • • •

~ 0...

-69-

TABLEAU X

VARIATION DES PARAMETRES I DE SUBSTITUTION ET D'INTERACTION DES CETONES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

 $I_{i} = a_{i} \frac{1}{T} + b_{i}$

N•	Paramètres	a _i	b _i	coeff. de corrél ation	Critère d'EXNER
1	I	156	- 0,134	0,999	0,009
2		108	- 0,100	0 ,9 99	0,029
3	I ⁿ²	73	- 0,049	0 ,9 99	0,031
4		172	- 0,194	0 ,9 99	0,010
5		62	- 0,045	0,998	0,062
6	$I_{B_{2}}^{213}$	131	- 0,112	0,999	0,030
7	1 ²¹ B.	235	- 0,269	0,999	0,028
8	I_31	188	- 0,221	0,999	0,003
9	I A.A.	42	- 0,106	0,994	0,144
10		- 0,72	- 0,019	0,802	1,286
11		- 9,5	0,013	0 ,9 88	0,193
12		-63	0,122	0,983	0,240
13	I ⁻²⁻² A ₃ A ₃	51	- 0,046	0,987	0,22 (HS)

.

L'étude chromatographique d'une population de 40 cétones aliphatiques saturées, dans un vaste domaine de température (100-210°C) a conduit à l'établissement d'une relation générale entre la rétention et la structure de ces composés. Cette relation qui s'avère excellente, fait intervenir huit paramètres de substitution et cinq paramètres d'interaction variant linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue. Remarquons qu'aux températures élevées, le nombre de paramètres peut être réduit notablement sans que la corrélation ne cesse d'être excellente.

L'établissement des relations entre les paramètres de substitution et d'interaction et la température, permet le calcul des grandeurs de rétention pour chaque cétone à une température quelconque entre 100° et 210°C.

CHAPITRE V

RELATION ENTRE LA STRUCTURE ET LE TEMPS DE RETENTION DES ESTERS ALIPHATIQUES, SATURES

L'étude des cétones, composés à deux directions de développement identiques (DD cétone) montre que la description proposée pour leur structure est suffisamment fine. Il apparaît donc intéressant de traiter d'autres familles selon la méthode utilisée pour les cétones.

Les esters aliphatiques saturés, R-COO-R', qui présentent deux directions de développement différentes, l'une selon R (DD acide), l'autre selon R' (DD alcool), devraient conduire à une extension valable de la méthode précédemment utilisée.

En effet, d'une façon générale, les paramètres dégagés par l'emploi du système DARC contiennent les interactions éventuelles des directions de développement avec le foyer. Par suite, ces paramètres doivent être différents pour des foyers différents. Toutefois, dans le cas des esters, on peut remarquer que DDacide présente une grande analogie avec DDcétone, ces deux directions ayant leur origine de développement OD sur un carbone en α du C = 0.

DD cétone C = C = C et DD acide C = C = C

Par contre, DD n'a pas de raison, à priori, d'être analogue à DD et DD acide ·

Nous disposons d'un échantillon assez riche et suffisamment reprécentatif de la famille étudiée puisqu'il comprend 45 esters répartis (tableau XI) en :

- 19 esters à une seule direction de développements, ramifiés ou non (R ou R' = Me).

- 25 esters lineaires et 20 esters ramifiés .../...

TABLEAU XI

REPARTITION DES ESTERS A L'INTERIEUR DE L'ECHANTILLON ETUDIE

$$DD_{acide} \stackrel{O}{\neq} C \stackrel{O}{=} \stackrel{O}{=} 0 - C \stackrel{DD}{=} DD_{alcool}$$

Groupes	directions de développe- ment	R	R'	nombre de composés
Esters méthyliques	DD acide	ramifiés ou non	Me	11
Acétates	DD alcool	Me	rami fiés ou non	9
Esters à une seule direction de développement	DD acide et DD alcool	ramifiés ou noh Me	Me ramifiés ou non	19
Esters linéaires	DD acide et DD alcool	linéaires —	- liné aires	25
Esters ramifiés	DD acide et	ramifiés	-	20
	DD alcool		ramìfiés	BUS

L'étude de la relation de topo-information se réduit, comme pour les cétones au calcul de l'équation 53 où l'information cherchée I ($\hat{\epsilon}$) est le logarithme du temps de rétention relatif à l'acétate de méthyle log t_R^A . Nous avons choisi ce composé comme référence et non pas le formate de méthyle, de façon à rendre plus évidente les analogies avec les cétones. D'autre part, nous prenons comme foyer, dans le système DARC, l'élément commun à tous les membres de cette famille, c'està-dire \downarrow C- CO - O - C \downarrow .

Nous avons conduit cette étude dans les mêmes conditions que pour les cétones, c'est-à-dire sur colonne SE 30 aux cinq températures suivantes : 210° - 180° - 160° - 140° et 120°C.

La méthode que nous utilisons pour cette étude, comme pour celle des cétones, consiste à fractionner l'échantillon initial en sousfamilles et à calculer les différents paramètres par étapes successives. Nous ne faisons, à priori, aucune hypothèse sur les paramètres de substitution des deux directions de développement.

Les valeurs des logarithmes des temps de rétention relatifs sont portées dans le tableau XVIII. Les conditions sont précisées dans la partie expérimentale (chapitre VIII).

A - ETUDE DES ESTERS METHYLIQUES ET DES ACETATES

L'étude des esters méthyliques et des acétates se trouve simplifiée car ces composes n'ont qu'une seule direction de développement :

> - DD acide' selon R pour les esters méthyliques R-COO-Me. - DD alcool, selon R' pour les acétates Me-COO-R'.

> >

Nous admettrons que l'environnement actif est limité à $1'E_B^1$, ce qui n'est pas tout à fait la même chose que pour les cétones puisque, cette fois, il y a en plus dans le foyer un atome d'oxygène. En fait, selon la direction DD_{acide}, le segment d'environnement limité e_B est analogue à celui des cétones. Or pour les cétones, l'environnement actif ξ^* est limité à l' E_B^1 , c'est-à-dire au segment e_B^1 selon une seule direction de développement. Ainsi, pour les esters, limiter l'environnement actif à l' e_B^1 selon DD_{acide} impose de le limiter aussi à l' e_B^1 selon DD_{acide} pour ne pas seinder l'environnement.

Nous ne ferons, à priori, aucune hypothèse sur le nombre de paramètres introduits, mais nous admettrons toutefois qu'il n'y a pas d'interaction entre les deux groupements méthyle de l'acétate de méthyle, ce qui nous autorise à traiter séparément les deux directions de développement.

1 - Esters méthyliques : R-COO-Me

Four décrire la structure des 11 esters méthyliques de notre échantillon, il est nécessaire d'envisager six substitutions successives différentes à partir du foyer \Rightarrow C- COO - C \Leftarrow .

Le calcul, par la méthode des moindres carrés, conduit à une relation rétention-structure du type :

 $\log \mathbf{t}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{A}} = \mathbf{A}_{1}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{1}} + \mathbf{A}_{2}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{2}} + \mathbf{A}_{3}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{3}} + \mathbf{B}_{11}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{11}} + \mathbf{B}_{12}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{12}} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{I}_{\mathbf{p}}$

Cette relation fait intervenir six paramètres de substitution dont les valeurs sont portées dans le tableau XII pour chasune des températures envisagées.

Or l'examen de ces six paramètres de substitution introduits, permet de formuler l'hypothèse suivante :

- les substitutions A₂ et B₁₂ sont équivalentes à toutes les températures.

Une relation rétention-structure à 5 paramètres peut donc être établie : $\log t_R^A = A_1 I_{A_1} + A_2 I_{A_2} + A_3 I_{A_3} + B_{11} I_{B_{11}} + p I_p$ cor. IV où A₁, A₂, A₃, B₁₁ et p représentent le nombre de substitution dans les

ou A_1 , A_2 , A_3 , B_{11} et p représentent le nombre de substitution dans les positions A_1 , A_2 (ou B_{12}), A_3 , B_{11} et p.

•••/•••

TABLEAU XII

VALEURS DES PARAMETRES DE SUBSTITUTION DES ESTERS METHYLIQUES ET DES ACETATES

	Paramètres de substitution	210°C	180°C	160 °C	140°C	120°C
ESTERS	Substitution I I A I A I A 3 I B 1 1 B 1 1 B	0,170 0,102 0,064 0,162 0,099	0,197 0,115 0,076 0,186 0,112	0,217 0,124 0,085 0,203 0,121	0,241 0,134 0,095 0,222 0,132	0,268 0,142 0,106 0,241 0,139
METHYLIQUES	1 ² 12 p	0 , 169	0,195	0,215	0,234	0,258
	coefficient de corr.	1	0,999	0 , 999	0 , 999	0,999
	critère d'EXNER	0,000	0,002	0,002	0,001	0,002
		0, 150 0,076 0,075	0,168 0,090 0,089	0,182 0,100 0,098	0,197 0,112 0,107	0,213 0,125 0,118
ACETATES	^A 3 B ₁₁ I _B 12 I _p	0,169 0,093 0,169	0,194 0,114 0,195	0,215 0,128 0,214	0,236 0,145 0,235	0,260 0,163 0,258
	coefficient de corr.	1	0,999	0,999	0,999	0,999
	critère d'EXNER	0,000	0,002	0,001	0,001	0,006

Les paramètres obtenus sont calculés par la relation 53

sans simplification.

Les valeurs de ces paramètres sont portées dans le tableau XIII Nous n'avons pas jugé nécessaire de réduire davantage le nombre de paramètres.

La structure des 9 acétates de notre échantillon est entièrement décrite au moyen de six substitutions successives différentes.

Une relation de topo-information du type suivant peut être calculée par la méthode des moindres carrés.

 $\log \mathbf{t}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{A}} = \mathbf{A}_{1}^{\mathbf{i}}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{1}^{\mathbf{i}}} + \mathbf{A}_{2}^{\mathbf{i}}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{2}^{\mathbf{i}}} + \mathbf{A}_{3}^{\mathbf{i}}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{3}^{\mathbf{i}}} + \mathbf{B}_{11}^{\mathbf{i}}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{11}^{\mathbf{i}}} + \mathbf{B}_{12}^{\mathbf{i}}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{12}^{\mathbf{i}}} + \mathbf{p}^{\mathbf{i}}\mathbf{I}_{\mathbf{p}^{\mathbf{i}}}$

Les valeurs de ces six paramètres ainsi introduits sont données dans le tableau XII.

Après examen de ces paramètres, on peut formuler les hypothèses suivantes :

- les positions A_2^i et A_3^i sont équivalentes - les positions B_{11}^i et p' sont équivalentes.

Nous pouvons donc établir la relation rétention-structure suivante faisant intervenir quatre paramètres de substitution :

$\log t_R^A = A_1^* I_{A_1^*} +$	A' I _{A'}	+ ^B ¹ 2 ^I B ¹ ₁₂	+ p' I _{p'}	cor.	V
----------------------------------	--------------------	---	----------------------	------	---

Les valeurs de ces paramètres, calculées par la méthode des moindres carrés aux cinq températures, sont portées dans le tableau XIV. Il n'est pas possible de réduire davantage le nombre de paramètres.

3 - Ensemble des esters ayant une seule direction de développement

Nous allons maintenant traiter l'ensemble des esters qui ont une seule direction de développement :

.../...

 selon DD pour les esters méthyliques
 selon DD pour les acétates. alcool TABLEAU XIII

RELATIONS RETENTION-STRUCTURE DES ESTERS METHYLIQUES leg $\mathbf{t}_{R}^{A} = A_{1}\mathbf{I}_{A_{1}} + A_{2}\mathbf{I}_{A_{2}} + A_{3}\mathbf{I}_{A_{3}} + B_{11}\mathbf{I}_{B_{11}} + \mathbf{p}\mathbf{I}_{\mathbf{p}}$ avec $\mathbf{I}_{A_{2}} = \mathbf{I}_{B_{12}}$

		corr. IVa	corr. IVb	corr. IVc	corr. IVd	corr. IVe
N•	Paramètres	210°C	180 °C	160°C	140°C	120°C
1 2 3 4 5	$ \begin{bmatrix} I \\ I \\ I \\ A \\ I \\ A \\ I \\ B \\ I \\ D \\ I \\ I \\ D \\ I \\$	0,170 0,101 0,064 0,161 0,169	0,197 0,114 0,076 0,185 0,195	0,218 0,123 0,085 0,202 0,215	0,241 0,133 0,095 0,221 0,234	0,268 0,142 0,103 0,240 0,258
coe cor cri	fficient de rélation tère d'EXNER	0 ,999 0,003	0,999 0,004	0,999 0,005	0,999 0,006	0,999 0,010

Nous n'avons pas jugé nécessaire de réduire davantage le nombre de paramètres.

TABLEAU XIV

RELATIONS RETENTION-STRUCTURE DES ACETATES $\log t_R^A = A_1^* I_{A_1^*} + A^* 2 I_{A_2^*} + B_{12}^* I_{B_{12}^*} + p^* I_{p^*}$ avec $I_{A_2^*} = I_{A_3^*}$ $I_{B_{11}^*} = I_{p^*}$

		cor. V a	cor. V b	cor. V c	cor. V d	cor.Ve
N•	Paramètres	210°C	180 °C	160°C	140 ∙ C	120 ° C
1 2 3 4	I I A ¹ I A ¹ 2 I B ¹ 2 I B 1 2 I B ¹ 2 I B ¹ 2 I B ¹ 2 I B ¹ 2 I B ¹ 2 I 2 I D ¹ 2 I D ¹ 2 I 2 I D ¹ 2 I D ¹ 2 I D ¹ 2 I D ¹ 2 I D ¹ 2 I D ¹ 2 I 1 2 I I 1 2 I I 1 2 I 1 2 I 1 2 I 1 2 I 1 2 I 1 2 I 1 2 I 1 2 I 1 2 I 1 2 I 1 2 I 1 2 I 1 2 I 1 1 2 I 1 1 1 1	0,150 0,076 0,093 0,169	0,168 0,090 0,114 0,195	0,182 0,099 0,128 0,214	0,198 0,110 0,145 0,235	0,214 0,123 0,163 0,258
coe cor cri	fficient de rélation tère d'EXNER	0,999	0 , 999 0,0 04	0,999 0,005	0,999 0,006	0,999 0,010
	<u></u>				••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	(BBS)

Il n'est pas possible de réduire davantage le nombre de paramètres.

En effet, la comparaison des neuf paramètres de substitution introduits précédemment (tableaux XII et XIV) permet de considérer les positions p¹ et p comme équivalentes.

Aussi est-il possible de proposer pour les 19 esters ayant une seule direction de développement, une corrélation à huit paramètres qui est très acceptable :

$\log t_R^A$	-	A ₁ I _{A1} +	A2IA2	t	A ₃ I _A	+	^B 11 ^I B	+	ALI	+	A'1 A'1 A'2
	+	^B 12 ^I B12 ⁺	p.I		6	or. V	Ί				

où A_1 , A_2 , A_3 , B_{11} , A_1^* , A_2^* , B_{12}^* et p réprésentent le nombre de substitution dans les positions A_1 , A_2 (ou B_{12}), A_3 , B_{11} , A_1^* , A_2^* (ou A_3^*), B_{12}^* et p (ou p' ou B_{11}^*).

Les valeurs de ces paramètres calculées par la méthode des moindres carrés, aux cinq températures, sont données dans le tableau XV.

B - ETUDE DE L'ENSEMBLE DE L'ECHANTILLON

L'étude des cétones R CO R' a montré que la relation d'addivité des effets de R et d.R', proposée par M.B. EVANS ET J.F. SMITH, n'était pas vérifiée pour les premiers termes jusqu'à l'heptanone-4 ; ce qui impliquait une interaction entre les deux directions de développement.

Pour les esters R COO R¹, l'interaction entre les deux directions de développement ici différentes sera toujours décomposée selon la relation générale 56, en faisant apparaître tous les paramètres d'interaction sur lesquels il ne sera fait, à priori, aucune hypothèse. Toutefois, nous considérerons, pour les cétones, que les interactions entre positions extérieures à l'environnement actif $\hat{\xi}^{*}$ sont toujours nulles.

1 - Esters linéaires : R COO R'

Notre échantillon comporte 25 esters linéaires répartis en :

.../...

TABLEAU XV

RELATIONS RETENTION-STRUCTURE DE L'ENSEMBLE ESTERS AYANT UNE SEULE DIRECTION DE DEVELOPPEMENT

R-COO-R' aves R ou R'=Me

$$\log t_{R}^{A} = A_{1} I_{A_{1}} + A_{2} I_{A_{2}} + A_{3} I_{A_{3}} + B_{11} I_{B_{11}} + A_{1} I_{A_{1}} + A_{2} I_{A_{2}} + B_{12} I_{B_{12}} + p. I_{p}$$

avec $I_{A_2} = I_{B_{12}}$, $I_{A_2} = I_{A_3}$ et $I_p = I_{p^*} = I_{B_{11}^*}$

		cor. VI a	cor. VI b	cor. VI c	cor. VI d	cor. VI e
No	Paramètres	210•	180•	160•	140•	120•
1 2 3 4 5 6 7 8	I I A 1 A 2 A 3 B 1 1 A 1 A 1 A 1 A 1 A 2 A 3 B 1 1 A 2 A 3 B 1 1 A 2 A 3 B 1 1 A 2 A 3 B 1 1 A 2 A 3 B 1 1 A 2 A 3 B 1 1 A 2 A 3 B 1 1 A 2 A 3 B 1 1 A 2 A 3 B 1 1 A 2 A 3 B 1 1 A A A A A A A A A A A A A	0,170 0,101 0,064 0,161 0,150 0,076 0,093 0,169	0,197 0,114 0,076 0,185 0,168 0,090 0,114 0,195	0,218 0,123 0,085 0,202 0,182 0,099 0,128 0,214	0,241 0,133 0,095 0,221 0,198 0,110 0,145 0,235	0,268 0,142 0,103 0,240 0,214 0,123 0,163 0,259
Coe cor Cri	efficient de rélation tère d'EXNER	0,999 0,003	0,999 0,004	0,999 0,005	0,999 0,006	0,999 0,010

 $(u_{\mathcal{L}})$

- 6 esters méthyliques : R COO Me

- 5 acétates Me COO R'

- 14 esters à deux directions de développement R COO R' (R et R' linéaires).

Pour les esters linéaires, le nombre de paramètres de substitution se réduit à quatre $(I_{A_1}, I_{B_{11}}, I_{A_1}, I_p)$ et les paramètres d'interaction sont $I_{A_1A_1}, I_{A_1B_{11}}, I_{B_{11}A_{11}}$ et $I_{B_{11}B_{11}}$

Le calcul de ces 8 paramètres par la méthode des moindres carrés montre que dans ce domaine de température :

- les valeurs obtenues pour I_{A_1} , $I_{B_{11}}$, $I_{A_1^*}$ et I_p (égal à I_p^* et $I_{B_{11}^*}$) sont les mêmes que pour les esters méthylés. - les paramètres d'interactions $I_{A_1A_1^*}$, $I_{A_1B_{11}^*}$, $I_{B_{11}A_1^*}$ et $I_{B_{11}B_{11}^*}$ sont pratiquement nuls.

Ainsi pour les 25 esters linéaires de notre échantillon, nous pouvons calculer, à chaque température envisagée, une relation à quatre paramètres, du type :

$$\log \mathbf{t}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{A}} = \mathbf{A}_{\mathbf{1}}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{\mathbf{1}}} + \mathbf{B}_{\mathbf{1}\mathbf{1}}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{\mathbf{1}\mathbf{1}}} + \mathbf{A}_{\mathbf{1}}^{\mathbf{0}}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{\mathbf{1}}^{\mathbf{0}}} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{I}_{\mathbf{p}}$$
 cor. VII

Les valeurs de ces paramètres sont portées dans le tableau XVI

L'étude de ces esters linéaires conduit donc à une relation plus simple que pour les cétones linéaires, puisqu'il n'y a pas d'interaction entre les deux directions de développement. La relation d'EVANS et SMIDH est alors vérifiée, c'est-à-dire, que dans le cas des esters linéaires, il y a additivité des effets de R et R'.

★ Le nombre de paramètres pourrait-être réduit à trois mais cette réduction rendrait plus difficile la comparaison avec les cétones qui sera établie plus loin.

.../...

RELATIONS RETENTION-STRUCTURE POUR LES ESTERS LINEAIRES DE NOTRE ECHANTILLON R-COO-R'

 $\log \mathbf{t}_{\mathrm{R}}^{\mathrm{A}} = \mathbf{A}_{1}\mathbf{I}_{\mathrm{A}_{1}} + \mathbf{B}_{11}\mathbf{I}_{\mathrm{B}_{11}} + \mathbf{A}_{1}^{\mathrm{s}}\mathbf{I}_{\mathrm{A}_{1}^{\mathrm{s}}} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{I}_{\mathrm{p}}$ avec $\mathbf{I}_{\mathrm{p}} = \mathbf{I}_{\mathrm{p}^{\mathrm{s}}} = \mathbf{I}_{\mathrm{B}_{11}^{\mathrm{s}}}$

		Cor. VII a	Cor. VIIb	Cor. VIIc	Cor. VIId
N•	Paramètres	210•	180•	160•	140•
1 2 3 4	I I B ₁₁ I A ¹ I p	0,168 0,161 0,148 0,169	0,199 0,183 0,167 0,195	0,220 0,201 0,183 0,214	0,241 0,221 0,198 0,235
Coefficient de corrélation		efficient de 0,999		0,999	0,999
Cri	tère d'EXNER	0,002	0,004	0,004	0,003 AH

2 - Ensemble de l'échantillon

Les résultats acquis pour les esters méthylés et linéaires sont considérés comme valables.

Pour l'ensemble des esters R-COO-R' de notre échantillon, le calcul par la méthode des moindres carrés, de tous les paramètres de substitution et d'interaction sur lesquels il n'est fait aucune hypothèse nouvelle, montre que :

- les huit paramètres de substitution I_A , I_A , I_A , I_B , I_{A1} , I_{A2} , I_{A1} , I_{B1} , I_{A1} , I_{A2} , I_{A1} , I_{A1} , I_{A2} , I_{A1} , I_{A1} , I_{A1} , I_{A2} , I_{A1} , I_{A1} , I_{A1} , I_{A1} , I_{A2} , I_{A1} , I_{A1} , I_{A1} , I_{A1} , I_{A1} , I_{A1} , I_{A2} , I_{A1} ,

- trois paramètres d'interaction seulement ne sont pas négligeables ; ces paramètres sont $I_{A_3A_1}$, $I_{A_3A_2}$, $I_{A_3A_3}$

Il est alors possible en tenant compte des remarques ci-dessus de réduire à 11 le nombre de paramètres nécessaires pour calculer les temps de rétention des 45 esters de notre échantillon.

Une relation du type suivant est obtenue pour chaque température envisagée :

$\log \mathbf{t}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{A}} = \mathbf{A}_{1}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{1}} + \mathbf{A}_{2}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{2}} + \mathbf{A}_{3}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{3}} + \mathbf{B}_{11}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{11}} + \mathbf{A}_{1}^{*}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{1}^{*}} + \mathbf{A}_{2}^{*}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{2}^{*}}$
+ $B_{12}^{i}B_{12}^{i}$ + p . I_{p} + $(A_{3}A_{1}^{i})$ $I_{A_{3}A_{1}^{i}}$ + $(A_{3}A_{2}^{i})$ $I_{A_{3}A_{2}^{i}}$ + $(A_{3}A_{3}^{i})I_{A_{3}A_{3}^{i}}$
cor. VIII

Les valeurs des paramètres de substitution et d'interaction sont portées dans le tableau XVII ; une plus grande réduction du nombre des paramètres n'a pas été envisagée.

.../...

TABLEAU XVII

RELATIONS RETENTION-STRUCTURE POUR L'ENSEMBLE DES ESTERS R COO R' DE L'ECHANTILLON

 $\log \mathbf{t}_{\mathbf{R}}^{\mathbf{A}} = \mathbf{A}_{1}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{1}} + \mathbf{A}_{2}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{2}} + \mathbf{A}_{3}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{3}} + \mathbf{B}_{11}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{11}} + \mathbf{A}_{1}^{*}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{1}^{*}} + \mathbf{A}_{2}^{*}\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{2}^{*}} \\ + \mathbf{B}_{12}^{*}\mathbf{I}_{\mathbf{B}_{12}^{*}} + \mathbf{p}\cdot\mathbf{I}_{\mathbf{p}} + (\mathbf{A}_{3}\mathbf{A}_{1}^{*})\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{3}\mathbf{A}_{1}^{*}} + (\mathbf{A}_{3}\mathbf{A}_{2}^{*})\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{3}\mathbf{A}_{2}^{*}} + (\mathbf{A}_{3}\mathbf{A}_{2}^{*})\mathbf{I}_{\mathbf{A}_{3}\mathbf{A}_{2}^{*}} \\ \mathbf{avec} \mathbf{I}_{\mathbf{A}_{2}} = \mathbf{I}_{\mathbf{B}_{12}}, \quad \mathbf{I}_{\mathbf{A}_{2}^{*}} = \mathbf{I}_{\mathbf{A}_{3}^{*}} \quad \text{et} \quad \mathbf{I}_{\mathbf{p}} = \mathbf{I}_{\mathbf{p}^{*}} = \mathbf{I}_{\mathbf{B}_{11}^{*}} \end{aligned}$

		Cor VIII a	Cor.VIIIb	Cor.VIIC	Cor.VIIId
N•	P a ramètres	210 •C	180°C	160 ∙C	140°C
1	I	0,169	0,198	0,219	0,241
2		0,102	0,113	0,122	0,133
3	1 ²	0,063	0,076	0,086	0,095
4	I ^A 3	0,161	0,184	0,202	0,221
5		0,148	0,167	0,183	0,198
6	I	0,076	0,090	0,099	0,109
7	1 ² B.	0,093	0,114	0,128	0,144
8	1 ⁻¹²	0,169	0,195	0,214	0,235
9	IAA	- 0,009	- 0,012	- 0,016	- 0,016
10		- 0,011	- 0,021	- 0,027	- 0,038
11	$I_{A_3}^{-3-2}$	- 0,028	- 0,029	- 0,029	- 0,031
Coeff de ca	ficient orrélation	0,999	0,999	0,999	0,999
Critè	ere d'EXNER	0,003	0,006	0,009	0,007

-65-

TABLEAU XVIII

VALEURS DES LOGARITHMES DES TEMPS DE RETENTION RELATIFS DES ESTERS ALIPHATIQUES SATURES

R-C00-R*

N•	R	R'	210°C	180°C	160 °C	140 •C	120°C
1	Et	Me	0 , 170	0,197	0,218	0,241	0,268
2	iPr	Me	0,272	0,312	0,342	0,375	0,411
3	Pr	Me	0,332	0,382	0,421	0,463	0,510
4	tBa	Me	0,336	0,388	0,427	0,470	0,517
5	i.Bu	Me	0,431	0,495	0,542	0,595	0,649
6	sBu	Me	0,434	0,498	0 ,546	0,597	0,652
7	Bu.	Me	0,501	0,579	0,635	0,698	0,768
8	Am	Me	0,670	0,774	0,851	0,932	-
9	Hex	Me	0,839	0,969	1,065		-
10	Hept	Me	1,008	-	-		– .
11	Ме	Et	0,150	0,168	0,182	0,197	0,214
12	Me	1Pr	0,226	0,259	0,282	0,309	0,338
13	Me	Pr	0,319	0,363	0,397	0,433	0,473
14	Me	s Bu	0,395	0,453	0 ,49 8	0,546	0,600
15	Me	i Bu	0,412	0,477	0,525	0,578	0,637
16	Me	tBu	0,301	0,348	0,380	0,416	0,457
17	Me	nBu	0,488	0,558	0,611	0 ,66 8	0,731
18	Me	nAm	0,657	0,753	0,825	0,903	-
19	Et	Et	0,318	0,366	0,402	0,441	-
20	Et	iPr	0,396	0,457	0,500	0,550	(ULLE)

N•	R	R*	210°C	180°C	160 •C	140•C	120°C
21	Et	Pr	0,487	0,563	0,620	0 ,6 73	-
22	Et	tBu	0,471	0,544	0,598	0,653	-
23	Et	sBu	0,563	0,653	0,719	0,785	-
24	Et	nBu	0,656	0,758	0,832	-	
25	Et	n Am	0,825			-	-
26	Pr	Et	0,479	0,551	0,604	0,661	-
27	Pr	iPr	0 , 557	0,640	0,700	0,771	inter et e
28	Pr	Pr	0 ,6 48	0,744	0 ,819	0,895	
29	Pr	nBu	0,817	0,939	1,031	-	-
30	Pr	nAm	0,986	-	-	-	-
31	iPr	Et	0,422	0,479	0,522	0,573	
32	iPr	Pr	0,591	0,672	0,735	0,808	-
33	s Bu	Et	0,583	0,664	0,730	0,794	-
34	tBa	Et	0,475	0,545	0,595	0,652	-
35	tBu	iPr	0,540	0,612	0,665	0,723	-
36	tBu	Pr	0,644	0,739	0,807	0,88 8	-
37	tBa	tBu	0,588	0,673	0,735	0,801	-
38	tBa	nBu	0,813	0,930	-	-	
39	Bu	Pr	0,817	0,938	-	-	-
40	Bu	Bu	0,986	-	-	-	-
41	Bu	Am	1,155	-		· . –	-
42	Am	Et	0,817	0,940	 ,	-	-
43	Am	Pr	0,986	-	-	-	-
44	Am	Bu	1,154	-			-
45	Me	Me	0,000	0,000	0,000	0,000	08,000

.

. .

C - RELATION ENTRE LES PARAMETRES DE SUBSTITUTION ET D'INTERACTION ET LA TEMPERATURE

Comme pour les cétones, il apparaît que le logarithme des temps de rétention des esters varie linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue. Il en résulte qu'il en est de même pour chaque paramètre I_i.

La relation 57 est donc toujours vérifiée :

-0-

$$I_{i} = a_{j} \frac{1}{T} + b_{i}$$

Les valeurs des coefficients a_i et b_i calculées par la méthode des moindres carrés sont données dans le tableau XIX.

L'étude des relations rétention-structure d'une famille de composés comportant deux directions de développement différentes a permis de généraliser la méthode utilisée pour le traitement des cétones qui possèdent deux directions de développement identiques.

Il est ainsi proposé pour 45 esters aliphatiques saturés, une relation qui s'avère excellente et qui fait intervenir huit paramètres de substitution et seulement trois paramètres d'interaction. Ces paramètres varient linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue

Il est à remarquer que tous les paramètres d'interaction sauf les trois correspondant aux pivalates sont négligeables. Ainsi la relation d'additivité proposée par EVANS et SMITH est beaucoup mieux vérifiée pour les esters que pour les cétones. Nous tenterons d'expliquer ce résultat aux chapitres suivants.

TABLEAU XIX

VARIATION DES PARAMETRES I DE SUBSTITUTION ET D'INTERACTION DES ESTERS ET EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

 $I_{i} = a_{i} \frac{1}{T} + b_{i}$

N•	PARAMETRES	ai	b _i	coeffi cient s de corrélation	eritères d'EXNER
1	I	205	- 0,255	0,999	0,025
2		88	- 0,081	0,998	0,068
3	1 ^{**2}	92	- 0,126	0,999	0,058
4		171	- 0,194	0,999	0,013
5		144	- 0,149	0,999	0,038
6		94	- 0,117	0,999	0,054
7		145	- 0,206	0,999	0,033
8	1 ⁻¹²	188	- 0,220	0,999	0,005
9	IA.A!	- 22	0,035	0,951	0,435
10		- 75	0,145	0,995	0,138
11		- 8	- 0,012	0,922	0,546
	-3-3		· ·		BUS
Talaan noona a				·	(ULLE)

-89-

CHAPITRE VI

GENERALISATION DES RELATIONS RETENTION-STRUCTURE

Pour les deux familles de composés étudiées, nous avons établi deux relations rétention-structure empiriques, qui s'avèrent excellentes dans un vaste domaine de température. Ces relations font intervenir un nombre relativement faible de paramètres de substitution et d'interaction.

Il nous a paru intéressant alors de comparer les facteurs structuraux qui influent sur la rétention des cétones et des esters.

L'interprétation des différences observées entre les valeurs des paramètres structuraux des cétones d'une part, et celles des paramètres correspondants des esters d'autre part, permet une généralisation des relations entre la structure des composés organiques, aliphatiques et saturés et leur rétention en chromatographie en phase vapeur.

A - COMPARAISON DES PARAMETRES STRUCTURAUX DES DEUX FAMILLES ETUDIEES

Les cétones aliphatiques saturées présentent deux directions de développement identiques notées DD_{cétone} alors que les esters aliphatiques saturés en présentent deux différentes notées DD_{acide} et DD_{alcool}. Or, les deux directions de développement DD_{cétone} et DD_{acide} ayant toutes deux une origine de développement OD en α d'un C=0; certaines analogies apparaissent entre les paramètres correspondants de ces deux environnements. Nous noterons, en exposant, C cu E, les positions qui appartiennent respectivement aux cétones et aux esters.

La comparaison des valeurs des paramètres structuraux des cétones (tableau VIII) et des esters (tableau XVII), aux cinq températures étudiées montre (tableau XX) que :

..../...

- les paramètres de substitution en positions A_i sont très différents et ne présentent pas d'analogie à première vue.

-90-

- les paramètres de substitution en positions B, respectives et les paramètres I sont égaux.

- les paramètres de DD des esters ne sont pas comparables à ceux de DD sauf $I_{B_{11}}$ et I_{p} , comme on pouvait l'attendre,

Ainsi :

 $I_{B_{11}}^{c} = I_{B_{11}}^{E}$ $I_{B_{12}}^{c} = I_{B_{12}}^{E}$ $I_{p}^{c} = I_{p}^{E} = I_{p}^{E} = I_{B_{11}}^{E}$

Les anomalies remarquées pour les positions A_i des cétones et esters peuvent être expliquées en faisant apparaître les interactions entre ces positions et le foyer. En effet, les paramètres I_{A_i} des cétones renferment les interactions éventuelles des positions A_i avec le foyer $\downarrow C-CO-C \downarrow$. De même les paramètres I_{A_i} des esters renferment les interactions éventuelles des positions A_i avec le foyer $\downarrow C-CO-C \downarrow c$.

L'égalité observée entre les paramètres de substitution en B₁₁, B₁₂ et p des esters selon DD_a et des cétones, nous conduit à admettre que les positions A_i devraient elles aussi être équivalentes.

Dans cette hypothèse, la différence entre le paramètre I_{A_1} des esters et le paramètre $I_{A_1}^{c}$, des cétones, est égale à la différence des interactions entre la position A_1 et les foyers respectifs.

Ε

$$\mathbf{I}_{A_1}^{\mathbf{E}} - \mathbf{I}_{A_1}^{\mathbf{C}} = \mathbf{I}_{A_1}^{\mathbf{E}} - \mathbf{I}_{A_1}^{\mathbf{C}}$$

Si l'on admet que, du point de vue de la topologie, l'oxygène du foyer ester se comporte comme le carbone correspondant du foyer cétone, cette différence peut être rapportée entièrement à l'interaction entre la position A₁ et l'origine de développement OD'



-91-

$$\mathbf{I}_{A_1}^{\mathbf{E}} - \mathbf{I}_{A_1}^{\mathbf{C}} = \mathbf{I}_{A_1 OD^*}^{\mathbf{E}}$$

Nous pouvons alors calculer $I_{A,OD}^E$ pour chaque température. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau XX.

Si notre hypothèse sur l'interaction de la chaîne carbonée avec le foyer est acceptable, l'interaction I_{A_1OD} calculée pour les esters doit être égale à l'interaction $I_{A_1A_1}^{c}$ calculée dans le cas des cétones. Ceci est bien vérifié pour quatre températures.

L'hypothèse de l'équivalence des positions A, est donc justifiée

Le même raisonnement appliqué à la position A_2 conduit aux mêmes conclusions.

Mais il n'en est pas de même pour les positions A_3 . En effet, $I_{A_3}^E$ est très différent de $I_{A_3}^e$, quelle que soit la température. Ainsi, dans le cas des composés où la position A_3 est occupée, nous ne pouvons plus considérer comme égales les interactions des positions A_3 avec l'oxygène des esters d'une part, et le carbone en « du carbonyle d'autre part. Ceci confirme le caractère particulier de la position A_3 mis en évidence aux chapitres IV et V aussi bien pour la substitution que pour les interactions.

En outre, parmi tous les autres types d'interaction intervenant dans les esters, seules les interactions $I_{A_3A_1}^E$, $I_{A_3A_2}^E$ et $I_{A_3A_3}^E$ ne sont pas négligeables. Elles ne sont pas égales aux interactions cerrespondantes des cétones.

Ainsi en prenant des foyers de même topologie, nous pouvons dire que les substitutions de même type de deux directions de développement analogues, sont équivalentes, mais que la position A₃ joue un rôle bien spécifique dans la substitution correspondante et dans les interact tions où elle intervient.

.../...

-92-

TABLEAU XX

COMPARAISON ENTRE LES PARAMETRES STRUCTURAUX DES CETONES ET DES ESTERS

And the Annual Annua					
Cétones	Esters	210°C	180°C	160 °C	140°C
IB11		0,162	0,186	0,203	0,222
	I _{B11}	0,161	0,184	0,202	0,221
1 _B 12		0,103	0,113	0,120	0,128
	1 _B 12	0,102	0,113	0,122	0,133
P		0,169	0,195	0,214	0,235
	p = p'	0,169	0,195	0,214	0,235
I _{A1} A1		-0,021	-0,013	-0,009	-0,004
	$I_{A_1 \text{OD}}$ $= I_{A_1}^E - I_{A_1}^C$	-0,019	-0,011	-0,006	-0,001
I _{A2} A1		-0,018	-0,022	-0,021	-0,023
	I_{A_2OD} = $I_{A_2}^E - I_{A_2}^c$	-0,022	-0,026	- 0,029	-0,030
I _{A3} A1		-0,006	-0,008	-0,009	-0,010 (UNS)
	$I_{A_3OD'}$ $= I_{A_3}^E - I_{A_3}^C$	- 0,040	-0,037	- 0,034	-0,033

B - GENERALISATION DES RELATIONS RETENTION-STRUCTURE

La comparaison des valeurs des paramètres structuraux introduits lors de l'étude des cétones et des esters, et l'interprétation des différences observées nous autorisent à proposer une relation commune pour 37 cétones et 39 esters. Cette nouvelle population de 76 composés comprend :

- l'ensemble de l'échantillon de cétones à l'exclusion de Me CO neoPe, Me CO CH Et₂, Me CO C Et₃ qui font intervenir $I_{B_{13}}$, $I_{B_{13}}$ et $I_{B_{31}}$, paramètres qui n'ont pas de correspondant dans la population d'esters étudiés.

- l'ensemble de l'échantillon d'esters à l'exclusion des pivalates t Bu COO k' qui fait intervenir des interactions bien spécifiques.

Sans faire aucune hypothèse, il est alors possible de calculer pour 76 composés, la méthode des moindres carrés, une relation rétentionstructure faisant intervenir 13 paramètres, soit :

- 8 paramètres de substitution selon I_{A_1} , I_{A_2} , I_{A_3} (égal à $I_{B_{12}}$) $I_{B_{11}}$ et I_p (égal à I_p ; et $I_{B_{11}}$) et I_{A_1} , I_{A_2} (égal à I_{A_3}) et $I_{B_{12}}$ - 5 paramètres d'interaction : $I_{A_1A_1}$ (égal à I_{A_1OD}), $I_{A_1A_2}$ (égal à I_{A_2OD}) $I_{A_1A_3}$, $I_{A_2A_2}$ et $I_{A_3A_3}$.

D'ou la relation :

$$\log \mathbf{t}_{R}^{A} = \mathbf{A}_{1} \mathbf{I}_{A_{1}} + \mathbf{A}_{2} \mathbf{I}_{A_{2}} + \mathbf{A}_{3} \mathbf{I}_{A_{3}} + \mathbf{B}_{11} \mathbf{I}_{B_{11}} + \mathbf{p} \mathbf{I}_{p} + \mathbf{A}_{1}^{*} \mathbf{I}_{A_{1}^{*}} + \mathbf{A}_{2}^{*} \mathbf{I}_{A_{2}^{*}} \\ + \mathbf{B}_{12}^{*} \mathbf{I}_{B_{12}^{*}} + (\mathbf{A}_{1}\mathbf{A}_{1}) \mathbf{I}_{A_{1}A_{1}} + (\mathbf{A}_{1}\mathbf{A}_{2}) \mathbf{I}_{A_{1}A_{2}} + (\mathbf{A}_{1}\mathbf{A}_{3}) \mathbf{I}_{A_{1}A_{3}} \\ + (\mathbf{A}_{2}\mathbf{A}_{2}) \mathbf{I}_{A_{2}A_{2}} + (\mathbf{A}_{3}\mathbf{A}_{3}) \mathbf{I}_{A_{3}A_{3}}$$

Les valeurs de ces paramètres à trois températures (tableau XXI) sont égales à celles précédemment calculées séparément pour les cétones et les esters.

• • • / • • •

TABLEAU XXI

RELATIONS RETENTION-STRUCTURES COMMUNES AUX CETONES ET AUX ESTERS

 $\log \mathbf{t}_{R}^{A} = \mathbf{A}_{1}\mathbf{I}_{A_{1}}^{I} + \mathbf{A}_{2}\mathbf{I}_{A_{2}}^{I} + \mathbf{A}_{3}\mathbf{I}_{A_{3}}^{I} + \mathbf{B}_{11}\mathbf{I}_{B_{11}}^{I} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{I}_{p}^{I} + \mathbf{A}_{1}^{*}\mathbf{I}_{A_{1}}^{*}$ $+ \mathbf{A}_{2}^{*}\mathbf{I}_{A_{2}^{*}}^{I} + \mathbf{B}_{12}^{*}\mathbf{I}_{B_{12}^{*}}^{I} + (\mathbf{A}_{1}\mathbf{A}_{1})\mathbf{I}_{A_{1}A_{1}}^{I} + (\mathbf{A}_{1}\mathbf{A}_{2})\mathbf{I}_{A_{1}A_{2}}^{I}$ $+ (\mathbf{A}_{1}\mathbf{A}_{3})\mathbf{I}_{A_{1}A_{3}}^{I} + (\mathbf{A}_{2}\mathbf{A}_{2})\mathbf{I}_{A_{2}A_{2}}^{I} + (\mathbf{A}_{3}\mathbf{A}_{3})\mathbf{I}_{A_{3}A_{3}}^{I}$

aves $I_{A_3} = I_{B_1}$; $I_p = I_p$; I_{A_1} ; $I_{A_2} = I_{A_3}$; $I_{A_3} = I_{A_3}$;

N •	Paramètres	210•	180°	160•
1	I _{A.}	0,189	0,210	0,225
2	I	0,124	0,140	0,151
3	1 ⁻²	0,103	0,113	0,121
4	I ³ B.	0,161	0,185	0,202
5		0,169	0,195	0,214
6	IALA	-0,022	-0,013	-0,007
7		-0,019	-0,024	-0,026
8		-0,006	-0,007	-0,009
9		-0,010	-0,013	-0,016
10		+0,060	+0,063	+0,067
11	1 ^{**} 3**3	0,148	0,167	0,182
12		0,077	0,090	0,099
.13	I ⁻² B <mark>1</mark> 2	0,093	0,114	0 , 128
Coef: corre	ficient de Slation	0,999	0,999	0,999
Critère d'EXNER		0,005	0,006	0,001

-95-

L'examen des paramètres structuraux introduits respectivement pour les cétones et les esters et l'interprétation des différences observées a montré que les deux directions de développement DD cétone et DD acide sont équivalentes, excepté la position A₃ qui est bien spécifique. Ceci nous a permis de proposer une corrélation d'une grande valeur empirique pour 76 composés mixtes, ce qui démontre une fois de plus l'importance de la topologie dans l'étude de ces relations rétentionstructure.

- 0 -

-96-

-0--

CHAPITRE VII

DISCUSSION DES RESULTATS

La relation que nous avons obtenue entre la rétention en chromatographie en phase vapeur et la structure de 76 composés appartenant à deux familles distinctes est d'une grande valeur empirique. Aussi apparaît-il intéressant de tenter une interprétation physicochimique des paramètres introduits, et de dégager toute l'importance de la topologie dans l'étude de telles relations.

A - NATURE DU PHENOMENE OBSERVE

La rétention observée résulte en général d'interactions entre d'une part, le soluté et d'autre part, la masse et la surface de la phase stationnaire et la surface du support.

Selon D.E. MARTIRE (73), dans le cas d'une phase stationnaire apolaire, comme celle que nous avons utilisée, l'adsorption à l'interface gaz-liquide est négligeable. En effet, alors que l'adsorption à l'interface gaz-liquide est négligeable pour tous les solutés, non polaires et polaires dans le cas d'une phase non polaire, un important effet existe quand on passe des solutés non polaires sur une phase polaire.

L'adsorption par le support, que nous ne pouvons chiffrer faute d'avoir utilisé plusieurs colennes de charges différentes joue certainement un rôle peu important ici, compte-tenu de la proportion élevée (30%) de phase stationnaire. Nous la négligerons donc.

Nous admettrons ainsi, que nous mesurons bien l'interaction du soluté avec la masse du solvant.

B - ESSAI DE SEPARATION DES EFFETS DE LA CHAINE ET DES FONCTIONS

Nous remarquons que, lorsque le degré de substitution augmente,

.../...

l'effet observé est la somme de deux types d'interactions. La présence du dipole permanent du carbonyle (cétones ou esters) introduit, en plus des forces de dispersion dues à la chaîne carbonée, des forces d'induction qui dépendent du moment dipolaire du composé et de l'encombrement stérique au voisinage du carbonyle et dont nous ne peuvons observer que des variations. Une corrélation directe avec le moment dipolaire ne peut être tentée car les moments dipolaires des composés étudiés sont connus dans un petit nombre de cas seulement et ne semblent pas varier beaucoup avec la structure.

Pour les cétones, nous avons cherché à évaluer ces effets indirectement, par une méthode de contribution de groupes en utilisant les $c^{\text{*}}$ et E_{s} de TAFT (74) qui mesurent les effets inductifs et stériques des groupements alcoyles.

La corrélation entre log t_R^A et la somme des σ des groupes R et R¹ dans une cétone R CO R¹ montre que les composés ayant le même nombre d'atomes de carbone en α du carbonyle s'alignent sur des droites parallèles mais ceci n'est pas significatif, compte-tenu de la relation linéaire approximative entre les σ ^{*} et le nombre d'atomes de carbone. Pour les groupes de cétones isomères, il n'apparaît pas de corrélation particulière avec les σ ^{*} comme d'ailleurs on pouvait l'attendre avec une phase apolaire sur laquelle les forces d'interaction avec les dipoles du soluté ne sont pas prépondérantes.

Le rôle de l'encombrement stérique au voisinage du carbonyle est évalué en portant log t_R^A en fonction des E_s^o de Taft (74) qui chiffrent approximativement l'encombrement stérique des radicaux alcoyle. Il n'y a pas de corrélation apparente mais lorsque l'encombrement augmente le temps de rétention diminue. Il n'est pas possible de séparer ce qui dans cet effet, revient à la chaîne de ce qui revient au carbonyle.

Une corrélation faisant intervenir les deux effets inductif et stérique n'est pas possible pour l'ensemble de la population de

•••/•••

-98-
cétones étudiées car les valeurs des paramètres $\sigma^{\text{#}}$ et E_{s}° ne sont pas connus pour tous les groupes alcoyle présents. Pour les 26 cétones utilisables à 210°C, la relation obtenue par la méthode des moindres carrés n'est pas satisfaisante (coefficient de corrélation = 0,629, critère d'EXNER = 0,826).

C - TENTATIVE D'INTERPRETATION DES EFFETS STRUCTURAUX

Lorsque la substitution a lieu à l'extérieur de l'environnement actif, la variation correspondante de la rétention doit être attribuée entièrement à la chaîne carbonée. Nous vérifions bien que I_p, contribution d'un maillon CH₂ est constant pour les cétones et les esters et de plus prend la même valeur que dans le cas des alcanes normaux. Il serait donc possible d'introduire dans la relation générale de topo-information ces alcanes normaux.

Lorsque la substitution a lieu à l'intérieur de l'environnement actif, la signification des paramètres est moins claire car ils traduisent la somme des deux effets dûs à la modification de la chaîne d'une part, et à la modification du foyer d'autre part. Nous ne pouvons pas actuellement séparer la contribution de chacun de ces deux effets. sur les paramètres de substitution et d'interaction puisque nous n'avons qu'une information pour deux effets. Toutefois, il faut remarquer l'analogie des environnements ayant pour origine de développement un carbone en α d'un C=0 (cétones et esters). D'autre part, les différences observées entre les positions A_3^E et A_3^C montrent bien le caractère spécifique de cette troisième substitution du carbone en α du C=0.

En outre, la valeur élevée et positive de l'interaction I confirme le comportement particulier des cétones bitertiaires déjà observé en spectroscopie (68, 69). Le temps de rétention relative-

ment élevé de la ditertiobutyleétone ne peut s'expliquer par l'effet stérique de la chaîne, ni par l'encombrement du carbonyle qui joueraient en sens inverse. L'hypothèse d'une déformation importante du nuage électronique du carbonyle déjà avancée lors de l'étude spectroscopique 68, 69) permet d'expliquer assez bien, qualitativement, l'effet observé.

D - DEVELOPPEMENTS FUTURS

Le travail que nous avons commencé peut se poursuivre dans deux directions : extension de la corrélation empirique à d'autres familles de composés et interprétation physico-chimique des paramètres dégagés.

L'étude sur SE 30 de plusieurs autres familles de composés organiques aliphatiques saturés permettra de généraliser davantage la relation obtenue pour les cétones et esters. En effet, l'étude des éthers-cxydes, que nous nous proposons d'entreprendre dans un avenir proche devrait conduire à la mise en évidence d'analegies entre les paramètres de l'environnement éther et ceux de l'environnement alcool des esters.

L'étude des relations rétention-structure sur SE 30 à plusieurs températures n'a pas permis de séparer les effets d'entropie des effets d'enthalpie. Nous espérons obtenir des résultats plus intéressants en combinant l'étude des effets de la température et la polarité de la phase stationnaire.

L'étude de plusieurs familles sur des phases stationnaires de polarité différente devrait nous permettre une interprétation plus élaborée des paramètres de substitution et d'interaction. Ces études ultérieures devraient nous conduire aussi à séparer plus précisément les effets dus à la chaîne carbonée, des effets dus aux différents foyers envisagés pour la description des composés étudiés.

-101-

CHAPITRE VIII

PARTIE EXPERIMENTALE

A - CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'appareil utilisé est un Aerograph A 700 muni d'un détecteur à conductibilité thermique.

Dans les généralités sur la théorie de la méthode utilisée, nous avons vu que de nombreux facteurs ont une influence sur la détermination des grandeurs de rétention.

Il faut remarquer tout d'abord qu'il est difficile d'avoir un débit rigoureusement constant pendant toute la durée des mesures. L'utilisation des grandeurs de rétention relatives semble alors souhaitable. Les variations de débit étant souvent lentes, il suffit de déterminer le temps de rétention de l'étalon juste avant et après la mesure de celui du composé étudié et de faire la moyenne, on en déduit alors un temps de rétention relatif très acceptable.

Les temps de rétention ont été calculés à partir des distances de rétention, sur le papier enregistreur et mesurés directement au chronomètre.

En outre, il semble nécessaire que la quantité injectée soit la même pour le composé étudié et pour l'étalon, ce qui se traduit par des aires de pic sensiblement égales.

Comme le temps de réponse du catharomètre varie avec la température du bloc et l'intensité du courant de pont du filament, il faut que ces deux grandeurs soient rigoureusement constantes pour

toutes les mesures effectuées et ceci quelque soit la température envisagée pour la colonne.

Les conditions de travail sont alors les suivantes :

- colonne en acier inoxydable 5'. 1/4 "
- phase stationnaire SE 30 à 30% sur chromosarb W 60/80
- température de l'injecteur : 205°C
- température du détecteur : 215°C
- gaz porteur : hélium
- débit : 20 ml/mn
- enregistreur Honeywell.
- courant de pont : 175 mA
- quantité injectée : inférieure à 0,1 ^µ 1.

Dans toutes nos mesures, la température de la colonne est supérieure ou à peu près égale à la température d'ébullition des composés élués.

Pour chaque composé, il a été fait 5 à 10 mesures. La reproductibilité des résultats en log t_R^A dans une série de mesures et dans plusieurs séries différentes est de 1 % en moyenne. L'erreur sur le logarithme du temps de rétention relatif est de 0,006 unités logarithmiques, soit une erreur de 1 à 1,5 %.

B - COMPOSES ETUDIES

1 - <u>Cétones R-CO-R</u>!

Les 40 cétones aliphatiques saturées qui constituent notre échantillon ont quatre origines différentes notées a, b, c et d dans le tableau XXII.

TABLEAU XXII

ORIGINE DES CETONES R-CO-R' ETUDIEES

- Légende : a) Oxydation des alcools correspondants b) Alcoylation de la pinacoline

 - c) Cétones prises dans la collection du laboratoire
 - d) Produits FLUKA

R ^e	Me	Et	iPr	Pr	t Bu	Bu.	Am
Ne	đ	-	(20)	-	-	ł	-
Et	đ	d	a		Ъ	-	-
Pr	d	d	a	đ	Ъ	-	-
iPr	d	-	đ	-	b	-	-
Bu.	d	đ	a	d	с	đ	-
i.Bu	đ	-	-	-	-		-
s.Bu	d	-	ł	4 44	-	-	-
t Ba	d			•	I	-	-
n Am	đ	đ	a	d	С	-	С
neoPe	C	ł	-	-		-	49 4
C H(Et) ₂	đ	-	4	-	•	-	-
n Hex	đ	đ	a	ł	c		-
n Hept	đ	d	-	-	-	-	BUS
c (st) ₃	C	-	••••		-		(unit)
n Oct	đ	-		-			-
n Nom	đ	-	-	-	-	-	-

-103-

a) Oxydation des alcools correspondants

Nous avons préparé des cétones isopropylées par oxydation des alcoels correspondants selon W.A. MOSHER et F. C. WHITMORE (75). Ces alcoels ont été obtenus par une méthode magnésienne à partir des dérivés halogénés et de l'isobutyraldéhyde :

 $R^*X \xrightarrow{Mg} R^*MgX \xrightarrow{iPr CHO} iPr - CH - R^*$

 $3 \text{ iPr} - CH - R' + 2 CrO_3 + 6 H^+ \rightarrow 3 iPr - C - R' + 2 Cr^{3+} + 6 H_2O$

Les rendements en cétones pures ainsi obtenues varient entre 30 et 58%.

La pureté des produits (supérieure à 98%) a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne non polaire (SE 30) et sur une colonne polaire (DEGS).

Les températures d'ébullition et les indices de réfraction concordent avec ceux de la littérature.

b) Alcoylation de la pinacoline

Nous avons préparé selon A. HALLER et Ed. BAUER (76) trois cétones tertiobutylées en méthylant et en éthylant la pinacoline par les iodures d'alcoyle correspondants et l'amidure de sodium.

$$(CH_3)_3 \stackrel{C}{\longrightarrow} \stackrel{C}{\longrightarrow} \stackrel{C}{\longrightarrow} \stackrel{CH_3}{\longrightarrow} \stackrel{H_2Na}{\longrightarrow} \stackrel{(CH_3)_3}{\longrightarrow} \stackrel{C}{\longrightarrow} \stackrel{CH_2}{\longrightarrow} \stackrel{HH_3}{\longrightarrow} \stackrel{CH_2}{\longrightarrow} \stackrel{HH_3}{\longrightarrow} \stackrel{CH_2}{\longrightarrow} \stackrel{HH_3}{\longrightarrow} \stackrel{CH_3}{\longrightarrow} \stackrel{CH_3}{\longrightarrow} \stackrel{CH_2}{\longrightarrow} \stackrel{HH_3}{\longrightarrow} \stackrel{CH_3}{\longrightarrow} \stackrel{CH_3}$$

$$(CH_{3})_{3} C - C = CH_{2} + IR^{*} \rightarrow \begin{cases} (CH_{3})_{3} C - C - CH_{2} - R^{*} \\ (CH_{3})_{3} C - C - CH_{2} \end{cases}$$

+ Na I

Les rendements en cétones obtenues pures varient entre 6 et 20 % et auraient pu être améliorés, mais une petite quantité de produits purs nous suffisait.

La pureté des produits a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur, et les constantes physiques coïncident avec celles de la littérature.

c) Cétones prises dans la collection du laboratoire

d) Produits FLUKA

Toutes les autres cétones de notre échantillon proviennent des laboratoires FLUKA; leurs constantes physiques coïncident avec celles de la littérature. La purcté des produits déterminée par chromatographie en phase gazeuse est supérieure à 98 %.

2 - Esters R-COO-R¹

Les 45 esters aliphatiques saturés qui constituent notre échantillon ont cinq origines différentes, notées a, b, c, d, et e dans le tableau XXIII.

a) Estérification d'acides carboxyliques par des

alcools

 $\mathbf{R} \operatorname{COOH} + \mathbf{R}^{\dagger} \operatorname{OH} \rightleftharpoons \operatorname{RCOOR}^{\dagger} + \operatorname{H}_{2} \operatorname{O}$

Nous avons mis dans tous les cas un excès d'un des deux réactifs de façon à déplacer l'équilibre vers la droite.

La pureté des produits a été vérifiée par chromatographie en phase vapeur. Leur identification a été faite d'après leurs constantes physiques et leur spectre I.R.

TABLEAU XXIII

ORIGINE DES ESTERS DE NOTRE ECHANFILLON

R-C00-R'

Légende :

a) Estérification d'acides carboxyliques par des alcools
b) Action de chlorure d'acides sur des alcools

- c) Produits B. D. H.
- d) Produits FLUKA
- e) Produits K € K

R ⁹ R	Me	Et	iPr	Pr	Bu	i Bu	s Ba	t Bu	Am
Me	a	a	C	C	С	С	e	e	a
Et	С	С	e	e	e		b	e	Ъ
iPr	e	d	1	е	-	-	-	-	-
Pr	с	đ	e .	e	ę			-	е
t Ba	đ	ď	Ъ	Ъ	Ъ	-	-	Ъ	-
iBu	е	` -	-	1	-	-	-	-	
sBa	a	a	-	-	-	-	-	-	-
Bu.	a	-	-	e	e	-	-	-	е
Am	e	e	-	e	е	-	-	-	-
Hex	e	-		-	-		-	·	-
Hept	c	-	-			-	-	-	BUS
									UILE

b) Action de chlorure d'acides sur des alcools

 $R CO C1 + R'OH \rightarrow R CO_{2}R' + HC1$

Cette réaction nous a permis de préparer des esters ramifiés que nous avons identifiés par leurs constantes physiques et leur spectre I.R.

Leur pureté vérifiée par chromatographie en phase vapeur est supérieure à 98 %.

c) Produits B. D. H.

La plupart des acétates proviennent des laboratoires B. D. H., leurs constantes physiques coïncident avec celles de la littérature. La pureté des produits est supérieure à 97 %.

d) Produits FLUKA

Trois esters de notre échantillon proviennent des laboratoires FLUKA.

e) Produits K C K

De nombreux esters proviennent des laboratoires K 6 K, nous en avons vérifié leurs constantes physiques qui concordent avec celles de la littérature.

CONCLUSION

-108-

L'étude bibliographique des relations proposées antérieurement, entre la structure des composés chimiques et leur rétention en chromategraphie en phase vapeur, a révélé, que ces relations n'étaient pas satisfaisantes pour de vastes populations.

L'utilisation du système DARC nous a permis de décrire plus finement la structure de 40 cétones et 45 esters aliphatiques saturés. Les relations entre le legarithme des temps de rétention relatifs et la structure ainsi définie, obtenues pour chacune des deux familles étudiées, et vérifiées à plusieurs températures, font intervenir un nombre relativement faible de paramètres de substitution et d'interaction. Les valeurs de ces paramètres structuraux montrent que les effets, sur la rétention, de l'environnement en α du C=0, sont comparables pour les cétones et les esters ; ce qui nous autorise à proposer, pour une population de 76 composés mixtes, une relation d'une grande valeur empirique.

Dans le but de généraliser davantage cette relation, nous nous proposons d'étudier le comportement en chromategraphie en phase vapeur des autres familles chimiques et en particulier des éthers-oxydes aliphatiques saturés. L'étude de ces familles sur des phases stationnaires de polarité différente sera entreprise dans le but de fournir une interprétation physico-chimique plus élaborée des paramètres structuraux.

- 0 -

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J. TRANCHANT, "Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse" Massem et Cie (Eds) Paris 1968.
- 2) J.C. GIDDINGS "Dynamics of chromatography, Part. 1, Principles and theory" Vol. I "Chromatographic Serence Series" J.C. GIDDINGS et R.A. KELLER (Eds) Marcel Dekker, New York, 1965.
- 3) E. HEFTMANN "Chromatography" (2ème Ed) Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1967, p. 190.
- 4) A.J.P. MARTIN et R.L.M. SYNGE, Biochem. J. 1941, 35, 1358.
- 5) H. LEVY et L. ROTH "Elements of Probability", Oxford University Press, London, 1946, p. 81.
- 6) J.C. GIDDINGS, Anal. Chem. 1962, 34, 1186
- 7) J.C. GIDDINGS, Nature, 1959, 184, 357
- 8) J.J. VAN DEEMTER, F.J. ZUIDERWEG, et A. KLINKENBERG Chem. Eng. Sci. 1956, 5, 271.
- 9) J. BRICTEUX et G. DUYCKAERTS, J. Chromatog. 1966, 22, 221.
- a) R.A. ORWOLL et P.J. FLORY, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 6814.
 b) R.A. ORWOLL et P.J. FLORY, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 6822.
- 11) E. KOVATS, Helv. Chem. Acta., 1958, 41, 1915-32.
- 12) E. KOVATS, Z. Anal. Chem., 1961, 181, 351-66.
- 13) L.S. ETTRE, Anal. Chem. 1964, 36, 31A.
- 14) J.H. DHONT, Nature, 1963, 198, 990.
- 15) G. GUIOCHON, Anal. Chem., 1964, 36, 1672-4.
- 15) B.I. ANVAER, V.G. BEREZKIN, V.M. SAKHAROV, Zadovsk. 1ab. 1966, 32, 669-75.
- 17) C. D'ABRIGEON, B. MAUME, C. BARON, Bull. Soc. Chim. 1967, 415, (7), 2329.

.../...

18) B. MAUME, Thèses, Dijon, 1965.

19)	M.R. HOARE et J.H. PURNELL, Research (London) 1955, 8, 541
20)	M.R. HOARE et J.H. PURNELL, Trans. Faraday, Soc. 1956, 52, 222.
21)	A.T. JAMES et J.P. MARTIN, J. Appl. Chem. (London) 1956, 6, 105.
22)	J. FRANC (a) Coll. Czech. Chem. Comm. 1960, 25, 1573 (b) " " " 1961, 26, 596.
23)	M. WURST, Microchem. Acta. 1966, 379.
24)	L. N. VOROB'EV, Coll. Czech. Chem. Comm. 1962, 27, 1045.
25)	V.M. SAKHAROV, Neftekhimiya, 1965, 5, 762.
26)	J.A. FEATHER, V. GOLD, J. Chem. Soc. 1965, 1752.
27)	F.N. WILLIAMS, H.W. CARHART, J. Gas. Chromatog. 1968, 6, 280.
28)	H. VAN DUIN, Biochem. et Biophys. Acta 1952, 9, 580.
29)	A. T. JAMES, Biochem. J. 1952, 52, 242.
30)	N.H. RAY, J. Appl. Chem. (London) 1954, 4, 21.
31)	V.G. BEREZKIN et V.S. KRUGLIKOVA, Neftekhimiya, 1962, 2, 845.
32)	M. DUCROS, Notes Tech. 1963, Nº 126, 72 pp.
33)	M. DUCROS, NASA Doc Nº 63, 22485, 1963, 85 pp.
34)	C. MERRITT, J.T. WALSH, D.H. ROBERTSON et A.I. Mc CARTHY, J. Gas Chromatog. 1964, 2 (4), 125.
35)	A. S. LESCHINER et V.I. LUSHCHIK, Zh. Analit. Khim., 1966, 21 (6),757.
36)	G.N. FREIDLIN, Yu. L. VYSOTHSKII et V.I. BUSHINSKII Zh. Obshch. Khim 1966, 36 (7), 1193.
37)	G. GUIOCHON dans "Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse (J. tranchant) Masson 1964, p. 136 et suivantes.
38)	A. WEHRLI et E. KOVATS, Helv. Chem. Acta, 1959, 42, 2709-36.
39)	C. MERRITT et J.T. WALSH, Anal. Chem. 1962, 34, 903-7.
40)	J. F. SMITH, Chem. Ind. (London) 1960, 1024-5.
41)	M.B. EVANS et J.F. SMITH, Nature, 1961, 190, 905-6.
42)	M.B. EVANS et J.F. SMITH, J. Chromatog. 1962, 8, 303-7.

..../...

-110-

- 43) A.T. JAMES, J. Chromatog. 1959, 2, 552.
- 44) T.K. MIWA, Anal. Chem. 1969, 41 (2), 307.
- 45) E.C. BATE-SMITH et R.G. WESTALL, Biochem., Biophys. Acta, 1950, 4, 427.
- 46) A.J.P. MARTIN, Biochem. Soc. Symp. 1949, 3, 4.
- 47) B.A. KNIGHTS et G.H. THOMAS, Nature 1962, 194, 833 et Anal. Chem. 1962, 34, 1046.
- 48) A.J. SOLO, S.W. PELLETIER, Anal. Chem. 1963, 35, 1584-7.
- 49) S. HARA, T. WATABE, Y. IKE, et N. IKEKAWA, Chem. Pharm. Bull, 1967
 15, 1041.
 IKEKAWA et Coll. Anal. Chem. 1968, 40, 1139.
- 50) Y. CHUMAKOV, M.N. FILIPPOVITCH, V.A. DEGTYAREV, Reakts. Tartirsk Gas. 1967, 4, 302-9
- 51) B.L. KARGER, Y. ELMEKRIK, R.L. STERN, Anal. Chem. 1968, 40, 1227-32.
- 52) P.E. PORTER, CH. DEAL et F.H. STROSS, J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 2999.
- 53) G.J. PIEROTTI, CH. DEAL, E.L. DERR et P.E. PORTER, J. Am. Chem. Soc. 1956, 78, 2989.
- 54) V.Z. SHARF, L.N. ANDREEV, S.A. PONOMAREVA, A.A. NAZARYAN, Neftekhimiya, 1967, 7, 314-17.
- 55) V.A. FERAPONTOV, E.I. KARPEISKAYA, Izv. Akad. Nauk. URSS, Ser. Khim. 1965, 2088.
- 56) V.G. BEREZKIN et V.S. KRUGLIKOVA, Izv. Akad. Nauk URSS. Ser. Khim. 1964 (8) 1505-7.
- 57) J.K. HAKEN, P. SOUTER, J. Gas Chromatog. 1965, 3, 348.
- 58) J.R. YOUNG, Chem. and Ind. 1958, 594.
- 59) M.R. GUERIN, C.V. BANKS, J. Gas Chromatog. 1966, 4, 428.
- 60) G. SCHOMBURG a) J. Chromatog. 1966, 23 1-17 et 18-41
 b) Separ. Sci. 1966, 1, 339-70
 c) J. Chromatog. 1964, 14, 157
- 61) J. K. HAKEN, J. Chromatog. 1966, 23, 375-81.
- 62) J.E. DUBOIS, F. HENNEQUIN, M. CHASTRETTE, Bull. Soc. Chim., 1966, p. 3568.
- 63) J. E. DUBOIS et H. VIELLARD
 a) Bull. Soc. Chim. 1968, 3, 900-904
 b) Bull. Soc. Chim. 1968, 3, 905-912
 c) Bull. Soc. Chim. 1968, 3, 913-919.
- 64) J.E. DUBOIS, D. LAURENT, H. VIELLARD, C.R. Acad. Sci. 1967, 264, p. 1019.

- 65) J.E. DUBOIS, F. HENNEQUIN, M. BOUSSU (à paraître).
- 66) J.E. DUBOIS, G. LENFANT et M. CHASTRETTE, C.R. Acad. Sei. 1967, 265, 602.

67) G. LENFANT, M. CHASTRETTE, J.E. DUBOIS (à paraître).

68) J.E. DUBOIS et A. MASSAT. C.R. Acad. Sci., t. 265B, 757-760.

69) J.E. DUBOIS et A. BIENVENUE, C.R. Acad. Sci. 1963, 256, 5351.

70) O. EXNER, Coll. Czech. Chem. Comm. 1966, 131, 3222.

71) M.B. EVANS et J.F. SMITH, J, Chromatog. 1961, 5, 300-7

72) J.E. DUBOIS et D. LAURENT C.R. Acad. Sci. 268A, 405-8.

73) D.E. MARTIRE Anal. Chem. 1966, 38, 244.

- 74) R.W. TAFT in steric Effects in Organic Chemistry (M.S. NEWMAN editor, Wiley 1956).
- 75) W.A. MOSHER et F.C. WHITMORE, J. Am. Chem. Soc. 1948, 2545.
- 76) A. HALLER et Ed. BAUER, C.R. Acad. Sci. 1910, 150, 582.

-:-:-:-

