n°d'ordre 285 50376 1973

381

8261 8201 954e

LHESE

présentée à

L' UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

par

DOCLEAR ES SCIENCES DHASIÓNES

Gérard LENFANT

Docteur de Troisième cycle
Maître Assistant

à l'Institut Universitaire de Lille

SENTER

APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE
DE COMPOSES ALIPHATIQUES SATURES
DE COMPOSES ALIPHATIQUES SATURES
MONOFONCTIONNELS

Soutenue le 3 Juillet 1973 devant la Commission d'Examen

Président Rapporteur Examinateurs

Membre invité

MM.C.GLACET
M. H. BONASTRE
M. J. BONASTRE
M. J. BONASTRE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER DEHEUVELS, DEHORNEN DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine, Directeur de l'Institut de Biologie Maritime et Régionale de Wimereux.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre

M. BEAUFILS Jean-Pierre

M. BECART Maurice

M. BIAYS Pierre

M. BLOCH Vincent

M. BONNEMAN Pierre

M. BONTE Antoine

M. BOUGHON Pierre

M. BOURIQUET Robert

M. CAPET Marcel-Françis

Astronomie

Chimie Générale

Physique

Géographie

Psychophysiologie

Chimie et Physico-Chimie Industrielle

Géologie Appliquée

Mathématiques

Biologie Végétale

Institut de Préparation aux Affaires

M. CELET Paul

M. CONSTANT Eugène

M. CORSIN Pierre

M. DECUYPER Marcel

M. DEFRETIN René

M. DELATTRE Charles

M. DURCHON Maurice

M. FAURE Robert

M. FOURET René

M. GABILLARD Robert

M. GEHU Jean-Marie

M. GLACET Charles

M. GONTIER Gérard

M. GUILLAUME Jean

M. HEUBEL Joseph

M. JOLY Robert

Me LENOBLE Jacqueline

M. LOMBARD Jacques

M. MONTARIOL Frédéric

M. MONTREUIL Jean

M. POUZET Pierre

Mme SCHWARTZ Marie-Hélène

M. TILLIEU Jacques

M. TRIDOT Gabriel

M. VAILLANT Jean

M. VIDAL Pierre

M. VIVIER Emile

M. WERTHEIMER Raymond

M. ZEYTOUNIAN Radyadour

Géologie

Physique Industrielle-Electronique

Paléobotanique

Mathématiques Générales

Biologie Marine

Géologie Générale

Zoologie Générale et Appliquée

Mécanique

Physique

Radio-Electricité-Electronique

Institut Agricole

Chimie Organique

Mécanique

Biologie Végétale

Chimie Minérale

Biologie (Amiens)

Physique Expérimentale

Sociologie

Chimie Appliquée

Chimie Biologique

Informatique

Analyse Supérieure

Physique Théorique

Chimie

Mathématiques

Automatique

Biologie Animale

Physique

Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon

M. DELHAYE Michel

M. FLATRES Pierre

M. LEBRUN André

M. LINDER Robert

M. LUCQUIN Michel

M. PARREAU Michel

M. PRUDHOMME Rémy

M. SCHILTZ René

Physiologie Animale

Chimie

Géographie

Electronique

Botanique

Chimie Physique

Mathématiques Appliquées

Droit et Sciences Economiques

Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean

M. BILLARD Jean

M. BODARD Marcel

M. BOILLET Pierre

M. DERCOURT Jean-Michel

M. DEVRAINNE Pierre

M. GOUDMAND Pierre

M. GRUSON Laurent

M. GUILBAULT Pierre

M. LACOSTE Louis

M. LANDAIS Jean

M. LEHMANN Daniel

Mme LEHMAN Josiane

M. LOUCHEUX Claude

M. MAES Serge

Mle MARQUET Simone

M. MONTEL Marc

M. MONTUELLE Bernard

M. PANET Marius

M. PROUVOST Jean

Physique

Physique

Botanique

Physique

Géologie

Chimie Minérale

Chimie Physique

Mathématiques

Biologie

Biologie

Chimie

Mathématiques

Mathématiques

Chimie

Physique

Mathématiques

Physique

I.U.T Lille

I.E.E.A

Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel

M. ANDRE Charles

M. ANGRAND Jean-Pierre

M. ANTOINE Philippe

M. AUBIN Thierry

M. BART André

M. BEGUIN Paul

M. BKOUCHE Rudolphe

M. BOILLY Bénoni

M. BONNEMAIN Jean-Louis

M. BONNOT Ernest

M. BOSCQ Denis

M. BRIDOUX Michel

Economie Politique

Sciences Economiques

Géographie

Mathématiques

Mathématiques

Biologie

Mécanique des Fluides

Mathématiques

Biologie

Biologie Végétale

Biologie Végétale

Mathématiques

Chimie

- 1. BRUYELLE Pierre
- M. CAPURON Alfred
- 4. CARREZ Christian
- M. CORDONNIER Vincent
- M. CORTOIS Jean
- . COULON Jean
- DEBOURSE Jean-Pierre
- . DEBRABANT Pierre
- . DELAUNAY Jean-Claude
- M. DEPREZ Gilbert
- 1. DERIEUX Jean-Claude
- 1. DOUKHAN Jean-Claude
- M. DRIEUX Baudouin
- M. DYMENT Arthur
- M. ESCAIG Bertrand

Mme EVRARD Micheline

- 1. FONTAINE Jacques André
- 1. FONTAINE Jacques Marie
- M. FOURNET Bernard
- M. FROELICH Daniel
- M. GAMBLIN André
- M. GOBLOT Rémi M. GOSSELIN Gabriel
- 1. GRANELLE Jean-Jacques
- M. GUILLAUME Henri
- M. HERMAN Maurice
- 1. JOURNEL Gérard

Mle KOSMANN Yvette

- M. KREMBEL Jean
- M. LABLACHE COMBIER Alain
- M. LAURENT François
- 1. LAVAGNE Pierre
- Mle LEGRAND Denise
- Mle LEGRAND Solange
- 4. LENTACKER Firmin
- M. LEROY Jean-Marie
- M. LEROY Yves
- M. LHENAFF René

Géographie et Aménagement Spatial Biologie Animale

I.E.E.A

Informatique

Physique

I.E.E.A

Sciences Economiques et Sociales

Sciences Appliquées

Sciences Economiques et Sociales

Physique (I.U.T.)

Bilogie (I.U.T)

Physique

I.E.E.A

Mathématiques

Physique

Chimie (I.U.T)

Génie Electrique

I.U.T Lille

I.U.T Lille

Sciences Appliquées

Géographie

Mathématiques

Sociologie

Sciences Economiques

Sciences Economiques et Sociales

Physique

Sciences Appliquées

Mathématiques

Chimie

Chimie

Automatique

Sciences Economiques et Sociales

Mathématiques

Mathématiques

Géographie et Aménagement Spatial

E.N.S.C.L.

Electronique

Géographie

M. LOCQUENEUX Robert

M. LOUAGE Françis

M. LOUCHET Pierre

M. MAHIEU Jean-Marie

Mme MAILLET Monique

M. MAIZIERES Christian

M. MALAUSSENA Jean-Louis

M. MERIAUX Emile

M. MESSELYN Jean

M. MIGEON Michel

M. NICOLE Jacques

M. PAQUET Jacques

M. PARSY Fernand

M. PECQUE Marcel

M. PERROT Pierre

M. PERTUZON Emile

M. PONSOLLE Louis

M. POVY Jean-Claude

M. RACZY Ladislas

Mme RENVERSEZ Françoise

M. ROUSSEAU Jean-Paul

M. ROY Jean-Claude

M. SALMER Georges

M. SEGUIER Guy

M. SIMON Michel

M. SLIWA Henri

M. SMET Pierre

M. SOMME Jean

Mle SPIK Geneviève

M. THERY Pierre

M. TOULOTTE Jean-Marc

M. TREANTON Jean-René

M. VANDORPE Bernard

M. VILETTE Michel

M. WERNER Georges

M. WATERLOT Michel

Mme ZINN JUSTIN Nicole

Physique

Sciences Appliquées

C.U.E.E.P

Physique (I.U.T)

Sciences Economiques

I.E.E.A

Sciences Economiques et Sociales

Sciences de la Terre

Physique

Chimie (Sciences Appliquées)

Chimie (E.N.S.C.L.)

Sciences Appliquées

Mathématiques

Chimie

Chimie

Biologie

Chimie (Valenciennes)

Sciences Appliquées

Physique

Sciences Economiques et Sociales

Physiologie Animale

Biologie

Radio Electricité Electronique

Electronique

Psychologie

Chimie

Physique

Géographie

Chimie Biologique

Calais

Sciences Appliquées

Sciences Economiques et Sociales

Chimie Physique

Génie Mécanique

Informatique (I.U.T)

Géologie

Mathématiques

A mon Epouse et à mes Enfants, A mes Parents et Beaux-Parents,

en témoignage de mon affection.

"L'essentiel est invisible pour les yeux, on ne voit bien qu'avec le coeur"

Antoine DE SAINT-EXUPERY

A la mémoire de Madame R. DRAN Professeur à la Faculté des Sciences de LILLE. En hommage

à

Monsieur M. CHASTRETTE

Professeur à l'Université Claude Bernard de LYON-I

qui a inspiré ce travail et l'a dirigé avec une bienveillante attention.

En témoignage de ma reconnaissance et de mon attachement.

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 Madame DRAN à la Faculté des Sciences de Lille.

Il a été poursuivi dans le laboratoire de Chimie Organique de Madame EVRARD-HEUDE à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Monsieur GLACET, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE a aimablement accepté la présidence du Jury ; je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie très respectueusement Monsieur BACCHUS, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE pour l'honneur qu'il m'a fait en s'intéressant aux résultats de mes recherches.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame EVRARD-HEUDE, Directrice du Département de Chimie de l'Institut Universitaire de Technologie de LILLE, pour ses encouragements et la sympathie, qu'elle a toujours témoignée à mon égard. Je la remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire et également d'avoir accepté de juger ce travail.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur le Professeur BONASTRE de l'Université de PAU et lui suis très reconnaissant d'avoir bien voulu siéger à ce Jury.

Je ne saurais oublier Madame REMY, Ingénieur au Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information de LILLE; qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide amicale et efficace qu'elle m'a toujours apportée.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur BECART, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de LILLE qui a permis la réalisation matérielle de l'ouvrage.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	Pages
CHAPITRE PREMIER - IDENTIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE	3
1.1. Les méthodes chromatographiques d'identification	5
1.1.1. Utilisation des grandeurs de rétention	5
1.1.2. Utilisation des relations du type	
comportement-comportement	8
1.1.3. Utilisation des relations du type	
comportement-structure	9
1.1.4. Utilisation de méthodes indirectes	15
1.2. Définition des objectifs	16
1.2.1. Choix des objectifs	17
1.2.2. Analyse des données et des contraintes	17
1.2.3. Construction du modèle logique	19
1.2.4. Formulation des résultats	20
1.2.5. Contrôle des résultats	21
BIBLIOGRAPHIE	22
CHAPITRE DEUXIEME - CONSTRUCTION DU MODELE MATHEMATIQUE	26
2.1. Principe de la génération de la structure	27
2.1.1. Description topologique	28
2.1.2. Priorité des positions	32

2.2. Relations de topologie-information	35
2.2.1. Equation fondamentale	35
2.2.2. Composés à une direction de développement	38
2.2.2.1. Cas des méthylcétones	41
2.2.2.2 Cas des esters	42
2.2.2.3. Cas des nitriles	43
2.2.2.4. Cas des thiols	44
2.2.3. Composés à deux directions de développement	45
2.2.3.1. Cas des cétones	51
2.2.3.2. Cas des esters	51
2.2.3.3. Influence de la température	
sur les paramètres structuraux	52
2.3. Intérêt du modèle mathématique	56
2.0. Interet du modere mathematique	30
2.3.1. Utilisation des Indices de rétentio de KOVATS	56
2.3.2. Prévision des grandeurs de rétention	59
2.3.3. Identification des composés chimiques	61
2.4. Conditions expérimentales	63
BIBLIOGRAPHIE	74
CHAPITRE TROISIEME - IDENTIFICATION DE LA CHAINE CARBONEE D'UN	
COMPOSE ALIPHATIQUE SATURE MONOFONCTIONNEL	75
3.1. Cas des composés à une direction de développement	76
3.1.1. Principe de la détermination des positions	
occupées	77
3.1.2. Organigramme du programme	80

3.1.2.1. Organigramme du programme principal	81
3.1.2.2. Organigramme de la procédure "BRANCHE"	83
3.1.2.3. Organigramme de la procédure "P"	83
3.1.3. Tests du programme	86
3.1.4. Formulation des résultats	88
3.2. Cas des composés à deux directions de développement	95
3.2.1. Généralisation du principe de division	
en branches de développement	95
3.2.2. Organigramme du programme	96
3.2.3. Tests du programme	104
3.2.3.1. Précautions préliminaires	106
3.2.3.2. Test par les cétones	108
3.2.3.3. Test par les esters	108
3.2.3.4. Influence de la température sur le	
nombre de solutions	111
3.3. Conclusion	114
BIBLIOGRAPHIE	
CHAPITRE QUATRIEME - ANALYSE DES RESULTATS ET PERSPECTIVES	
DE DEVELOPPEMENT	116
4.1. Comparaison des paramètres structuraux	117
4.1.1. Notion d'environnement actif	117
4.1.2. Notion d'environnement spécifique	120
4.2. Perspectives de développement	127
4.2.1. Identification du groupe fonctionnel	128
4.2.2. Généralisation de la méthode d'iden-	
tification à plusieurs segments d'environnement	128
4.2.3. Interprétation physico-chimique des paramètres	130
BIBLIOGRAPHIE	132
	133
CONCLUSION	100

TABLE DES FIGURES

ET TABLEAUX

		Pages
TABLEAU	1 - Relations comportement-cmoportement en chromatogra-	
	phie gaz-liquide	10
TABLEAU	2 - Relations comportement-structure en chromatographie	
	gaz-liquide	14
FIGURE	1 - Exemples de représentation du foyer pour quelques	
	familles chimiques	29
FIGURE	2 - Topomodèle de la diméthyl-3,3 Octanone-4	30
FIGURE	3 - Description d'un segment d'environnement	31
FIGURE	4 - Trace d'une population	33
FIGURE	5 - Interdépendance des positions dans le premier seg-	
	ment d'environnement limité e _B	34
FIGURE	6 - Obtention des relations topologie-information	36
FIGURE	7 - Logarithme du temps de rétention relatif en fonction	
	du nombre d'atomes de carbone	39
TABLEAU	3 - Composés à une direction de développement.	
	Valeurs des paramètres structuraux à plusieurs températures	46
TABLEAU	4 - Additivité des effets des chaînes carbonées à 210°C	50
TABLEAU	5 - Composés à deux directions de développement. Valeurs	
	des paramètres structuraux à plusieurs températures	53
TABLEAU	6 - Coefficients thermiques des paramètres structuraux	54
TABLEAU	7 - Valeurs des paramètres structuraux calculés d'après	
	les résultats de I.D. ALLEN et J.K. HAKEN	58
FIGURE	8 - Prévision de l'information à partir du modèle mathématique	60
FIGURE	9 - Identification des composés chimiques	62
TABLEAU	8 - Valeurs des logarithmes des temps de rétention relatifs	
	expérimentaux des thiols et des nitriles aliphatiques saturés	65
TABLEAU	9 - Valeurs des logarithmes des temps de rétention relatifs	
	des cétones aliphatiques saturées	66

TABLEAU	10 -	Valeurs des logarithmes des temps de rétention relatifs	
		des esters aliphatiques saturés	68
TABLEAU	11 -	Valeurs des logarithmes des volumes de rétention relatifs	
		expérimentaux des aldéhydes aliphatiques saturés	70
TABLEAU	12 -	Logarithmes des temps de rétention relatifs et incréments	
		d'indices d'esters	71
FIGURE	10 -	Principe de la détermination des positions occupées	
		dans le topomodèle	78
FIGURE	11 -	Organigramme du programme principal d'identification	
		des composés à une direction de développement	82
FIGURE	12 -	Organigramme de la procédure BRANCHE	84
FIGURE	13 -	Organigramme de la procédure P	85
TABLEAU	13 -	Identification de la structure de la chaîne carbonée	
		de composés aliphatiques saturés	87
TABLEAU	14 -	Correspondance entre le D.E.L des groupes alkyles R	
		limités E _B et leur représentation habituelle en	
		nomenclature systématique	90
TABLEAU	15 -	Test du programme d'identification des composés à	
		une direction de développement	93
FIGURE	14 -	Identification des composés à deux directions de	
		développement. Etablissement de la matrice 12/12	
		d'interaction et repérage des interactions	97
FIGURE	15 -	Organigramme du programme principal d'identification	
		des composés à deux directions de développement	100
FIGURE	16 -	Organigramme de la procédure "D.E.V"	102
FIGURE	17 -	Constitution de la matrice-solution relative à l'ester	
		suivant : (Et) ₂ CH - COO - C (Et) ₂ (iPr)	105
FIGURE	18 -	Exemples d'identification de cétones aliphatiques saturées	109
FIGURE	19 -	Exemples d'identification de cétones aliphatiques saturées	110
FIGURE	20 -	Exemple d'identification d'esters aliphatiques saturés	112
FIGURE	21 -	Identification de composés aliphatiques saturés. Influence	
		de la température sur le nombre de solution	113
TABLEAU	16 -	Logarithmes des temps de rétention relatifs des alcanes normaux	119
FIGURE	22 -	Directions de développement des cétones et esters	122
TABLEAU	17 -	Comparaison des paramètres de substitution des cétones et des ester	rs123
TABLEAU	18 -	Comparaison des paramètres d'interaction	124
TABLEAU	19 -	Relations rétention-structure communes aux cétones et aux esters	126

INTRODUCTION

La Chimie, qui est une Science parmi d'autres, ne se contente pas de jouer un rôle parmi les Sciences de la Nature mais elle tient en outre une place importante dans l'ensemble de la pensée humaine car elle est le berceau de l'idée de structure. Comment ne pas être frappé, comme F. DAGOGNET (*) par le fait que le modèle chimique a capté et séduit les esprits, les a dotés d'une méthode, aussi bien les zoologistes que les psychologues, tous tenants de la science expérimentale. La raison de la situation privilégiée de cette Science, n'est-elle pas dans ce que la chimie de LAVOISIER et celle d'AUGUSTE LAURENT sont des confirmations de cette loi de développement méthodologique qui corrèspond à une exigence primitive de l'esprit humain, à savoir, de se saisir d'abord du simple pour reconstruire et dériver le complexe et ensuite d'analyser le complexe pour en proposer une représentation simple.

Mais avec F. DAGOGNET ne pouvons-nous pas affirmer que la représentation reflète moins qu'elle n'agrandit car c'est la peinture qui ennoblit et révèle le modèle. En outre, le seul fait de représenter découvre la source formelle d'une organisation, ainsi la reproduction n'estelle pas une authentique production, n'est-elle pas la clef pour connaître ? LAVOISIER et plus encore MENDELEEFF l'ont vérifié. Ce dernier a conceptualisé les données accumulées et de leur mise en ordre a tiré un système capable justement d'énoncés nouveaux.

Il apparaît alors combien est importante dans ce mode de pensée la démarche originelle et essentielle du chimiste que constituent l'analyse d'un corps et sa caractérisation par une formule structurale.

Certes, les techniques d'analyse ont évolué , certaines se sont affinées, d'autres comme la chromatographie gaz-liquide, sont apparues récemment mais toutes répondent aux mêmes préoccupations du chimiste : connaître et reconnaître. Or, comment tenir l'inventaire d'un monde démesuré que le chimiste ne cesse pas d'élargir ? Comment codifier l'immense savoir accumulé ? Ne faut-il pas alors passer du problème ancien de l'ordre et de l'ordination à celui de l'indispensable ordinateur qui manipule et traite le savoir ou l'information ? Identifier un composé chimique est-ce toujours consulter des tables de comportements d'espèces chimiques connues ? Au contraire, identifier, aujourd'hui, n'est-ce pas créer une structure à partir d'une symbolique qui permet de traduire et de mémoriser l'essentiel, et d'en comparer le comportement ainsi prévu à celui observé.

Ainsi nous nous sommes proposés de mettre au point une méthode d'identification par chromatographie gaz-liquide, connaissant les grandeurs de rétention des composés, et en utilisant les techniques de l'informatique. Cette méthode est basée sur la construction d'un modèle mathématique faisant correspondre de façon biunivoque la rétention à la structure de ces composés.

(★) F. DAGOGNET

Agrégé de philosophie et Docteur en médecine, enseigne à la Faculté des Lettres de Lyon; il y étudie plus spécialement l'histoire et la méthodologie des Sciences expérimentales. Dans son livre "TABLEAUX et LANGAGES DE LA CHIMIE" (Editions du Seuil, Paris 1969), il montre le caractère créateur d'une linguistique qui est, bien plus que l'outil d'une reproduction de la matière, une production par elle-même.

CHAPITRE PREMIER

IDENTIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE

GAZ - LIQUIDE

La détermination des structures chimiques et l'identification des composés, ont imposé, de par la complexité du problème, l'élaboration de méthodes finement structurées, basées sur l'existence d'un nombre relativement faible de séries nomologues ou de classes de substances chimiques, particulièrement dans le domaine de la chimie organique. Mais ce qui caractérise l'analyse organique en général c'est la nécessité d'isoler, à l'état suffisamment pur les différents constituants d'un mélange avant tout essai d'identification.

La détermination des constantes physiques (point d'ébullition, point de fusion, indice de réfraction, densité) est souvent la première démarche, d'autant plus qu'elle constitue un test de pureté. L'analyse qualitative élémentaire indiquera la présence d'atomes tels que azote, halogène, soufre etc... et les tests de solubilité pourront donner des renseignements sur la classe chimique à laquelle appartient ce composé. L'utilisation de réactions chimiques caractéristiques indiquera, souvent de façon précise, la nature de groupes fonctionnels. Il sera alors possible de localiser le composé dans une série déterminée et d'apporter des confirmations par la préparation de dérivés caractéristiques présentant des constantes physiques bien établies.

Par la suite les méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie d'absorption Ultra-Violette, visible et Infra-Rouge, la spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire et de masse, ont beaucoup simplifié l'identification des composés organiques principalement dans la recherche des groupes fonctionnels. Ces méthodes sont rapides et ne nécessitent la mise en oeuvre que de très petites quantités de matière.

Les méthodes chromatographiques d'analyse qualitative ont permis la séparation aisée des constituants d'un mélange et leur identification sans isoler au préalable les différents composés à l'état pur. Voilà l'un des avantages les plus importants de cette technique qu'est la chromatographie en phase vapeur. Mais, dès son avènement, plusieurs méthodes ont été préconisées

pour faciliter l'identification d'un composé! Afin de dégager les aspects essentiels de ce problème une analyse bibliographique des méthodes utilisées s'avère nécessaire.

1.1. LES METHODES CHROMATOGRAPHIQUES D'IDENTIFICATION

1.1.1 - UTILISATION DES GRANDEURS DE RETENTION

L'analyse qualitative classique par chromatographie en phase vapeur est basée sur la comparaison du temps de rétention du composé inconnu avec celui obtenu, dans les mêmes conditions, pour un composé bien déterminé. C'est la méthode la plus simple qui est largement utilisée dans la pratique quotidienne pour l'identification des constituants d'un mélange dont on suspecte la composition. On pourrait penser qu'il suffit alors d'établir des tables des grandeurs de rétention absolues obtenues dans des conditions précises, pour différentes phases stationnaires. La grandeur de rétention directement accessible d'après le chromatogramme est le temps de rétention absolu t_R. Mais, seul le temps passé par le soluté dans la phase stationnaire doit être pris en considération, c'est donc le temps de rétention réduit t'_R qui est représentatif du phénomène chromatographique. Il est à noter aussi que A.B. LITTLEWOOD (1) a introduit le volume de rétention spécifique Vg en rapportant le volume de rétention absolu V_N à l'unité de masse de phase fixe dans la colonne et à 0° C.

En fait ces grandeurs sont très liées aux conditions expérimentales et sont peu reproductibles d'une colonne à une autre. En particulier le rôle du support n'est pas à négliger car celui-ci adsorbe souvent (68) le soluté. Pour éviter ces inconvénients il y a lieu d'utiliser les 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 grandeurs de rétention réduites :

$$t'_{RA}^{E} = \frac{t'_{RA}}{t'_{RE}} = \frac{V'_{RA}}{V'_{RE}} = V'_{RA}^{E} \quad (1)$$

L'utilisation de ces grandeurs de rétention relatives est beaucoup plus commode que celle des grandeurs absolues puisque les influences des 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 soit aussi voisin que possible de celui du soluté étudié afin de ne pas diminuer la précision. En outre, ces grandeurs de rétention relatives ont l'avantage d'être proportionnelles aux variations d'énergie libre et autorisent ainsi une discussion quantitative des différents effets.

Dans le but de normaliser les diverses méthodes utilisant les grandeurs relatives plusieurs auteurs ont introduit différents indices ou facteurs de rétention.

On envisage, cette fois, non pas un étalon de référence, mais une échelle de référence, en se basant sur le fait que pour une colonne donnée et une température choisie le logarithme des volumes de rétention spécifiques varie linéairement en fonction du nombre N d'atomes de carbone dans une série homologue :

$$\log Vg = a N + b$$
 (2)

En prenant les paraffines normales comme référence E. KOVATS (2) a proposé l'utilisation des Indices I, calculés selon la formule :

$$I = 200 \frac{\log Vg(x) - \log Vg(Pz)}{\log Vg(Pz+2) - \log Vg(Pz)} + 100 z$$
avec
$$Vg(Pz) < Vg(x) < Vg(Pz+2)$$

Vg est le volume de rétention spécifique et Pz une paraffine normale à z atomes de carbone. L'établissement de cette formule repose sur le fait que E. KOVATS attribue, par définition, aux paraffines normales des indices égaux à 100 fois leur nombre d'atomes de carbone (exemple : 800 pour l'Octane).

Il est à remarquer que cette formule peut s'appliquer aux volumes de rétention absolus $V_{\rm N}$ ou réduits $V'_{\rm R}$ et même aux temps de rétention réduits $t'_{\rm R}$.

Différents auteurs (3,4,5) ont discuté les avantages et les inconvénients de ce système. Il apparait que les indices de rétention I sont plus reproductibles que les grandeurs de rétention relatives, varient peu en général avec la température, ne sont pratiquement pas influencés par les variations de débit 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. Il faut signaler aussi que l'utilisation des Indices de KOVATS sur des phases stationnaires polaires se heurte à quelques difficultés de sorte que certains auteurs (60,6) ont proposé un autre système général basé que l'emploi de certaines séries homologues autres que les n-alcanes. Par ailleurs, si l'on détermine l'indice de rétention d'un soluté, sur deux phases stationnaires de polarité différente, polaire (Ip) et apolaire (Ia), mais à une même température alors selon A. WEHRLI et E. KOVATS (6) on définit des increments d'indices:

$$\Delta I = Ip - Ia$$
 (4)

Ces grandeurs sont liées à la nature et à la position des groupes fonctionnels entrant dans la constitution de la molécule.

D'autres systèmes à peu près similaires ont été introduits : les indices de rétention J de C. D'ABRICEON et Coll. (7), les facteurs de rétention $R_{\times 9}$ de M.B. EVANS et J.F. SMITH (8) et les indices fonctionnels I_F de C. MERRIT et J.T. WALSH (9).

Mais, il peut être intéressant, par ailleurs, de pouvoir prévoir a priori les grandeurs de rétention des composés dont on soupçonne l'existence dans le mélange. Comme chaque propriété physique ou chimique se reflete sur le comportement chromatographique des composés, on remarque que beaucoup d'entre elles peuvent se corréler linéairement avec les paramètres de rétention selon des relations du type comportement-comportement (10).

1.1.2. UTILISATION DES RELATIONS DU TYPE COMPORTEMENT-COMPORTEMENT

De telles relations relient les propriétés chromatographiques à d'autres propriétés des composés étudiés.

Lorsque l'analyse chromatographique est effectuée sur une phase stationnaire non polaire, l'ordre d'élution des membres d'une série homologue est déterminé par leurs points d'ébullition. De nombreux exemples sont signalées dans la littérature (3, 11,12,13). Dans certains cas, on obtient aussi une relation linéaire quand l'analyse est conduite sur une phase polaire (13,14). A. MATUKUMA (62) établit une relation qui permet de calculer un indice de rétention approché à partir des températures d'ébullition des solutés et H. M. TENNEY (63) vérifie une relation entre le volume de rétention spécifique, la température d'ébullition et le coefficient d'activité. Mais d'une façon générale, ces relations ne sont valables ni pour les premiers termes des séries homologues linéaires ni pour les isomères ramifiés.

Quelques auteurs ont proposé des relations linéaires entre le logarithme des grandeurs de rétention et le moment dipolaire (15). le parachor (16), la réfraction molaire (17,18), le pK (19) et l'entropie (20).

Enfin A.T. JAMES (21) a remarqué le premier que des droites sont obtenues en portant les logarithmes des temps de rétention relatifs de plusieurs hydrocarbures sur une phase donnée, en fonction de ceux obtenus sur une autre phase. D'autres exemples ont suivi (22, 23).

Dans ce même ordre d'idées, la notion intéressante des incréments d'indice déjà introduite (page 7) a permis d'identifier des amines primaires secondaires et tertiaires (24).

Par ailleurs, J. BRICTEUX et G. DUYCKAERT (25) utilisent le fait que sur une phase donnée, des séries homologues se comportent différemment en fonction de la température et dressent un diagramme des logarithmes des temps de rétention à une température en fonction de ceux obtenus à une autre température, ce qui leur permet de distinguer, par exemple, les paraffines cycliques des autres.

Mais toutes les familles étudiées par ces méthodes ne comportent pas en général beaucoup de composés, et en outre peu d'isomères ramifiés sont traités.

Le tableau 1 présente une vue d'ensemble de ces relations du type comportement-comportement, dans lesquelles la structure d'un composé chimique est expriméepar l'intermédiaire d'une propriété directement liée à celle-ci.

Mais la structure elle-même peut être exprimée au moyen de paramètres convenablement choisis, c'est ainsi qu'ont été introduites des relations du type comportement-structure (10).

1.1.3. UTILISATION DES 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

RELATIONS COMPORTEMENT-COMPORTEMENT
EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

TABLEAU 1

AUTEURS	COMPOSES	PARAMETRES	REFERENCES
J.H. DHONT	isoalcanes	point d'ébullition	3
H.F. MARTIN et Coll.	dérivés de phénothiazine	"	11
T.L. CHAN G et C. KARR	alcanes-isoalcanes oléfines	n	12
D.W. · GRANT et Coll.	dérivés aromatiques	"	13
A. MATUKUMA	alcanes	"	62
H.M. TENNEY	hydrocarbures variés et composés oxygénés	point d'ébullition	63
J. FRANC	phénols et dérivés nitrés aromatiques	et coefficient d'activité moment dipolaire	15
M. WURST	esters, aldéhydes hydrocarburesnsilanes		16
L.N. VOROB'EV	esters, aldéhydes, cétones	réfraction molaire	17
V.N. SAKHAROV	hydrocarbures	•	18
J.A. FEATHER et V. GOLD	alcoyl-pyridines	pK	19
F.N. WILLIAMS et H.W. CARHART	alcanes, alcoylbenzènes alcools, cétones	entropie	20
4.T. JA MES et J.P. MARTIN	hydrocarbures	rétention sur une autre colonne	22
R.V. ØLOVIYA et Coll.	amines	incréments d'indices	24
J. BRICTEU X et G. DUYCKAERT	paraffines	rétention à une autre température	25 BUS

structure. Il est alors souvent commode de considérer une molécule particulière comme une perturbation d'un modèle convenablement choisi. On distinguera les relations additives et les relations constitutives.

La plus simple des relations additives est celle, bien connue (27, 28, 29), entre le logarithme du volume de rétention spécifique et le nombre d'atomes de carbone (relation 2):

cette relation n'est vérifiée convenablement que pour les séries homologues à l'exclusion des premiers termes. Cette linéarité est due au fait que le logarithme du volume de rétention spécifique d'un soluté est directement relié à l'énergie libre de la solution du soluté dans la phase liquide stationnaire, l'énergie libre d'une solution étant, par ailleurs, une fonction approximativement additive des groupes constituant la molécule de soluté.

On remarquera que pour des composés homologues, une relation de ce type est équivalente aux relations rétention-parachor ou rétention-réfraction molaire signalées plus haut car ces deux grandeurs varient linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone.

Se basant sur l'additivité de l'énergie libre M.B. EVANS et J.F. SMITH (8a) ont introduit une méthode d'interpolation pour la prévision du temps de rétention $t_{RI,2}$ du composé R_I - X - R_2 connaissant les temps de rétention $t_{RI,1}$ et $t_{R2,2}$ des composés R_I - X - R_I et R_2 - X - R_2 , où X est un groupe fonctionnel quelconque; la relation suivante serait alors vérifiée :

$$\log t_{RI,2} = \frac{I}{2} (\log t_{RI,I} + \log t_{R2,2})$$
 (5)

Les relations constitutives font intervenir des incréments associés à des groupes structuraux. Ces incréments sont autant de paramètres qui dérivent de modèles théoriques ou d'un traitement particulier des données expérimentales. Il en est ainsi des incréments qui permettent de rapporter les grandeurs de rétention d'une molécule particulière à celles d'un modèle de référence. Ainsi G. SCHOMBURG (29) propose une méthode qui peut être utilisée pour prédire l'ordre de grandeur des indices de rétention d'hydrocarbures aliphatiques saturés sur une phase non polaire. En introduisant le "facteur homomorphique", il calcule l'incrément d'indice entre un hydrocarbure normal et les isomères correspondants. Par ailleurs $A.W.\ LADON$ (65) calcule le logarithme du temps de rétention réduit d'un hydrocarbure C_{n+2} ramifié, connaissant ceux des hydrocarbures C_n et C_n + I.

Mais d'une façon générale, en accord avec la théorie de V.M. TATEVSKII (26) les déterminations sont basées sur la relation :

$$P = \sum_{i,j} n_{ij} \cdot \Gamma_{ij}$$
 (6)

dans laquelle Γ_{ij} est la contribution d'un élément structural et n_{ij} le nombre d'éléments structuraux dans la molécule de composé. La propriété P sera exprimée en logarithme des grandeurs de rétention ou en indices de rétention I.

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.

Ainsi V.G. BEREZKIN et ses collaborateurs ont proposé la détermination des temps de rétention des alcanes ramifiés par référence aux alcanes normaux en introduisant la contribution d'éléments structuraux selon la formule précédente (30,31).

Pour traiter, selon le même raisonnement, des problèmes particuliers, principalement en chimie aromatique ou hétérocyclique, on a choisi des modèles de référence non linéaires. Ainsi L.E. COOK et F.M. RAUSHEL (36) calculent l'indice de rétention $I_{\rm x}$ d'un dérivé monosubstitué du benzène en envisageant la contribution $I_{\rm b}$ du noyau benzénique et la contribution $I_{\rm c}$ du substituant :

$$I_x = I_b + I_s$$

De nombreux exemples d'utilisation d'un modèle de référence non linéaire existent dans la littérature (32,33,34,35,66,67).

Enfin une autre approche qui conduit à son terme l'idée d'incrémentation, consiste à décomposer la molécule en différents groupes structuraux affectés d'incréments empiriques (37,38,39). Dans ce domaine l'introduction par J. TAKA'CS et ses collaborateurs (40) d'indices atomiques et de liaisons pondérés par des indices d'interaction semble très interessante. Après s'être intéressés à la variation de l'indice de rétention en fonction de la température de colonne (69)ils se sont penchés sur le problème de la détermination de l'indice de rétention en chromatographie gaz-liquide à programmation de température (70). Enfin plus récemment ils ont proposé une méthode pour l'évaluation des indices de rétention des hydrocarbures (40) qui consiste à décomposer l'indice de rétention en trois composantes :

I_a contribution atomique
I₁ contribution de liaisons
I_i contribution des interactions

I Phase stationnaire = I + I + Ii

Par des méthodes statistiques ils ont calculé la contribution de chaque atome et de chaque liaison suivant le degré de substitution.

Le tableau 2 rassemble quelques relations importantes du type comportement-structure.

Néanmoins, il faut signaler que, trop souvent, dans ces études, la population de composés étudiée est peu importante et que, généralement, de telles relations entre la rétention et la structure ne peuvent servir quà prévoir le temps de rétention d'un composé identifié.

TABLEAU 2

RELATIONS COMPORTEMENT - STRUCTURE
EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

TYPE	AUTEURS	COMPOSES	MODELE	REFERENCES
RELATIONS ADDITIVES	H. VAN DUIN A.T. JA ES N.H. RAY M.B. EVANS et J.F. SMTH D. SISSONS et D. WELTI	Séries aliphatiques Amines Différentes séries Idem Biphenylchlorés	Série Homologue	27 21 28 8a 64
	V. G. BEREZKIN G. SCHO MBUR G A.W. LADON J.K. HAKEN	Alcanes alcanes-alcènes Esters-alcanes Esters	Linéaire	30 - 31 29 65 66
RELATIONS	B.A. KNI GHTS et G.H. THO MS A.J. SOLO et S.W. PELLETIER S. HARA et Coll. T. FEHER et L. BODRO GI L. COOK et F.M. RAUSHEL F.A. VANDENHEUVEL et Coll.	Stéroides Alcoyl-phénantrènes Stéroides Stéroides Dérivés du Benzène Stéroides	Non Linéaire	32 33 34 35 36 67
	V.Z. SHARF etColl. V.A. FERAPONTON et Coll. T.K. MIWA J. TAKACS et Coll	Amines- alcools Ethers	Pas de modèle	37 38 39 40

1.1.4. UTILISATION DE METHODES INDIRECTES

L'analyse qualitative d'un mélange quelconque peut être facilitée en transformant chimiquement l'échantillon initial. On effectue, en tête de colonne, par exemple, une réaction catalytique d'hydrogénation (41) ou autre (42,43,44) dans le but d'identifier les solutés par détermination de leur squelette carboné. Enfin l'analyse des polymères par pyrolyse, en tête de colonne, est une technique en plein développement, le chromatogramme obtenu étant une véritable carte d'identité du polymère étudié (45). Cette technique, depuis les travaux de J. JANAK (46) a été très largement utilisée dans le domaine de l'analyse des médicaments et concrétiséepar exemple, par les publications de D.F. NELSON et P.L. KIRK sur la pyrolyse des barbituriques (47) et par celle de R. BONCOUR et ses collaborateurs (48) sur le contrôle anti-doping des sportifs.

'On a suggéré aussi l'utilisation de certains détecteurs spécifiques tels que les détecteurs à capture d'électrons, présentés par J.E. LOVELOCK et S.R. LIPSKY (49) qui permettent l'identification de substances contenant des atomes de phosphore, d'oxygène, d'azote ou d'halogène dans un mélange complexe alors qu'ils restent insensibles aux autres substances.

Enfin d'autres méthodes d'analyse peuvent être couplées avec la chromatographie. Le couplage avec un spectromètre de masse à balayage suffisamment rapide (50,51,52,53,54) ou avec un spectromètre infra-rouge
(55) a donné des résultats satisfaisants. Notons qu'il est, aussi, possible
d'effectuer en continu et simultanément, l'analyse élémentaire, carbone hydrogène, azote, en reliant la sortie du détecteur, directement à un deuxième chromatographe muni d'un four à pyrolyse (56).

Il est certainement souhaitable que se développe l'appareillage permettant le couplage automatique de la chromatographie gaz-liquide, avec la spectrométrie de masse, l'infra-rouge ou la résonance magnétique nucléaire, par exemple, dans le but de disposer d'un équipement bien adapté à l'analyse des molécules complexes telles que celles rencontrées dans la chimie des médicaments.

1.2. DEFINITION DES OBJECTIFS

L'analyse des méthodes chromatographiques actuellement utilisées pour l'identification des composés chimiques révèle que la démarche essentielle consiste en la comparaison des grandeurs de rétention, observées dans certaines conditions, avec celles qui sont soit répertoriées dans des tables soit calculées au moyen de relations comportement-comportement ou comportementstructure en ayant fait au préalable une hypothèse sur le composé à identifier. Mais il n'existe pas de systématique précise et bien adaptée à l'identification rapide et efficace d'un composé connaissant ses grandeurs de rétention.

Or, un produit est parfaitement identifié lorsqu'on a réussi à déterminer sa formule développée, qui est le reflet de sa structure réelle. L'identification d'un composé doit donc mettre à profit, l'existence de relations entre sa structure intime et son comportement dans une situation déterminée c'est-à-dire l'information donnée par le moyen d'investigation utilisé. Mais en réalité l'information accessible, ici la grandeur de rétention, est la résultante d'un grand nombre de comportements instantanés de plusieurs individus chimiques. On est donc en présence d'un système initial dont la complexité est dûe à une situation probabiliste, l'expérimentation étant évidemment impossible pour un individu à un instant donné.

La solution de ce problème réside dans la simplification du système initial par application d'une méthode logique dont les étapes de cheminement sont :

- le choix des objectifs
- la collecte et l'analyse des données et des contraintes

- la construction d'un modèle logique ou mathématique schématisant les aspects essentiels de la réalité, c'est-à dire ici le comportement des différentes molécules dans le système chromatographique.
- la formulation des conclusions et l'expression des résultats
 - le contrôle des résultats et les tests d'efficacité

1.2.I. CHOIX DES OBJECTIFS

L'objectif premier est d'attribuer un nom à un composé dont on connait les grandeurs de rétention dans des conditions préalablement fixées. Le système de nomenclature actuellement utilisé en chimie organique est basé sur le rôle préférentiel joué par certains groupements structuraux appelés groupes fonctionnels. Le problème de l'identification sera résolu si l'on sait établir une relation biunivoque entre l'information et la formule développée du composé, puisqu'une telle relation existe dans le système de nomenclature entre cette formule développée et le nom. Mais la formule développée apparait en fait surtout comme un moyen commode de symboliser une réaction chimique dans laquelle ce composé est un réactif. En effet dans une réaction chimique c'est la fonction qui est souvent le siège de la transformation chimique, il est donc normal de lui attribuer dans la nomenclature classique une importance préférentielle. Mais en chromatographie gaz-liquide, c'est surtout la molécule dans sa totalité qui est concernée, et de ce fait la nomenclature classique n'est pas particulièrement bien adaptée à l'étude des relations rétention-structure. Il y a donc lieu de rechercher un autre mode, mieux adapté, de description de la structure chimique.

1.2.2 ANALYSE DES DONNEES ET DES CONTRAINTES

Toutes les méthodes que nous avons précedemment analysées,

tentent d'établir cette relation biunivoque information-formule développée que ce soit, d'une part en reliant les grandeurs de rétention au nombre d'atomes de carbone ou d'autre part en introduisant la contribution aux phénomènes chromatographiques de groupes structuraux (atomes ou ensembles d'atomes). Or il semble que ces méthodes ne sont pas satisfaisantes car elles sont trop souvent limitées à quelques cas particuliers.

La généralité du problème impose à la fois la recherche d'un mode d'expression adéquat des grandeurs chromatographiques et l'élaboration d'une méthodologie permettant une description aussi fine que possible de la structure chimique des composés.

*Choix du mode d'expression des grandeurs chromatographiques.

De nombreux auteurs (3,5,57) ont essayé de comparer les différents modes d'expression des grandeurs de rétention et M.R. GUERIN et C.V. BANKS (58) en groupant dans un tableau les différents paramètres de rétention qui prennent pour système de référence une série homologue (paraffines normales) montrent qu'en réalité, on peut passer facilement des uns aux autres. Par conséquent, étudier les relations rétention-structure à l'aide de l'un ou l'autre des modes d'expression des grandeurs chormatographiques doit conduire à des résultats équivalents, seule la marge d'erreur de la reproductibilité pourra changer.

En outre, comme nous l'avons déjà mentionné, la relation linéaire entre le logarithme des volumes de rétention spécifiques et le nombre d'atomes de carbone qui semble fondamental dans les systèmes utilisées n'est vérifiée convenablement que pour les termes linéaires supérieurs (à partir des termes en C₄ ou C₅) des séries homologues, il y a donc lieu de prendre des précautions pour les indices de rétention I inférieurs à 500.

*description fine de la structure

La recherche de la meilleure représentation de la structure chimique parait plus riche et c'est pour cette raison que les travaux conduisant aux relations comportement-structure de nature incrémentale, sont aussi nombreux. Mais les limites et la faible efficacité observées pour de telles relations, sont expliquées par l'utilisation du système classique de nomenclature qui ne donne qu'une image simpliste de la structure des molécules par l'établissement de leur formule développée. Il convient donc de trouver une meilleure représentation de l'édifice chimique qui, couplée avec l'information relative à son comportement, constituera un modèle mathématique mieux adapté à l'étude des relations comportement-structure, puisqu'il aura été conçu dans ce but.

On aura ainsi remplacé le système initial complexe par un système plus simple toutefois soumis à une contrainte impérative qui est l'existence d'une relation biunivoque entre ce nouveau système et la formule développée qui doit rester le fondement de la nomenclature classique usitée.

1.2.3. CONSTRUCTION DU MODELE LOGIQUE

La construction du modèle logique schématisant les aspects les plus importants de la réalité est certainement la phase essentielle dans la résolution de notre problème.

On fera subir au système initial une ou plusieurs transformations, dans lesquels un certain nombre de facteurs réels seront complètement négligés mais il faudra qu'à chaque instant on soit en mesure de revenir à la situation réelle pour vérifier que le modèle reste valide. Il apparait alors nécessaire que la construction de cette représentation structurée du système initial repose sur un choix judicieux des concepts fondamentaux. En effet, des critères précis, président à l'établissement des corrélations comportement-structure qui seront l'expression mathématique du modèle

recherché. Ces critères (59) sont les suivantes :

- une méthode doit être décrite dans sa totalité.
- e selon la situation dans laquelle se trouvera la molécule, certains sites apparaitront comme privilégiés : la description devra donc permettre la "focalisation".
- en fonction de l'information obtenue, des composés pourront se grouper en séries : la description devra donc permettre la mise en évidence des liens existant entre les composés d'une même famille.
- chaque élément structural apportera sa contribution à l'information, il y a donc lieu de pouvoir l'identifier de manière biunivoque.
- la structure ainsi décrite doit être considérée, dans les corrélations, comme la variable T de l'information I selon la formule(f), de sorte que :

I = f(T)

La corrélation I = f (T), établie en respectant les critères de description de la structure, constitue le modèle mathématique recherché car connaissant la structure elle permet de prévoir l'information et inversement ayant déterminé l'information ce modèle permet d'identifier l'espèce chimique responsable.

1.2.4. FORMULATION DES RESULTATS

L'introduction d'un mode non classique de représentation de la structure et l'utilisation d'un modèle mathématique conduisent à une expression des résultats en langage non habituel. Pour faciliter la compréhension et l'exploitation de ces résultats il y a lieu de les formuler en un langage plus accessible au chimiste organicien.

1.2.5 CONTROLE DES RESULTATS

Les résultats et l'efficacité du système seront contrôlés en testant la méthode dans sa totalité en procédant par étapes successives.

L'identification d'un composé chimique se révèle possible du fait de l'existence de relations entre sa structure et son comportement dans une situation donnée qui est, dans cette étude, celle crée par le système chromatographique gaz-liquide.

Il apparait donc que la phase essentielle dans la résolution du problème de l'identification des composés par chromatographie est la construction d'un modèle mathématique schématisant le comportement spécifique de l'édifice chimique dans le système étudié.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- A.B. LITTLEWOOD, ... Gas Chrom., 1958, p. 23, D.H. Desty Ed., Butterworths, Londres, 2958
- 2- E. KOVATS.
- (a) Helv. Chim. Acta, 41 (1958) 1915
- (b) Z. Anal. Chem., 181 (1961) 351
- 3- J.H. DHONT,

Nature, 198 (1963) 990

- 4- G. GUIOCHON,
- Anal. Chem., 36 (1964) 1672
- 5- B.I. ANVAER, V.G. BEREZKIN, V.M. SAKHAROV, Zadovsk. Lab., 32 (1966) 669
- 6- A. WEHRLI et E. KOVATS, Helv. Chim. Acta : 42 (1959) 2709
- 7- C. D'ABRIGEON, B. MUME et C. BARON, Bull. Soc. Chim. Fr., 415 (7), (1967), 2329
- 8- M.B. EVANS et J.F. SMITH, J. Chromatog.
 - (a) 5 (1961) 300
 - (b) 6 (196 D) 293
 - (c) 8 (1962) 541
 - (d) 9 (1962) 147
- 9- C. MERRITT et J. T. WALSH, Anal. Chem., 34 (1962) 903
- 10- G. LENFANT, M. CHASTRETTE et J.E. DUBOIS., J. Chromatog. Sci., 9 (1971) 220
- 11- H.F. MARTIN, J.L. DRISCOLL et B.J. DDZINOWICZ, Anal. Chem. 35 (1963) 1901
- 12- T.L. CHANG et C. KARR, Anal. Chim. Acta., 26 (1962) 4 10
- 13- D. W. GRANT et C.A. VANGHAN dans D.H. Desty (Editeur), Vapour Phase Chromatography Butterworths (Londres) 1957, p. 413
- 14- F.H. POLLARD, G. NICKLESS et P.C. UDEN, J. Chromatog. 11 (1963) 312
- 15- J. FRANC, Coll. Czech. Chem. Comm.
 - (a) 25, (1960) 1573
 - (b) 26, (196 1) 596
- 16- M. WURST, Microchem. Acta., (1966) 379
- 17- L.N VOROB'EV, Coll. Czech. Chem. Comm. 27 (1962) 1045

- 18- V.M. SAKHAROV, Neftekhimiya, 5 (1965) 762
- 19- J.A. FEATHER, V. GOLD, J. Chem. Soc., (1965) 1752
- 20- F.N. WILLIAMS, H.W. CARHART, J. Gas. Chromatog., 6 (1968) 280
- 21- A.T. JAMES, Biochem. J., 52 (1952) 242
- 22- A.T. JAMES et J.P. MRTIN, J. Appl. Chem., (Londres), 6 (1956) 105
- 23- D. N. OAKS, H. HARTMANN et K.P. DIMICK, Anal. Chem., 36 (1964) 1560
- 24- R.V. GOLOVIYA, G.A. MIRONOV et I.P. ZHURAVLEVA, Dokl. Akad. Nank. SSSR, 163 (1965) 369
- 25- J. BRICTEUX et . G. DUYCKAERT , J. Chromatog. 22 (1966) 221
- 26- V.M. TATEVSKII, Khimicheskoe stroenic uglevodorodov i zaknomernosti v ikh figxho-khimicheskikh svoistvakh, Izdatelstvo MGU, Moscou, 1953
- 27- H. VAN DUIN, Brochem. et Biophys. Acta 9 (1952) 580
- 28- N.H. RAY, J. Appl. Chem. (Londres), 4 (1954) 21
- 29- G. SCHOMBURG
 - (a) Z. Anal. Chem., 200 (1963) 360
 - (b) J. Chromatog., 14 (1964) 157
 - (c) J. Chromatog., 23 (1966) 1 et 18
 - (d) Anal. Chim. Acta, 38 (1967) 45
 - (e) Separ. Sci., 1 (1966) 339
- 30- V.G. BEREZKIN, Neftekhimiya, 1 (1961) 169
- 31- V.G. BEREZKIN, et V.S. KRUGLIKOVA
 - (a) Neftekhimiya, 2 (1962) 845
 - (b) Izv. Akad. Nank. SSSR, Ser. Khim., 8 (1964) 1505
- 32- B.A. KNIGHTS et G.H. THOMAS
 - (a) Nature, 194 (1962) 833
 - (b) Anal. Chem., 34 (1962) 1046
- 33- A.J. SOLO et S.N. PELLETIER, Anal. Chem., 35 (1963) 1584

- 34- S. HARA, T. WATABE, Y. IKE, et N. IKEKAWA, Chem. Pharm. Bull., 15 (1967) 1041
- 35- T. FEHER et L. BODROGI, J. Chromatog., 71 (1972): 17
- 36- L.E. COOK et F. M. RAUSHEL , J. Chromatog. 65 (1972) 556
- 37- V.Z. SHARF, L.N. ANDREEV, S.A. PONOMAREVA, et A.A. NAZARYAN, Neftekhimiya, 7 (1967) 314
- 38- V.A. FERAPONTOV, et E.I. KARPEISKAYA, Zzv. Akad. Nauk. URSS, Ser. Khim (1965) 2088
- 39- T.K. MIWA, Anal. Chem. 41(2), (1969) 307
- 40- (a) J. TAKACS, C. SZITA et G. TARJAN, J. Chromatog., 56 (1971) 1
 (b) J. TAKACS, Zs. TALAS, I. BERNATH, Gy. CZAKO et A. FISCHER,

 J. Chromatog. 67 (1972) 203
- 41- (a) M. BEROZA, Anal. Chem. 34 (1962) 1801
 - (b) N. BEROZA et F. Jr. ACREE, J. Asso. Off. Agr. Chem., 47 (1964) 1
 - (c) M. BEROZA et R. SARMIENTO, Anal. Chem. 35 (1963) 1353 et 36 (1964) 1744
- 42- C.J. THOMPSON, H.J. COLEMAN, C.C. WARD et H.T. RALL, Anal. Chem., 32 (1960) 424; 34 (1962) 151 et 154
- 43- C.J. THOMPSON, H.J. COLE MN, R.L. HOPKINS, C.C. WARD et H.T. RALL, Anal.

 Chem., 32 (1960) 1760
- 44- C.J. THOMPSON, H.J. COLEMAN, R.L. HOPKINS et H.T. RALL, J. Chem. Eng.
 Data, 9 (1964) 293
- 45- C.R. Symposium, J. of Gas Chromatog., Fevrier, Mars, Septembre 1967
- 46- J. JANAK, (a) Nature, 185 (1960) 684
 - (b) 3ème Symposium ou gas chromatography (preprints, P.Y., 233, 1960)
- 47- D.F. NELSON et P.L. KIRK, Anal. Chem. 34 (1962) 899
- 48- R. BONCOURT, J. LEBBE, J.P. LAFARGE et M. LAPLACE, Médecine du Sport,1(1968)39
- 49- J.E. LOVELOCK et S.R. LIPSKY, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 431

- 50- R. -RYHAGE, Anal. Chem., 36 (1964) 759
- 5 F J. ORO, D.W. NOONER, et S.A. WIKSTROM, J. Gas Chromatog., 3 (1965) 105
- 52- E.J. LEVY, E.D. MILLER et W.S. BEGGS, Anal. Chem., 35 (1963) 946
- 53- H. EUSTACHE, C.L. GUILLE MN et F. AURICOURT, Bull. Soc. Chim. Fr., (1965) 1386
- 54- K. CROB et J.A. VOELLMIN, J. Chromatog. Sci., 8 (1970) 218
- 55- P.A. WILKS, ACS Meeting New-York Sept. 1963
- 56- C.F. NIGHTIN CALE et J.M. WALKER, Anal. Chem., 34 (1962) 1435
- 57- P. SWOBODA, Gas Chromatography (1962), A. Van Swaay Ed., Butterworths, Londres p. 289
- 58- M.R. GUERIN et C.V. BANKS, J. Gas Chromatog., 4 (1966) 428
- 59- H. VIELLARD, Thèse Doctorat d'Etat p. 17, Paris 1967
- 60- A. GROBLER, J. Chromatog. Sci., 10 (1972) 128
- 61- S.J. HAWKES, J. Chromatog. Sci. 10 (1972) 536
- 62- A. MATUKUMA "Gas chromatography 1968" Proceding of the 7th international symposium Institute of Petroleum 1969
- 63- H. N. TENNEY, Anal. Chem., 30 (1958) 2.
- 64- D. SISSONS et D. WELTI, J. Chromatog. 60 (1971) 15
- 65- A.W. LADON, Chromatographia 4 (1971) 15
- 66- J.K. HAKEN, J. of Chromatog. Sci., 11 (1973) 144 et ses références
- 67- F.A. VANDENHEUVEL et A.S. COURT , J. Chromatog. 39 (1969) 1 et leurs références.
- 68- J. BONASTRE, Ph. GRENIER et P. CASENEUVE, Bull. Soc. Chim. Fr. (1968) 3885
- 69- J. TAKACS, M. ROCKEN BAUER, I. OLACSI, J. Chromatog. 42 (1969) 19
- 70- J. TAKACS, L. ERDEY, E. SZALANCZY, J. Chromatog. 46 (1970) 29

CHAPITRE DEUXIEME

CONSTRUCTION

DU

MODELE MATHEMATIQUE

L'identification des composés chimiques par chromatographie en phase vapeur repose essentiellement sur la conception d'un modèle mathématique qui est en fait une corrélation entre l'information et une image mieux adaptée de la structure réelle des molécules.

Il y a donc lieu, d'une part, d'exprimer la structure des composés dans un langage adéquat et d'autre part d'établir, par traitement de vastes populations d'individus chimiques, des relations comportement-structure.

2.I. PRINCIPE DE LA GENERATION DE LA STRUCTURE

Le système de Documentation et d'Automatisation des Recherches de Corrélations (D.A.R.C.), élaboré dans le Laboratoire de Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS, permet de donner une représentation biunivoque des structures directement applicable à la recherche des corrélations. La théorie générale (1 à 6) repose sur les quatre principes généraux suivants :

- . le principe de focalisation
- . le principe de séparation des informations
- . le principe de génération topologique de l'environnement par substitution progressive
 - . le principe de description numérique de l'environnement

Pour plus de concision, nous n'envisagerons ces principes que dans le but d'introduire la représentation de composés aliphatiques, saturés, monofonctionnels qui, seuls, sont l'objet de ce travail.

2.1.1. DESCRIPTION TOPOLOGIQUE

D'une façon générale, dans le système topologique DARC, une molécule est assimilée à un graphe, plus exactement à une arborescence ayant pour origine ou FOYER (FO) l'élément structural commun à la famille considérée (4). La figure 1 donne quelques exemples de cette notion. L'ensemble des atomes et liaisons extérieurs au foyer constitue l'environnement & . Cet environnement se subdivise en autant de directions de développement (DD) qu'il y a d'atomes du foyer porteurs de substitution ou origines de développement (OD).

L'ensemble foyer-environnement (FO + &) constitue le topomodèle ou modèle topologique de la molécule considérée (figure 2).

L'environnement $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ est divisé en modules d'environnements limités ou couches d'environnements, sphériques centrés sur le foyer, nommés E_B^i et contenant chacun deux rangs d'atomes notés A_i et B_{ij} . Le segment d'environnement limité e_B est la partie de l'environnement limité E_B liée à une même origine de développement.

Pour chacune des directions de développement limitées au premier environnement $E_{\rm B}$, on définit une matrice d'existence (EX) dont les éléments $A_{\rm i}$ et $B_{\rm ij}$ prennent les valeurs 1 ou 0 suivant la présence ou l'abscence d'atomes de carbone sur ces positions.

La description topologique uniligne de chaque direction de développement est obtenue par la sommation des éléments d'une même colonne de la matrice d'existence (figure 3). Le Descripteur par Environnement Limité (DEL) s'exprime donc par :

DEL =
$$\left(\sum_{i=1}^{3} A_{i}, \sum_{i=1}^{3} B_{i1}, \sum_{i=1}^{3} B_{i2}, \sum_{i=1}^{3} B_{i3}\right)$$

et s'il existe des substitutions au-delà de l'E, le D.E.L s'écrit :

DEL =
$$\left(\sum_{i} A_{i}, \sum_{i} B_{i1}, \sum_{i} B_{i2}, \sum_{i} B_{i3}, \dots \right)$$

FIGURE I

EXEMPLES DE REPRESENTATION DU FOYER
POUR QUELQUES FAMILLES CHIMIQUES

Nombre de Direction de Développement	Familles	Foyer (FO)
	aldéhydes	\$ c − c € H
une DD	nitriles	$\Rightarrow c - c \equiv N$
	thiols	->c-s н
đềứx DD	cétones	\$°-°-°+
identiques ou	esters	⇒c-c-c+
différentes	éthers	⇒ c - o - c +

Le foyer (FO) est l'élément structural commun à tous les membres de la famille considérée.

FIGURE 2

TOPOMODELE DE LA DIMETHYL-3,3 OCTANONE-4

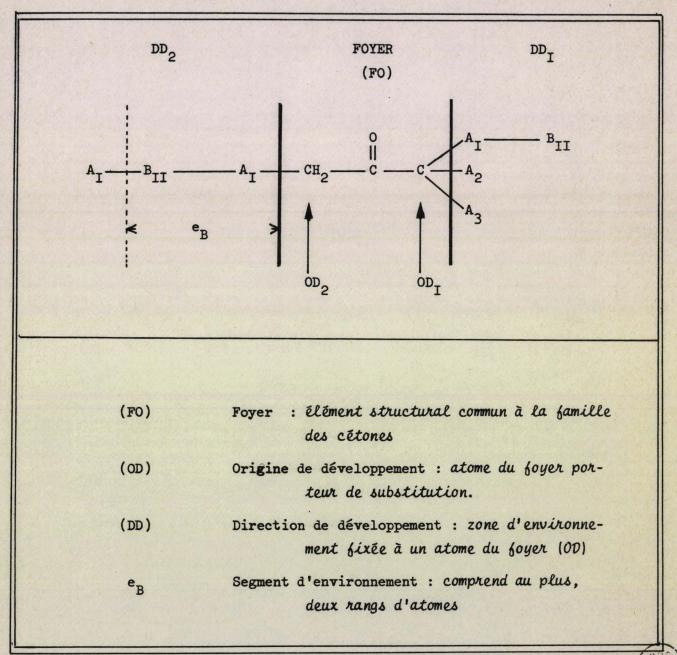
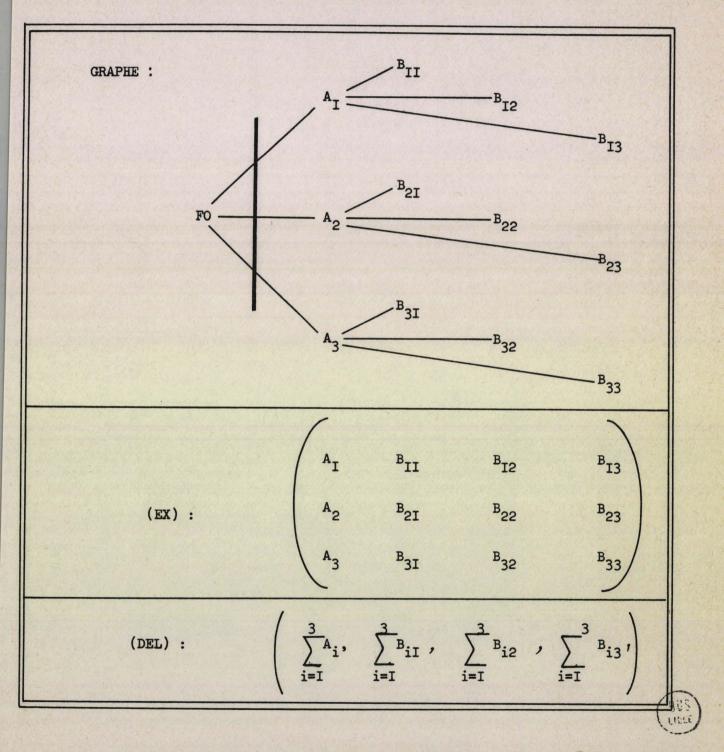


FIGURE 3

DESCRIPTION D'UN SEGMENT D'ENVIRONNEMENT



On attribue à chacune des positions (A_i, B_{ij}) la valeur I si elle est occupée et 0 dans le cas contraire

Le descripteur uniligne, DEL, est obtenu en sommant les différentes colonnes de la matrice d'existence (EX).

avec autant de symboles "suites" (*) qu'il y a de positions de l'EB origines de développement.

Les notions de foyer et d'environnement permettent de caractériser globalement une population de composés chimiques (6). Pour une population donnée, par exemple les cétones aliphatiques, on appelle empreinte de cette population sur l'environnement l'ensemble des positions et des intervalles occupés au moins une fois par les individus de cette population.

La description topologique, par le DEL, de l'empreinte de la population sur l'environnement constitue la trace de cette population (figure 4). La trace permet ainsi, sans avoir à expliciter la topologie de ses différents individus de juger l'amplitude et la variété de l'environnement couvert par une population.

2.1.2. PRIORITE DES POSITIONS

Dans le système DARC, les éléments de langage (3) résultent de la codification numérique de la génération. Quant à la syntaxe elle repose sur des règles de priorités qui ordonnent la génération des constituants de l'environnement, tout en établissant la succession des symboles de la description. Ainsi, en organisant les positions susceptibles d'être occupées, les règles de priorités complètent le concept de génération par substitution progressive.

Dans le cas des composés aliphatiques saturés, monofonctionnels, les règles de priorités se résument en une seule : "on attribue l'indice le plus faible à la position A pour laquelle la somme des positions Bijoccupées est la plus grande".

La figure 5 indique l'interdépendance des positions, les unes par rapport aux autres, pour une empreinte maximale du premier e_B ; la chaîne linéaire carbonée extérieure à l' e_B^1 étant représentée par np (n positionsp). Ainsi, un atome ne peut pas être dans une position nommée B_{22} si la position B_{12} n'est pas elle-même occupée.

FIGURE 4
TRACE D'UNE POPULATION

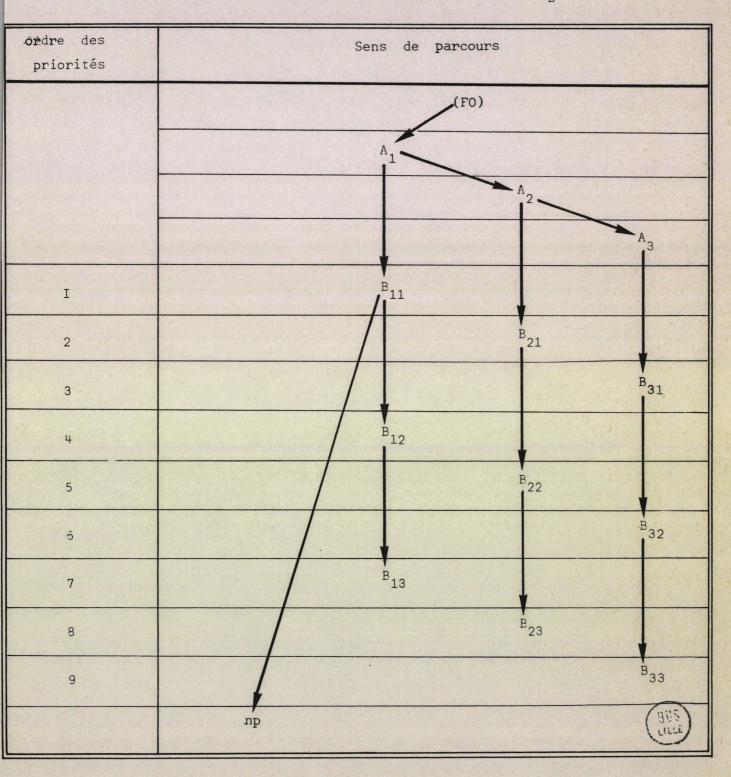
Population	Graphe
сн ₃ - со - с ₂ н ₅	FO —— A _I
сн ₃ - со - сн (сн ₃) ₂	FO AI
сн ₃ - со - сн ₂ - сн ₂ - сн ₃	FO A _I B _{II}
CH ₃ - CO - C (CH ₃) ₃	Fo = AI A2 A3
Empreinte de la population:	F0 A ₁ B ₁₁ B ₁₁
Trace de la population :	(3 100)

L'empreinte de la population s'obtient en conservant l'ensemble des positions et des intervalles occupés au moins une fois dans la population.

La trace est la description par le DEL de l'empreinte de la population.

FIGURE 5

INTERDEPENDANCE DES POSITIONS $\mbox{DANS LE PREMIER SEGMENT D'ENVIRONNEMENT LIMITE } \mbox{ } \mbox{e}_{\mbox{\footnotesize{B}}}$



On attribue l'indice le plus faible à la position A pour laquelle la somme des positions B_{ij} occupées est la plus grande.

np représente la chaîne linéaire, à n atomes de carbone, extérieure à

2.2. RELATIONS DE TOPOLOGIE-INFORMATION

La construction du modèle mathématique recherché consiste en l'établissement d'une corrélation entre l'information et la structure de composés appartenant à une même famille chimique, cette structure étant décrite par sa topologie. Il y a donc lieu de relier l'information aux variations topologiques existant dans une population d'individus suffisamment représentative de la famille étudiée (figure 6).

2.2.1. EQUATION FONDAMENTALE

Dans la corrélation, on doit considérer la structure, définie par la topologie de l'environnement \mathcal{E} , omme étant (2) la variable T (\mathcal{E}) de l'information globale I (\mathcal{E}) propre a l'environnement \mathcal{E} soit :

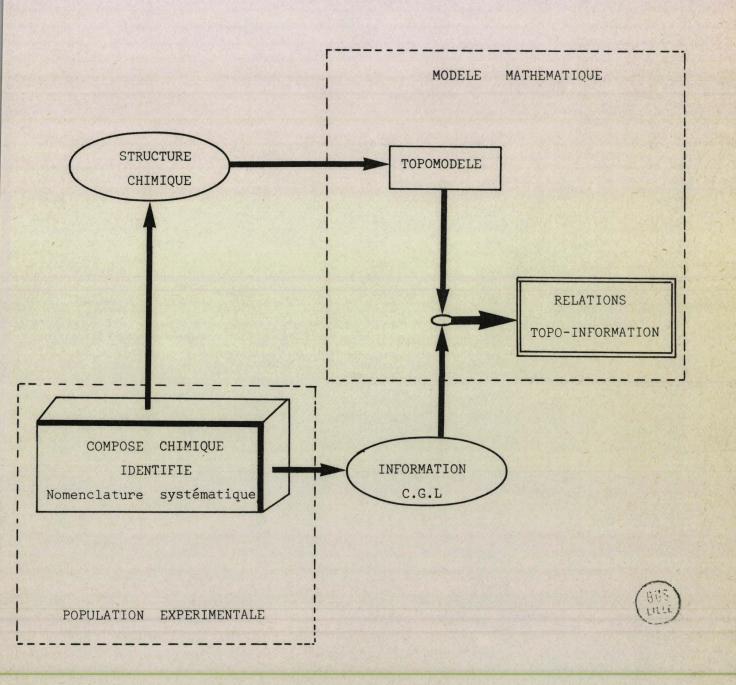
$$I(\mathcal{E}) = f\left[T(\mathcal{E})\right] \tag{7}$$

Pour exprimer mathématiquement la fonction (f), il suffit d'associer à chacun des éléments structuraux T₁ représentés dans la description topologique, sa contribution I₁ à l'information. Pour cela, on définit :

- d'une part, T (&), le vecteur topologie de l'environnement & du foyer FO dont les composantes A, et B, sont extraites de la
 matrice d'existence EX (figure 3).
- d'autre part, I(m), le vecteur caractéristique de l'information, défini à partir d'une population de m individus, et dont les composantes I_A et I_B sont extraites de la matrice d'information qui est calquée sur la matrice d'existence.

FIGURE 6

OBTENTION DES RELATIONS TOPOLOGIE-INFORMATION



Dans ces conditions, la relation (7) s'exprime facilement sous la forme suivante :

$$I(\mathcal{E}) = \langle T(\mathcal{E}) | I(m) \rangle$$
 (8)

c'est-à-dire que l'information globale I (ξ) est égal au produit scalaire des deux vecteurs T (ξ) et I (m).

Par conséquent, si $T(\mathcal{E})$ a, par exemple, pour composantes : A_1 , A_2 , A_3 , B_{11} alors le vecteur I (m) aura pour composantes I_{A_1} , I_{A_2} , I_{A_3} , $I_{B_{11}}$ et l'information globale sera telle que :

$$I (\mathcal{E}) = A_{1}I_{A_{1}} + A_{2}I_{A_{2}} + A_{3}I_{A_{3}} + B_{11}I_{B_{11}}$$
(9)

Dans l'étude des relations rétention-structure, l'information chromatographique est traduite par les grandeurs de rétention qui peuvent s'exprimer comme nous l'avons vu précedemment, de diverses façons. Nous avons choisi le logarithme du temps de rétention relatif à l'élément dont la structure globale correspond au foyer FO envisagé dans la famille é+udiée. Le choix de cette référence est tout naturellement guidé par la théorie du système DARC. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà remarqué, l'utilisation des temps de rétention relatifs permet une discussion quantitative des différents effets topologiques puisque ces grandeurs sont proportionnelles aux variations d'énergie libre. Les valeurs des logarithmes des temps de rétention tableaux 8, 9, 10 et les conditions opératoires sont précisées dans la partie expérimentale. Toutefois, il faut noter que des corrélations de ce type sont possibles, sous certaines conditions, avec les indices de rétention qui sont des grandeurs non proportionnelles à l'énergie libre.

En outre, il fait signaler que l'information I (E) concerne tout l'environnement E du foyer FO, de sorte que dans l'expression 8 il y a lieu de tenir compte de l'existence des différentes zones d'environnement que sont les directions de développement DD.

En d'autres termes, la validité du modèle mathématique recherché nécessite une progression dans la complexité de la structure des composés, les plus simples présentant un environnement défini selon une seule direction de développement.

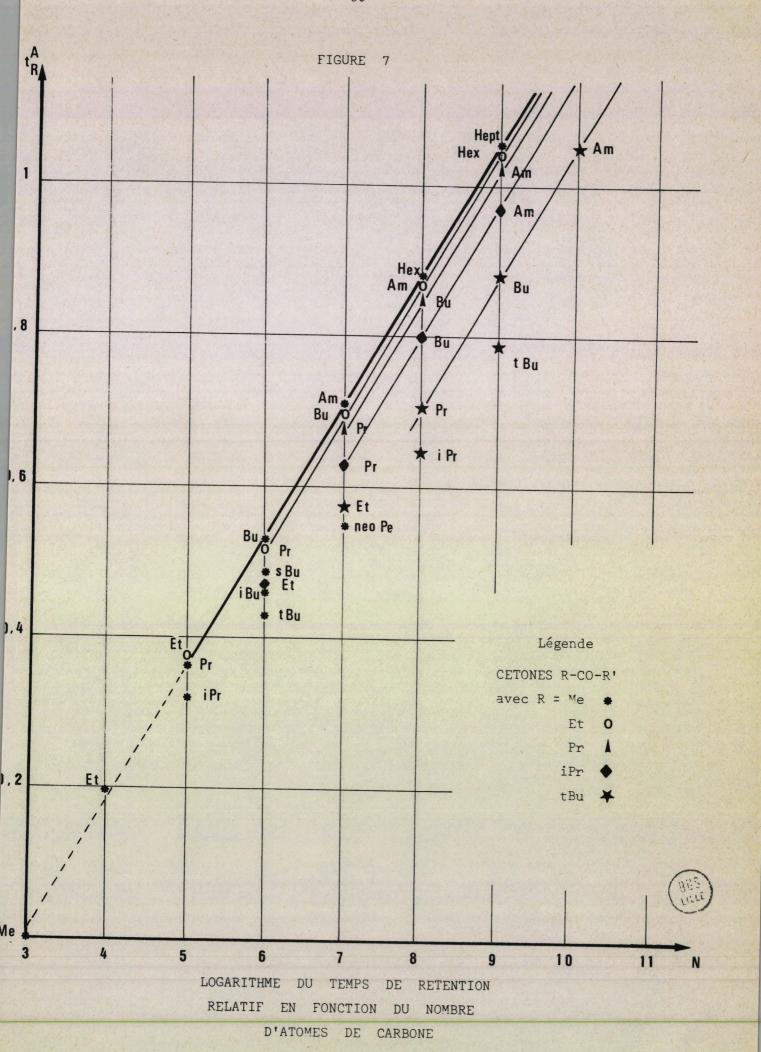
Mais l'étude fine du temps de rétention en fonction de la topologie suppose que l'on dispose d'une population expérimentale très diversifiée. Comme l'expression fondamentale du logarithme du temps de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone n'est vérifiée ni pour les permiers termes des séries homologues, ni pour les chaînes ramifiées (figure 7) on se proposera surtout d'analyser, en particulier les effets dus aux substitutions au voisinage du foyer, c'est-à-dire, dans le premier E_B , sans régliger toutefois l'allongement de chaîne linéaire en dehors de cet E_B^1 .

2.2.2. COMPOSES A UNE DIRECTION DE DEVELOPPEMENT

Les composés aliphatiques saturés, monofonctionnels, n'ayant qu'une seule direction de développement DD répondent à la formule R-X, dans laquelle X est la fonction chimique. L'information globale relative à de tels composés est telle que :

$$\log t_{R}^{A} = \langle T(DD) | \overline{I(m)} \rangle$$
 (10)

Le choix des familles étudiées a été guidé par le souci de constituer un modèle mathématique très général. C'est ainsi qu'on envisagera les nitriles et les thiols comme exemples du traitement de composés à une seule direction de développement, alors que les méthylcétones CH₃-CO-R constitueront un exemple de composés à deux directions de développement formellement équivalentes R-CO-R'. Quant aux esters méthyliques R-CO-O-CH₃ et



aux acétates CH₃-CO-O-R' ils permettront de vérifier la validité du traitement dans le cas général des composés à deux directions de développement distinctes R-CO-O-R'.

Pour chacune de ces familles, la population expérimentale aura pour empreinte l'ensemble des positions situées dans le premier $E_{\rm B}$, avec audelà un développement uniquement linéaire selon les positions notées p. Dans ces conditions, la relation 10 s'exprime de la façon suivante :

$$\log t_{R}^{A} = \sum_{i=1}^{3} A_{i} I_{A_{i}} + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} B_{ij} I_{B_{ij}} + p. I_{p}$$
 (11)

dans laquelle, les paramètres structuraux I_{A} , I_{B} et Ip. représentent respectivement, la contribution à l'information d'une substitution en position A_{i} , B_{ij} et p.

L'étude des relations rétention-structure a pour objet de calculer ces paramètres structuraux, grâce à la détermination des temps de rétention d'un certain nombre de composés bien choisis dans la famille chimique à étudier. La figure 5 montre que 14 individus, judicieusement choisis, devraient suffir, en principe, à l'établissement de la relation rétention-structure de la population envisagée dont la trace est (3333 *) et qui renferme $\begin{bmatrix} 35 & (n+1) & 4n \end{bmatrix}$ composés chimiques; "n" étant le nombre d'atomes de la chaîne carbonée linéaire, extérieure au premier E_B .

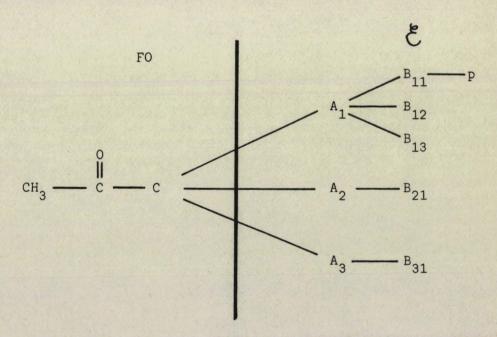
La méthode utilisée (13) pour l'établissement de telles relations procède selon les trois étapes suivantes :

Les temps de rétention ayant été déterminés à une température, la première étape consiste à calculer la relation 11, par la méthode des moindres carrés, sans faire aucune hypothèse, a priori, sur l'équivalence des différentes positions. *l'examen des valeurs obtenues pour chacun des paramètres structuraux I, conduit à envisager l'équivalence de certaines positions, en respectant les limites de l'erreur expérimentale qui est de 0,006 unité logarithmique. On recommence le traitement en introduisant ces simplifications.

Les grandeurs de rétention ayant été déterminées à plusieurs températures couvrantun vaste domaine, on vérifie en calculant la relation 11 que les simplifications possibles à une température sont justifiées aux autres.

2.2.2.1. Cas des méthylcétones

Pour l'étude des méthylcétones (7,9,11) CH₃-CO-R, on envisage une population expérimentale comportant 16 individus dont l'empreinte est :



correspondant à la trace suivante : (3311*). Dans cet échantillon la chaîne linéaire extérieure au premier e_B de l'environnement & renferme au maximum six atomes de carbone.

Pour cinq températures (100°C, 140°C, 160°C, 180°C et 210°C), la relation rétention-structure est calculée :

$$\log t_{\text{Rc\'etones}}^{A} = A_{1}I_{A_{1}} + A_{2}I_{A_{2}} + (A_{3}+B_{12}) I_{A_{3}} + B_{11}I_{B_{11}} + B_{13}I_{B_{13}} + B_{21}I_{B_{21}} + B_{31}I_{B_{31}} + P I_{p}$$

on remarque que les positions A₃ et B₁₂ sont équivalentes vis-à-vis de l'information.

Les valeurs des paramètres structuraux sont portées dans le tableau 3.

Ainsi à 210°C, la relation précédente s'exprimera selon:

$$\log t_{R}^{A} = 0,191$$
 $A_{1} + 0,123$ $A_{2} + 0,102$ $(A_{3} + B_{12}) + 0,161$ $B_{11} + 0,082$ $B_{13} + 0,160$ $B_{21} + 0,218$ $B_{31} + 0,170$ p

à cette température on remarque qu'une autre simplification est possible $(I_{\substack{B = 1 \\ 11}})$ mais elle n'a pas été retenue car elle n'est pas légitime aux autres températures.

En outre les logarithmes des temps de rétention relatifs, variant en fonction de l'inverse de la température absolue il est intéressant d'étudier l'influence de la température sur les paramètres structuraux, ce qui sera fait plus loin.

2.2.2.2. Cas des esters

La structure des onze esters méthyliques (8,10,11) de l'échantillon étudié (tableau 10) est parfaitement décrite en envisageant six substitutions successives différentes à partir du foyer \downarrow C - CO - O - CH₃ et l'on peut établir à chacune des températures considérées (120°C, 140°C, 160°C, 180°C et 210°C) la relation suivante à cinq paramètres où l'on remarque que les positions A₂ et B₁₂ sont équivalentes.

$$\log t_{R}^{A}$$
 esters méthyliques = $A_{1}I_{A_{1}} + (A_{2}+B_{12})I_{A_{2}} + A_{3}I_{A_{3}} + B_{11}I_{B_{11}} + pI_{p}$

les valeurs de ces paramètres de substitution sont portées dans le tableau 3.

Pour les neuf acétates (8,10,11) étudiés (tableau 10) qui correspondent à l'autre direction de développement CH₃-CO-O-C, les positions A'₂ et A'₃ sont équivalentes ainsi que B'₁₁ et p'. Cette dernière constatation indiquerait que la position B'₁₁ n'a pas d'influence sur le foyer. D'où la relation suivante faisant intervenir quatre paramètres de substitution dont les valeurs sont indiquées dans le même tableau 3.

$$\log t_{R}^{A}$$
 Acétates = A'₁I_{A'₁} + (A'₂+A'₃) I_{A'₂} + B'₁₂I_{B'₁₂} + (B'₁₁+ p') I_{p'}

2.2.2.3. Cas des nitriles

Afin de pouvoir étudier ultérieurement l'effet d'une substitution sur la chaîne linéaire extérieure au premier E_B nous avons introduit dans les deux populations expérimentales suivantes de nitriles et thiols les termes correspondant à l'occupation d'une position A_2 du deuxième E_B nous la noterons A_2^{\bullet} :

(FO)
$$A_1 = \begin{bmatrix} E_B^1 \\ B_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_B^2 \\ A_1^* \end{bmatrix}$$

Les dix nitriles de notre échantillon (tableau 8) dont la trace est (3110 *) et le foyer C = N sont décrits par sept substitutions successives. La relation suivante peut être alors calculée (tableau 3) :

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

on remarque dans ce cas qu'aucune position n'est équivalente : une autre

2.2.2.4 Cas des thiols

Le traitement analogue d'un échantillon de 13 thiols (tableau 8) de foyer C-SH fait apparaître une anomalie pour la première position p extérieure au premier E_B . En effet, la contribution à l'information de cette position n'est pas égale à celles des autres positions p, cette position sera notée A_1^{\bullet} puisque c'est une première substitution sur la position B_{11} de $1'E_B^{\bullet}$. La relation suivante est alors vérifiée pour chaque température étudiée.

$$\log t_{R}^{A} \text{ Thiols} = A_{1}I_{A_{1}} + A_{2}I_{A_{2}} + A_{3}I_{A_{3}} + B_{11}I_{B_{11}} + B_{12}I_{B_{12}} + B_{13}I_{B_{13}}$$

$$A_{1}^{\bullet}I_{A_{1}} + A_{2}^{\bullet}I_{A_{2}} + PI_{p}$$

On remarque, à nouveau, qu'aucun paramètre de substitution (tableau 3) n'est égal à un autre.

D'une façon générale les 23 corrélations qui ont été établies sont très satisfaisantes puisque les coefficients de corrélation sont tous très voisins de 1 (0,999) et les critères d'E NER (14) très petits (inférieurs à 0,010)

(★) Pour estimer une corrélation O. EXNER a proposé le critère suivant :

$$\Psi = \begin{bmatrix} \frac{\sum_{i} (x_{i} - x_{i}^{t})^{2}}{\sum_{i} (x_{i} - \bar{x})^{2}} \times \frac{n}{n-f} \end{bmatrix}^{1/2}$$

où X_i = valeur expérimentale; X_1' = valeur calculée; \bar{X} = valeur expérimentale moyenne; n = nombre de p ints; f = nombre de paramètres. Si Ψ = 0,1 la corrélation est bonne, et si Ψ = 0,5 on est à la limite extrême d'admissibilité.

Par ailleurs, les écarts entre les logarithmes des temps de rétention melatifs expérimentaux et les valeurs calculées par ces corrélations sont tous inférieurs à l'erreur expérimentale admise qui est de 0,006 unité logarithmique et les écarts-type propres à chaque corrélation sont toujours inférieurs à 0,003 unité logarithmique.

Dans le but d'élargir les études ainsi faites nous mentionnons une corrélation obtenue par M. CHASTRETTE et d'autres collaborateurs (12) pour les aldéhydes aliphatiques saturés dans des conditions analogues (tableau 11), la trace de la population expérimentale étant (2200). L'écart-type de la relation obtenue à 140°C pour les logarithmes des volumes de rétention relatifs est de 0,006 unité logarithmique.

$$log V_{R}^{A}$$
 aldéhydes = 0,250 A₁ + 0,141 A₂ + 0,215 B₁₁ + 0,206 B₂₁ + 0,211 p

Ainsi, dans le cas simple des composés à une direction de développement nous avons établi unmodèle mathématique qui, pour chacune des six familles envisagées s'exprime numériquement de façon différente mais dont la conception repose sur des principes communs.

On serait tenté dès maintenant de faire des comparaisons entre les paramètres ainsi introduits pour les différentes familles. Mais, avant de tirer des conclusions que nous voudrions générales, ne faut-il pas regarder si la conception du modèle est suffisamment précise. Autrement dit, un modèle valable existe-t-il pour le cas plus complexe des familles de composés chimiques à deux directions de développement.

2.2.3. COMPOSES A DEUX DIRECTIONS DE DEVELOPPEMENT

En général, l'environnement & du foyer FO comprend plusieurs zones d'environnement qui sont totalement différentes puisque les origines de développement que sont les atomes porteurs des directions de déve-

TABLEAU 3

COMPOSES A UNE DIRECTION DE DEVELOPPEMENT VALEURS DES PARAMETRES STRUCTURAUX A PLUSIEURS TEMPERATURES

Famille	Paramètres	510 ° C	180°C	160°C	140°C	150°C	100°3
	IAI	0,191	0,211	0,227	0,243		0,283
METHYL-CETONES	I _{A2}	0,123	0,139	0,150	0,163	1	0,190
CH ₃ -CO-R	I _{A3} = I _{B12}	0,102	0,113	0,121	0,129	-	0,148
о сн₃-со-с	I _B	0,161	0,185	0,202	0,222	-	0,267
	I _B II	0,082	0,092	0,097	0,105	-	0,120
	I _{B2I}	0,160	0,178	0,193	0,206	-	0,240
Trace: (33II *)	I _B 3I	0,218	0,250	0,273	0,300	-	-
	Ip	0,170	0,195	0,214	0,235	-	0,284
ESTERS	I,	0,170	0,197	0,218	0,241	0,268	-
METHYLIQUES	I _A = I	0,101	0,114	0,123	0,133	0,142	-
R-CO-O-CH ₃	$I_{A_2} = I_{B_{12}}$ I_{A_3}	0,064	0,076	0,085	0,095	0,103	-
о фс-со-о-сн	IBII	0,161	0,185	0,202	0,221	0,240	
Trace: (3IIO *)	I p	0,169	0,195	0,215	0,234	0,258	-
ACETATES	IA'	0,150	0,168	0,182	0,198	0,214	975 -
CH ₃ -CO-O- R'	I _A ; = I _A ;	0,076	0,090	0,099	0,110	0,123	-
о сн ₃ -со-о-с	I _B , 3	0,093	0,114	0,128	0,145	0,163	-
Trace: (3IIO *)	Ip, = IBII	0,169	0,195	0,214	0,235	0,258	-
NITRILES	IAI	0,116	0,142	0,161	0,182		W. 7-27
R-C≡N	I _{A2}	0,091	0,100	0,108	0,115		-
o ‡c-c≡n	I _A 3	0,048	0,056	0,061	0,068	-	-
	I _B	0,174	0,193	0,209	0,226	-	-
Trace: (3IIO *)	B	0,104	0,114	0,123	0,131	-	- (3
the distribution of	-A-2	0,127	0,138	0,149	0,160		
	I p	0,171	0,196	0,214	0,234		

TABLEAU 3 SUITE

Familles	Paramètres	210°C	180°C	160°C	140°C	150°C	I00°C
THIOLS	I _A I	0,160	0,179	0,192	0,208		
R - SH	IA2	0,106	0,119	0,129	0,140	-	-
4	I _A 3	0,065	0,079	0,088	0,096	-	-
FO C SH	I _B II	0,188	0,219	0,241	0,265	-	
Trace : (3III*)	IBIS	0,127	0,138	0,148	0,157	-	-
	I _B I3	0,079	0,090	0,098	0,108	-	-
	I _A *	0,190	0,211	0,226	0,243	-	-
	I _A *	0,081	0,095	0,103	0,114	-	-
	Ip	0,169	0,195	0,214	0,235	-	-
ALDEHYDES	IAI	-	_		0,250	-	-
R - CHO	IA2		-	-	0,141		-
F0 = C = C H	I _{A2}	-			0,215	-	-
	I _B 2I	-		-	0,206	-	-
Trace : (2 200*)	Ip	-	-	-	0,211	-	-

loppement, ne jouent pas le même rôle à l'intérieur du foyer. C'est le cas des esters, qui présentent deux origines de développement dont l'une est un carbone adjacent à un oxygène, alors que l'autre est un carbone voisin d'un groupe carbonyle. Il y a donc lieu de distinguer ces deux directions de développement DD et DD' dans la description de l'environnement .

La relation 8 doit donc être remplacée par la suivante :

$$\log t_{R}^{A} = \langle T (DD) | \overline{I (m)} \rangle + \langle T (DD') | \overline{I'(m)} \rangle$$
 (12)

Chaque direction de développement sera décrite de la même façon que précedemment, par une matrice d'existence dont le D.E.L. constituera une représentation numérique simple.

Ainsi l'environnement limité E_B du foyer sera complètement décrit si l'on se donne l'état de substitution des différentes positions A_i , B_{ij} , A'_i et B'_{ij} . A chacune de ces composantes topologiques est associée la composante d'information correspondante I_A , I_B , $I_{A'_i}$ et $I_{B'_i}$. Le logarithme des temps de rétention relatif s'exprime donc par la relation :

$$\log t_{R}^{A} = \sum_{i=1}^{3} A_{i} I_{A_{i}} + \sum_{i=1}^{3} A'_{i} I_{A_{i}'} + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} B_{ij} I_{B_{ij}'} + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} B'_{ij} I_{B'_{ij}}$$

$$+ p I_{p} + p' I_{p}'$$
(13)

p et p'étant les positions des chaînes linéaires extérieures à l'E_B, selon les deux directions de développement DD et DD'.

Cette relation traduit l'additivité des effets des deux directions de développement, c'est-à-dire l'addivité des chaînes carbonées déjà mentionnée par N.B. EVANS et J.F. SMITH (15). Ainsi le logarithme du temps de rétention relatif à Me — X — Me serait pour le composé R—X—R':

$$\log t_R^A (R-X-R') = \log t_R^A (Me-X-R) + \log t_R^A (Me-X-R')$$
 (14)

En fait le calcul effectué pour quelques exemples (tableau 4) à partir de nos valeurs expérimentales montre que ceci n'est pas tout à fait exact, particulièrement pour les cétones. Les relations 12 et 13 conduisent donc à des écarts significatifs, de sorte qu'il convient de tenir compte des interactions entre les directions de développement. On postule (2) que la contribution des interactions inter-directions de développement est égale au produit scalaire :

où la matrice d'interactions inter-directions de développement (MINTER) est telle que son élément d'indice (ij) mesure l'interaction explicite entre la i ème composante de T (DD) et la j ème composante de T (DD'). La relation générale de topologie-rétention devient alors :

$$\log t_{R}^{A} = \langle T (DD) | \overline{I (m)} \rangle + \overline{T (DD')} | \overline{I'(m)} \rangle + \langle \overline{T (DD)} | \overline{MINTER} | \overline{T (DD')} \rangle$$

Cette relation 14 se traduit analytiquement par :

$$\log t_{R}^{A} = \sum_{i=1}^{3} A_{i} I_{A_{i}} + \sum_{i=1}^{3} A'_{i} I_{A'_{i}} + \sum_{i\neq 1}^{3} \sum_{j=1}^{3} B_{ij} I_{B_{ij}} + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} B'_{ij} I_{B'_{ij}}$$

$$= \sum_{i=1}^{3} A_{i} A'_{i} I_{A_{i}} A'_{i} + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} A_{i} B'_{ij} I_{A_{i}} B'_{ij}$$

$$+ \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} A'_{i} B_{ij} I_{A'_{B}_{ij}} + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} B_{ij} B'_{ij} I_{B_{ij}} B'_{ij}$$

$$+ p I_{p} + p' I_{p}$$

$$(15)$$

En fait (13), cette expression complexe se simplifie, car selon la famille étudiée la réduction du nombre de paramètres introduits est souvent possible, pour diverses raisons d'ailleurs. En outre les positions p et p' sont équivalentes.

TABLEAU 4

ADDITIVITE DES EFFETS DES CHAINES

CARBONEES A 210°C

n v nt	log	log t ^A _R calculé		
R—X—R'	Me— X — R	R Me— X—R' R— X—R'		pour R— X—R'*
Et-Co-Et	0,191	0,191	0,360	0,382
Et-Co-Bu	0,191	0,523	0,683	0,714
tBu-Co-iPr	0,420	0,313	0,634	0,733
tBu-COO-iPr	0,336	0,226	0,540	0,562
Et-COO-tBu	0,170	0,301	0,471	0,471

Le log t_R^A calculé pour R X R' l'est selon la relation proposée par M.B. EVANS et J.F. SMTH (15):

$$\log t_R^A (RXR') = \log (Me XR) + \log t_R^A (Me XR')$$



La méthode utilisée pour le calcul de cette relation générale 15 est la même que celle employée dans le cas des composés à une direction de développement, c'est-à dire que l'on procède par simplification progressive.

2.2.3.1. Cas des cétones

Pour les cétones aliphatiques saturées (9,11), R-CO-R' la simplification provient surtout de l'équivalence des directions de développement. En effet les interactions sont symétriques du fait de la symétrie même du foyer ce qui impose l'égalité, a priori, des paramètres I et I a' B' ij

Par contre, on remarque d'une part que les interactions faisant intervenir des positions extérieures au premier E_B sont nulles et d'autre part que les paramètres de substitution I_A : I_A : et I_B : I_B : sont égaux à ceux déterminés pour les méthyl cétones. Ainsi pour les 40 cétones R CO R' de notre échantillon (tableau 9), la relation obtenue à chacune des cinq températures étudiées fait intervenir huit paramètres de substitution et cinq paramètres d'interaction dont les valeurs sont portées dans le tableau 5.

Pour les paramètres d'interaction on remarque les égalités suivantes :

et
$$I_{A_1A_3} = I_{A_2A_3} = I_{A_3B_{11}}$$
 et $I_{A_1A_3} = I_{A_1B_{11}} = I_{A_2B_{11}} = I_{B_{11}B_{11}}$

D'une façon générale pour les cinq corrélations obtenues le coefficient de corrélation est égal à 0,999, le critère d'EXNER varie entre 0,005 et 0,007 et l'écart-type est voisin de 0,003.

2.2.3.2. Cas des esters

Pour les esters (10,11), la simplification provient de l'influence relativement faible des phénomènes d'interaction entre les directions de développement cette fois non équivalentes. En effet, seules les interactions faisant intervenir la position A₃ sont notables. Pour les 45 esters aliphatiques saturés R-CO-O-R' (ableau 10), une relation comprenant huit paramètres de substitution et trois paramètres d'interaction est vérifiée dans le domaine de température étudié; leurs valeurs sont portées dans le tableau 5. Là encore les corrélations sont très bonnes, puisque les coefficients de corrélation sont de l'ordre de 0,999, les critères D'EXNER varient entre 0,003 et 0,009, et les écarts-types sont toujours voisins de 0,003.

2.2.3.3. Influence de la température sur les paramètres structuraux

En appliquant les lois de Dalton et Henry à l'équilibre entre la vapeur et le liquide dans le système chromatographique, on démontre que le logarithme du volume de rétention spécifique varie en fonction de l'invers de la température absolue de la colonne, il en sera donc de même pour chaque paramètre I de substitution et d'interaction et la relation suivante sera vérifiée :

$$I_{i} = a_{i} \frac{1}{T} + b_{i}$$
 (16)

Les valeurs des coefficients thermiques a et b calculées, pour chaque paramètres I des familles étudiées, par la méthode des moindres carrés sont données dans le tableau 6. Les coefficients de corrélation sont tous très voisins de 1.

L'extension du traitement, précédemment effectué pour les composés à une direction de développement, à un grand nombre de composés chimiques présentant deux directions de développement équivalentes (40 cétones) ou différentes (45 esters) montre la généralité et la validité du modèle mathématique ainsi conçu dont l'intérêt est particulièrement grand, de par ses applications.

TABLEAU 5

COMPOSES A DEUX DIRECTIONS DE DEVELOPPEMENT VALEURS DES PARAMETRES STRUCTURAUX A PLUSIEURS TEMPERATURES

Familles	Paramètres	210°C	180°C	160°C	140°C	100°C
	IAI	0,188	0,209	0,225	0,242	0,283
	I _{A2}	0,124	0,139	0,151	0,163	0,190
	I _{A3} = I _B _{I2}	0,103	0,113	0,120	0,128	0,148
	I _B II	0,162	0,186	0,203	0,223	0,267
	I _B ₁₃	0,082	0,092	0,097	0,105	0,120
	I _B 2I	0,160	0,177	0,192	0,205	0,240
CETONES	I _B 3I	0,218	0,250	0,273	0,301	_
. 0	I _p	0,169	0,195	0,214	0,235	0,284
\$ - c - c =	IAIAI	- 0,021	- 0,013	- 0,009	- 0,004	+ 0,005
	IAA2	- 0,018	- 0,022	- 0,021	- 0,023	- 0,019
	IA _I A ₃	- 0,006	- 0,008	- 0,009	- 0,010	- 0,011
	I _{A₂A₂}	- 0,011	- 0,016	- 0,021	- 0,027	- 0,049
	IA3A3	+ 0,060	+ 0,065	+ 0,070	+ 0,078	-
The same of	I _A _	0,169	0,198	0,219	0,241	-
	IA2 = IBI2	0,102	0,113	0,122	0,133	-
ESTERS	I _{A3}	0,063	0,076	0,086	0,095	
+ 0 o o o o o	IBII	0,161	0,184	0,202	0,221	-
12 - c - o - d	I _A ,	0,148	0,167	0,183	0,198	-
	IA' = IA'	0,076	0,090	0,099	0,109	-
	I _B ' ₁₂	0,093	0,114	0,128	0,144	
	$I_p = I_p' = I_{B_{II}'}$	0,169	0,195	0,214	0,235	-
	I _{A3} A'i	- 0,009	- 0,012	- 0,016	- 0,016	- (pils
	I _{A3} A' ₂	- 0,011	- 0,021	- 0,027	- 0,038	- (111
	I _{A3} A'3	- 0,028	- 0,029	- 0,029	- 0,031	

TABLEAU 6

COEFFICIENTS THERMIQUES

DES PARAMETRES STRUCTURAUX

Familles	Paramètres	a _i	b _i
	IAI	188	÷ 0,273
NITRILES	IA	69	- 0,052
★c - c ■ N	IA	56	- 0,068
1-0-0-1	I _{A2} I _{A3} I _B II	149	- 0,134
	I _B I2	79	- 0,057
	I _A *	95	- 0,070
	I _p	179	- 0,200
	IAT	136	- 0,122
	IAI IA2 IA3 IBII IB12 IB13 IA4	97	- 0,095
THIOLS	IA3	89	- 0,118
C - SH	I _{B_{TT}}	219	- 0,265
1	I _B T2	86	- 0,052
	IBT3	82	- 0,091
	I _A *	150	- 0,122
	I _A *	93	- 0,III
	Ip	188	- 0,220
CETONES	IAI	156	- 0,134
c - c - c	IA2	108	- 0,100
1	I _{A2} I _{A3} = I _B 12	73	- 0,049
	I _{B_{TT}}	172	- 0,194
	I _{B_{T3}}	62	- 0,045
	IBSI	131	- 0,112
	I _B 3I	235	- 0,269 (BUS
	I _p	188	- 0,221

TABLEAU 6 SUITE

Familles	Paramètres	a _i	bi
	$I_{A_{1}^{A_{1}}} = I_{A_{2}^{A_{3}}} = I_{A_{3}^{B_{11}}}$	42	- 0,106
CETONES	I _{A_IA₂}	- 0,72	- 0,019
	$I_{A_1A_3} = I_{A_1B_{11}} = I_{A_2B_{11}}$	- 9,5	0,013
SUITE	= I _{BIIB} II		
	IA2A2	- 63	0,122
	I _{A3} A3	51	- 0,046
	I _A I _A I _A I _A I _A I _B I _B II I	205	- 0,255
	$I_{A_2} = I_{B_{12}}$	88	- 0,081
	I _A ₃	92	- 0,126
ESTERS	IBII	171	- 0,194
	I _A i	144	- 0,149
>ccc+	I _A '= I _{A'} 3	94	- 0,117
	I _B 'i ₂	145	- 0,206
	$I_p = I_p' = I_{B'II}$	188	- 0,220
	IA3A'I	- 22	0,035
	IA3A'2	- 75	0,145
	I _{A3} A'3	- 8	- 0,012

Par ailleurs avant d'exploiter dans un prochain chapitre certaines interprétations des résultats que nous venons d'obtenir il y a lieu de faire la remarque suivante. Lorsque la substitution a lieu à l'extérieur du premier environnement limite \mathbf{E}_{B} la variation correspondante et œnstante de la rétention peut être généralement entièrement attribuée à la chaîne carbonée, alors qu'à l'intérieur de cet $\mathbf{E}_{\mathrm{B}}^1$ les substitutions sont soumises à l'influence du foyer.

2.3. INTERET DU MODELE MATHEMATIQUE

L'étude effectuée sur cinq familles chimiques englobant 127 composés aliphatiques saturés bien représentatifs, autorise maintenant le traitement d'un échantillon relativement restreint d'une famille, à condition toutefois de travailler à plusieurs températures pour augmenter la précision en vérifiant la relation linéaire 16. Cette remarque doit permettre une extension relativement rapide à d'autres familles chimiques. Mais il est possible aussi d'utiliser les nombreuses données bibliographiques surtout lorsqu'elles sont exprimées en indices de rétention I. En effet, l'établissement de relations rétention-structure est toujours possible, mais les interprétations physico-chimiques ne le sont pas.

2.3.1. UTILISATION DES INDICES DE RETENTION DE KOVATS

Nous avons repris (10) les résultats obtenus par I.D. ALLEN et J.K. HAKEN (16) concernant une population de 63 esters aliphatiques saturés, exprimés en volumes de rétention relatifs au nonane et en indices de rétention de KOVATS. à 150°C sur SE 30. Afin d'appliquer motre modèle à ces valeurs nous avons calculé les volumes de rétention relatifs et les incréments d'indices par rapport à l'acétate de méthyl (tableau 12).

En fait les résultats publiés par ces auteurs concernent une population de 64 esters. Or notre méthode de traitement a permis de détecter une erreur expérimentale ce qui a ramené l'échantillon à 63 individus.

Par ailleurs, J.K. HAKEN (18) vient de confirmer très récemment la validité de notre méthode qui a permis d'établir la relation rétention-structure ci-dessous d'après ses valeurs expérimentales.

Dans ces conditions, la relation suivante est parfaitement vérifiée quelque soit le mode d'expression utilisé pour les grandeurs de rétention I (&).

$$I(\boldsymbol{\mathcal{E}}) = A_{1}I_{A_{1}} + (A_{2}+B_{12})I_{A_{2}} + B_{11}I_{B_{11}} + A_{2}^{\bullet}I_{A_{2}} + A'_{1}I_{A'_{1}} + A'_{2}I_{A'_{2}}$$

$$+ B'_{12}I_{B'_{12}} + A'_{2}^{\bullet}I_{A'_{2}} + (p + p' + B'_{11})I_{p}$$

les valeurs des paramètres structuraux sont portées dans le tableau 7.

On remarque que les simplifications faites d'après nos propres résultats sont toujours vérifiées. En outre, nous avons introduit deux paramètres supplémentaires A_2^{\bullet} et A_2^{\bullet} relatifs à une deuxième substitution sur les positions B_{11} et B_{11}^{\bullet} à l'extérieur de l' E_{B}^{\bullet} . Nous n'avons pas voulu réduire d'avantage le nombre de paramètres afin de garder une certaine homogénéité avec nos travaux.

Les deux corrélations semblent moins bonnes que les nôtres puisque l'écart-type est de 0,016 au lieu de 0,003 dans notre cas. Ceci est dû au manque de précision des mesures effectuées seulement à une température.

En outre la comparaison entre les valeurs des paramètres structuraux calculées à partir des données de *I.D. ALLEN* et *J.K. HAKEN* et celles des paramètres correspondants calculées à cette température, à l'aide

TABLEAU 7

VALEURS DES PARAMETRES STRUCTURAUX CALCULES D'APRES LES RESULTATS DE I.D. ALLEN et J.K. HAKEN (16)

Paramètres	Expression de l'information						
		nmes des cention rel		incréments d'indices			
structuraux I	Valeurs	Ecarts	Valeurs calculées	Valeurs	Ecarts		
I _A ₁	0,231	0,002	0,229	106	0,9		
I _{A2} = I _{B12}	0,112	0,004	0,127	53	1,7		
I _B 11	0,201	0,003	0,211	94	1,1		
I _{A2}	0,132	0,006	_	63	2,7		
IA'1	0,170	0,002	0,191	77	0,9		
IA'2	0,087	0,006	0,105	40	2,5		
I _{B'12}	0,129	0,006	0,136	59	2,6		
IA'2	0,131	0,006	-	61	2,5		
I _p = I _p , = I _B ,	0,209	0,001	0,224	98	0,4		
Ecart-type		0,016		7			

Les valeurs calculées sont obtenues à partir des coefficients thermiques déterminés d'après nos mesures (Tableau 6).

de nos coefficients thermiques révèle que nos valeurs sont plus élevées ce qui serait $d\hat{\mathbf{u}}$ au plus fort pourcentage de phase stationnaire de nos colonnes (30%) et au plus faible débit de gaz-vecteur (20 ml/mn).

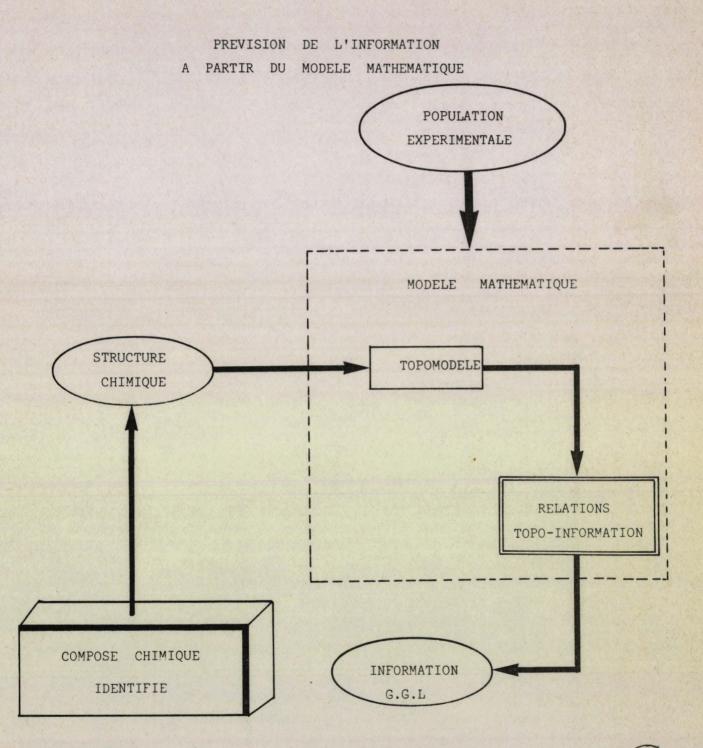
A ce sujet il faut signaler que le taux d'imprégnation du support en phase stationnaire a une grande influence sur la rétention; ceci a été mis en évidence par J. BONASTRE et ses collaborateurs (19,20,21,22) lors d'études approfondies relatives aux phases stationnaires.

Ainsi notre modèle mathématique peut s'exprimer numériquement au moyen des Indices de KOVATS, ce qui autorise l'utilisation et le traitement de très nombreuses données bibliographiques, mais deux réserves s'imposent. D'une part, il y a lieu de vérifier la validité des mesures et de tenir compte de toutes les conditions opératoires. D'autre part, la linéarité entre le logarithme des temps de rétention et le nombre d'atomes de carbone d'une série homologue n'est vérifiée qu'au dessus de cinq carbones; par conséquent les indices de rétention inférieurs à 500 devront être utilisés avec précaution.

2.3.2. PREVISION DES GRANDEURS DE RETENTION

La détermination du temps de rétention de composés chimiques définissant une population expérimentale permet, selon le schéma de la figure 6, d'établir des relations rétention-structure exprimant la contribution à l'information de chaque noeud de l'empreinte de cette population sur l'environnement . Il est alors possible (figure 8) de prévoir la rétention d'un composé dont le graphe est inclus dans cette empreinte de définition même si ce composé n'appartient pas à la population initiale. Il apparait donc important de choisir de la manière la plus rationnelle possible les populations de base. D'ailleurs ces problèmes ont été étudiés dans leur généralité par l'équipe de Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS (23). Cette notion du choix de la population de définition est illustrée par N CHASTRETTE et d'autres collaborateurs (2) sur les aldéhydes.

FIGURE 8



La prévision de la rétention à la température à laquelle ont été faites les mesures nécessaires à la définition des paramètres structuraux I, ne posent évidemment pas de problème.

Aussi, le temps de rétention relatif à l'acétonitrile (Me - C≡N) du dimethyl-2,2 butyronitrile à 180°C sur SE 30 est tel que :

$$\log t_R^A \text{ (tAmCN)} = I_{A_1} + I_{A_2} + I_{A_3} + I_{B_{11}}$$

= 0,142 + 0,100 + 0,056 + 0,193 = 0,491

Par ailleurs, la connaissance des coefficients thermiques a et b permet de faire ces prévisions à une température quelconque de l'intervalle de définition, ce qui donne un caractère plus général à la méthode.

Souvent en chromatographie il s'agit de localiser sur le chromatogramme la position des pics correspondant aux constituants d'un mélange dont la présence est suspectée. Le calcul, a priori, des temps de rétention apparait alors intéressant lorsqu'on ne dispose pas des composés à l'état pur qui pourraient être injectés en même temps que le mélange à analyser dans le but d'observer des variations dans la hauteur des pics.

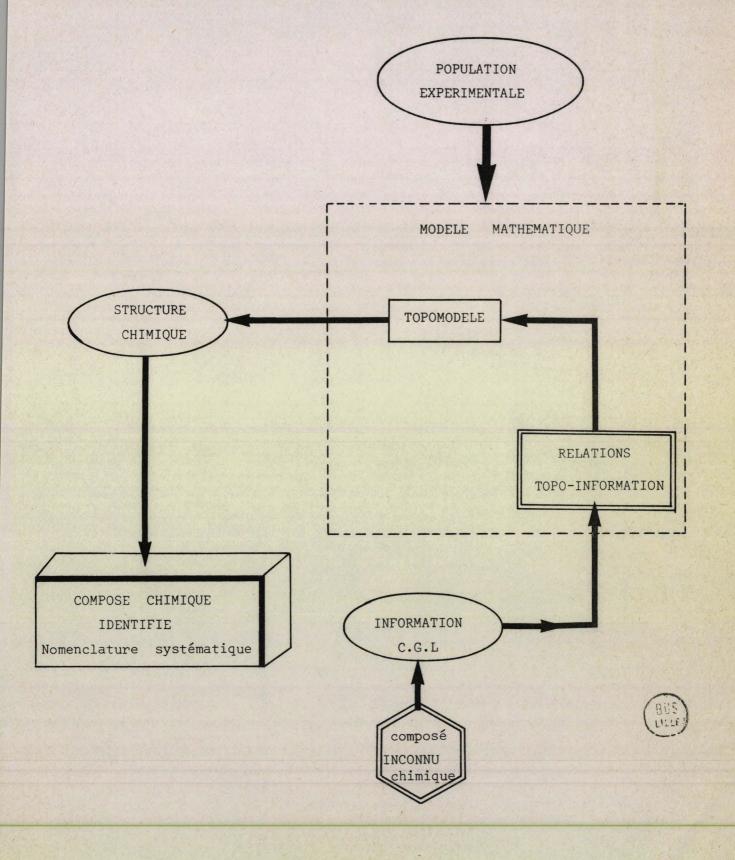
2.3.3. IDENTIFICATION DES COMPOSES CHIMIQUES

La connaissance d'un modèle mathématique caractéristique d'une famille chimique permet d'identifier un composé connaissant ses grandeurs de rétention selon la figure 9.

Une première méthode, consiste à comparer la valeur observée dans des conditions expérimentales précises, aux valeurs calculées, à l'aide du modèle mathématique, pour l'ensemble des composés dont le graphe est inclus dans l'empreinte de la population de définition. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir déterminer les grandeurs de rétention de composés n'appartenant pas l'échantillon alors que la technique habituelle d'identifi-

FIGURE 9

IDENTIFICATION DES COMPOSES CHIMIQUES



cation consiste à faire cette comparaison uniquement au moyen de tables de valeurs expérimentales (24,25).

Mais une seconde méthode plus élégante peut être envisagée. Il suffit d'optimaliser une combinaison linéaire de paramètres structuraux pris dans un certair **ordre**, c'est-à dire que sont envisagées simultanément la génération et la sélection des structures. L'identification se fait alors sans avoir à dresser un tableau des valeurs calculées; il suffit d'avoir déterminé au préalable le modèle mathématique caractéristique de la famille.

2.4. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Tous les composés étudiés ent une pureté supérieure à 98% vérifiée par la chromatographie en phase gazeuse analytique sur une colonne non polaire (SE-30) et sur une colonne polaire (DEGS). Les constantes physiques (température d'ébullition et indice de réfraction) sont en bon accord avec celles de la littérature.

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

Il faut remarquer qu'il est difficile d'avoir un ébit 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, en en déduit alors un temps de rétention relatif très acceptable.

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 égales. En effet (17) le temps de rétention diminue quand la quantité injectée augmente.

Comme le temps de réponse du catharomètre varie avec la température du bloc et l'intensité du courant de point du filament, il faut que ces deux grandeurs soient rigoureusement constantes pour toutes les mesures effectuées et cec quelle que soit la température envisagée pour la colone.

Les conditions de travail sont les suivantes :

- colonne en acier inoxydable 5'. 1/4 "
- phase stationnaire SE 30 à 30 % sur chromosorb 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.

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

Pour chaque composé, il a été fait 5 à D 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 unité logarithmique, soit une erreur de 1 à 1,5 %.

TABLEAU 8

VALEURS DES LOGARITHMES DES TEMPS DE RETENTION RELATIFS EXPERIMENTAUX DES THIOLS ET DES NITRILES ALIPHATIQUES SATURES

FAMILLES	R	210°C	180°C	160°C	140°C
	Me	0,000	0,000	0,000	0,000
	Et	0,160	0,180	0,193	0,209
	iPr	0,266	0,297	0,320	0,347
	Pr	0,348	0,397	0,432	0,472
THIOLS	tBu	0,331	0,377	0,409	0,444
	sBu	0,455	0,518	0,563	0,614
R - SH	iBu	0,475	0,536	0,581	0,630
	nBu	0,538	0,609	0,659	0,716
	iAm	0,619	0,704	0,762	0,830
	tAm	0,554	0,626	0,679	0,738
	nAm	0,707	0,803	0,873	0,951
	nHex	0,876	1,000	1,087	-
	nOct	1,214	1,389	1,515	-
	Me	0,000	0,000	0,000	0,000
	Et	0,116	0,142	0,161	0,182
NITRILES	iPr	0,207	0,242	0,269	0,297
WIIIIIDES	Pr	0,290	0,335	0,370	0,408
R - C = N	tBu	0,255	0,298	0,330	0,365
	iBu	0,394	0,450	0,493	0,540
	nBu	0,460	0,532	0,585	0,644
	nAm	0,632	0,728	0,798	0,877
	iAm	0,588	0,670	0,733	0,803
	nHex	0,802	0,923	1,013	

TABLEAU 9

VALEURS DES LOGARITHMES DES TEMPS DE RETENTION

RELATIFS DES CETONES ALIPHATIQUES SATUREES R-CO-R'

No.	R	R*	210°	180°	160°	140°	100°
I	Me	Me	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
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	Me	Pr	0,354	0,397	0,430	0,465	0,549
5	Me	tBu	0,420	0,465	0,499	0,535	0,620
6	Me	iBu	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	nBu	0,523	0,592	0,644	0,700	0,834
9	Me	neoPe	0,538	0,601	0,647	0,699	0,819
IO	Me	CH Et2	0,637	0,713	0,772	0,834	0,980
II	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	0,958	1,076	1,166	1,263	-
14	Me	Hept	1,033	1,177	1,286		-
15	Me	Oct	1,200	-	-		-
16	Me	Non	1,365	-	-	-	-
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	-	I,394
SI	Et	Hex	1,023	-	-	-	-
22	Et	Hept	1,191	-	-	-	- 1

TABLEAU 9 SUITE

N _o	R	R*	510°	180°	160°	140°	100°
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	Am	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	tBu	iPr	0,634	0,719	0,783	0,850	-
36	tBu	Pr	0,691	0,787	0,859	0,936	
37	tBu	tBu	0,770	0,875	0,954	1,039	_
38	tBu	Bu	0,860	0,981	1,073	1,171	-
39	tBu	Am	1,028	-	1,287	-	_
40	tBu	Hex	,197	-	•	-	-

TABLEAU IO

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

R-C00-R'

			T	·			
No.	R	R*	510°C	180°C	160°C	I40°C	150°C
I	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	tBu	Me	0,336	0,388	0,427	0,470	0,517
5	iBu	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	-	-	-	-
II	Me	Et	0,150	0,168	0,182	0,197	0,214
12	Me	iPr	0,226	0,259	0,282	0,309	0,338
13	Me	Pr	0,319	0,363	0,397	0,433	0,473
14	Ме	sBu	0,395	0,453	0,498	0,546	0,600
15	Me	iBu	0,412	0,477	0,525	0,578	0,637
16	Me	tBu	0,301	0,348	0,380	0,416	0,457
17	Ме	nBu	0,488	0,558	0,611	0,668	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	-
SI	Et	Pr	0,487	0,563	0,620	0,673	-
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		E -
25	Et	nAm	0,825		-	-	

BUS

TABLEAU IO Suite

N _o	R	R'	210°C	180°C	160°C	140°C	150°C
26	Pr	Et	0,479	0,551	0,604	0,661	
27	Pr	iPr	0,557	0,640	0,700	0,771	
28	Pr	Pr	0,648	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	sBu	Et	0,583	0,664	0,730	0,794	
34	tBu	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	0,888	-
37	tBu	tBu	0,588	0,673	0,735	0,801	
38	tBu	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	0,000

TABLEAU 11

VALEURS DES LOGARITHMES DES VOLUMES DE RETENTION

RELATIFS EXPERIMENTAUX DES ALDEHYDES

ALIPHATIQUES SATURES (12)

Composés R-CHO	R	log V _R
ethanal	Me	0,000
propanal	Et	0,246
butanal	Pr	0,456
pentanal	Bu	0,673
hexanal	Am	0,887
heptanal	Hex	1,102
octanal	Hept	1,316
nonanal	Oct	1,529
Methyl 2 propanal	iPr	0,395
Methyl 2 butanal	sBu	0,614
Methyl 2 pentanal	-CH (Me) (Pr)	0,818
Methyl 2 hexanal	-CH (Me) (Bu)	1,022
Methyl 2 undecanal	-CH (Me) (Ngh)	2,082
Ethyl 2 butanal	-CH (Et) ₂	0,822
Ethyl 2 pentanal	-CH (Et) (Pr)	1,027
Ethyl 2 hexanal	-CH (Et) (Bu)	1,232
Ethyl 2 heptanam	-CH (Et) (Am)	1,445
Propyl 2 hexanal	-CH (Pr) (Bu)	1,438

Conditions opératoires : Phase : SE 30 (25 % sur brique C 22)

Colonne: diamètre 0,4 cm, longueur 1,5m

Température : 140°C

Injections de 0,1 à 0,15 µl



TABLEAU 12

LOGARITHMES DES TEMPS DE RETENTION RELATIFS ET INCREMENTS D'INDICES

D'ESTERS R-COO-R'

d'après les résultats d'1.0 ALLEN et J.K. HAKEN(16)

I 2 3	Me Me	Ме		
2 3		Me		
3	Me		0,000	000
		Et	0,155	065
	Me	Pr	0,383	177
4	Me	iPr	0,267	119
5	Me	Bu	0,621	281
6	Me	iBu	0,524	244
7	Me	Am	0,845	392
8	Me	iAm	0,751	348
9	Et	Me	0,226	IOI
IO	Et	Et	0,379	173
II	Et	Pr	0,610	281
I2	Et	iPr	0,461	SII
13	Et	Bu	0,844	385
14	Et	iBu	0,752	347
15	Et	Am	1,059	492
16	Et	iAm	0,969	449
17	Pr	Me	0,453	208
18	Pr	Et	0,606	282
19	Pr	Pr	0,818	378
20	Pr	iPr	0,686	317
21	Pr	Bu	1,024	474
22	Pr	iBu	0,926	431
23	Pr	Am	1,225	569 (BUS
24	Pr	iAm	1,148	533

TABLEAU I2 SUITE

No.	R	R*	Acétate de Me	Acétate de Me I _{Rx}
25	iPr	Me	0,358	163
26	iPr	Et	0,502	232
27	iPr	Pr	0,712	330
28	iPr	iPr	0,606	279
29	iPr	Bu	0,922	427
30	iPr ·	iBu	0,853	394
31	iPr	Am	1,126	526
32	iPr	iAm	I,055	492
33	Bu	Me	0,667	308
34	Bu	Et	0,808	373
35	Bu	Pr	1,024	474
36	Bu	iPr	0,899	415
37	Bu	Bu	1,223	568
38	Bu	iBu	1,148	521
39	Bu	Am	I,424	664
40	Bu	iAm	1,348	628
4I.	iBu	Me	0,560	258
42	iBu	Et	0,723	334
43	iBu	Pr	0,929	431
44	iBu	iPr	0,818	377
45	iBu	Bu	1,130	524
46	iBu	iBu	1,053	488
47	iBu	Am	1,331	619
48	iBu	iAm	1,255	582
49	Am	Me	0,879	407
50	Am	Et	1,021	474
51	Am	Pr	I,227	571
52	Am	iPr	1,104	512 (808)
53	Am	Bu	I,428	664

TABLEAU 12 SUITE

N°	R	R*	Acétate de Me	Acétate de Me I _{Rx}
54	Am	iBu	1,342	625
55	Am	Am	1,629	762
56	Am	iAm	I,557	721
57	iAm	Me	0,798	370
58	iAm	Et	0,951	441
59	iAm	Pr	1,146	532
60	iAm	iPr	1,033	479
61	iAm	Bu	I,359	632
62	iAm	Am	I,554	726
63	iAm	iAm	1,482	692

Conditions opératoires : Phase : SE 30 (10% sur Celite silanisée)

Colonne: 2'. 1/4""

Températures Colonne : 50°C

Injecteur: 190°C

Détecteur: 220°C

Gaz vecteur Hélium (65 ml/min)

Courant de pont : 50 mA

BIBLIOGRAPHIE

- J.E. DUBOIS, F. HENNEQUIN, N. CHASTRETTE, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 3568
- J.E. DUBOIS, D. LAURENT, H. VIELLARD, C.R. Acad. Sci., 264 C (1967) 10 19
- H. VIELLARD, Thèse Doctorat d'Etat, Paris 1967
- J.E. DUBOIS et H. VIELLARD, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 900, 905 et 9 B
- J.E. DUBOIS et D. LAURENT, C.R. Acad. Sci., 268 A (1969) 405
- J.E. DUBOIS et D. LAURENT, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969), 2449
- M. CHASTRETTE, G. LENFANT et J.E. DUBOIS; C.R. Acad. Sci. 265 C (1967) 602
- N. CHASTRETTE, G. LENFANT, C.R. Acad. Sci., 27 1 C (1970) 79
- G LENFANT, N. CHASTRETTE and J.E. DUBOIS, J. of Chromatog. Sci., 9 (1971) 220
- M. CHASTRETTE et G LENFANT., J. Chromatog., 68 (1972) 19
- N. CHASTRETTE et · G LENFANT, J. Chromatog., 77 (1973) 255
- N. CHASTRETTE, P. COUILLAULT, G. CASTEI WAU et N. ME 4ZET, Bull. Soc. Chim. Fr. à paraître
- G. LENFANT, Thèse de spécialité, Lille 1969
- C. E XVER, Coll. Czech? Chem. Comm., 131 (1966) 3222
- M. B. EVANS et J.F. SMITH, J. Chromatog., 5 (1961) 300
- I. D. ALLEN et J.K. HAKEN, J. Chromatog., 49 (1970) 409
- G. TA CAND, Thèse de spécialité, Lyon 1973, P. 32
- J.K. JAKEN, J. Chromatog. Sci., 11 (1973) 144
- J. BONASTRE, Ph. GRENIER et P. CASENEUVE, Bull. Soc. Chim. Fr. (1968) 3885
- J. BONASTRE et Ph. GRENIER, Bull. Soc. Chim. Fr. (1968) 118
- J. BONASTRE et Ph. GRENIER, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 1395
- J. BONASTRE et Ph. GRENIER, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 292
- D. LAURENT, Thèse Paris 1971
- N. QUICHARD-LOUDET et Coll. Institut Français du Pétrole "Chimie et Industrie -Enie Chimique" 105 (1972) 1409
- N. GICHARD-LOUDET, Analusis 2 (1973) 247

CHAPITRE TROISIEME

IDENTIFICATION DE LA CHAINE

CARBONEE D'UN COMPOSE

ALIPHATIQUE SATURE MONOFONCTIONNEL

L'utilisation des relations rétention-structure permet de calculer pour une température quelconque du domaine étudié, les grandeurs de rétention de tout composé, dont le graphe est inclus dans l'empreinte de la population de définition. Une technique simple d'identification consisterait donc, à calculer pour chacun de ces composés, ses grandeurs de rétention et à les comparer à celles déterminées expérimentalement pour le composé à identifier. Par conséquent, on serait de ce fait amené à dresser un catalogue. Pour éviter cet inconvénient, il apparait souhaitable et très élégant de sélectionner directement les structures des composés dont les grandeurs de rétention calculées sont proches des valeurs expérimentales.

La détermination des positions occupées dans le topomodèle du composé à identifier sera plus facile dans le cas d'individus chimiques ne présentant qu'une seule direction de développement car la recherche ne doit alors être effectuée que dans un seul segment d'environnement, en faisant intervenir les seuls paramètres de substitution. Ces paramètres de substitution n'ayant été précédemment définis que pour les positions du premier segment d'environnement limité $e_{\rm B}^1$ et celles de la chaîne linéaire extérieure à cet $e_{\rm B}^1$ nous n'envisagerons que la détermination des positions occupées dans l'empreinte de la population expérimentale (1).

3.1. CAS DES COMPOSES A UNE DIRECTION DE DEVELOPPEMENT

La structure des composés de formule générale R-X, dans laquelle X est une fonction chimique quelconque, est décrite par un topomodèle qui est la réunion du foyer FO = \Rightarrow C -X et de l'environnement lié à la direction de développement selon R. Or, le topomodèle étant un ensemble organisé, la détermination des positions occupées dans cet ensemble ne peut se concevoir que selon un schéma logique.

La résolution de ce problème général suppose l'identification du groupe carboné R quelle que soit son importance. Or dans le système DARC un tel groupe est décrit en faisant intervenir des segments d'environnements limités successifs. L'étude que nous envisageons portera sur le premier e_B qui est d'ailleurs celui qui est soumis le plus à l'influence du foyer.

3.1.1. PRINCIPE DE LA DETERMINATION DES POSITIONS OCCUPEES.

L'environnement lié à la direction de développement selon R est parfaitement décrit en ordonnant la génération par substitution progressive de ses constituants. Ainsi, l'interdépendance des positions occupées dans le topomodèle (figure 5) est incluse dans l'expression mathématique des relations entre la topologie et la rétention, dont la forme générale précedemment établie est :

$$\log t_{R}^{A} = \sum_{i=1}^{3} A_{i} I_{A_{i}} + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} B_{ij} I_{B_{ij}} + p I_{p}$$
 (11)

Le problème, dans sa généralité, est de déterminer quelles sont parmi toutes les positions A_i et B_{ij} de l' E_B^1 , celles qui constituent un graphe compatible, selon la relation 11, avec la valeur de la grandeur de rétention observée. Il apparait donc que la résolution de ce problème est liée au respect des priorités entre les positions. En effet, il est impossible de conclure par exemple que, dans un topomodèle, la position B_{31} est occupée si B_{21} ne l'est pas.

La solution consiste à envisager successivement trois branches de développement I1, définies selon la figure 10. Chacune de ces branches, doit être parcourue dans le sens dicté par la règle de priorité des positions, matérialisé par des flèches sur cette même figure 10.

FIGURE 10

PRINCIPE DE LA DETERMINATION

DES POSITIONS OCCUPEES DANS LE TOPOMODELE

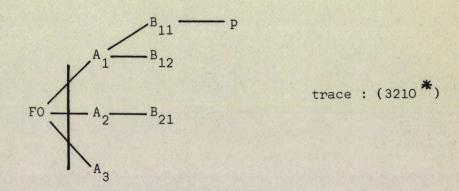
BRANCHE I1	REFERENCE	nP	1	2	3	J/1
I 1 = 1	(FO) —		A ₁			0
		n P	- B ₁₁	→ B ₁₂	→B ₁₃	1
I 1 = 2	(FO) -		- A ₁ -	A ₂		0
		n P	B ₁₁	B ₁₂	B ₁₃	1
			B ₂₁	B ₂₂	B ₂₃	2
I 1 = 3	(FO) -		A ₁	A ₂	A ₃	0
		n P	B ₁₁	B ₁₂	B ₁₃	1
			B ₂₁	B ₂₂	B ₂₃	2
			B ₃₁	B ₃₂	B ₃₃	3

La valeur du logarithme du temps de rétention relatif d'un composé inconnu R—X sera appelée YD; elle est déterminée expérimentalement avec une erreur de 0,006 unité logarithmique. Toutefois, dans ce qui suit, il est possible de faire varier l'erreur expérimentale admise.

En parcourant, par exemple, la branche I 1 = 1, on cherchera un topomodèle correspondant à un composé R—X dont le logarithme du temps de rétention relatif théorique Y, calculé au moyen de la relation rétention-structure générale 11, soit tel que :

Les trois branches, I1 = 1, I1 = 2, et I1 = 3 seront parcourues, successivement, de façon à trouver toutes les solutions, en tenant compte de la possibilité d'existence à partir de l'occupation de la position B_{11} , de n positions p de la chaine linéaire extérieure à l'environnement E_{B} , ce qui constitue un cas particulier. De cette façon, il est possible de déterminer tous les topomodèles-solutions, c'est-à dire toutes les structures de composés dont le logarithme du temps de rétention relatif Y obéit à la relation 17 ci-dessus, à la température envisagée.

Supposons, pour expliciter davantage le processus, que le topomodèle-solution pour une valeur expérimentale YD de log t_R^A , de notre population, soit unique :



Le cheminement logique pour trouver cette solution comporte trois étapes :

*étape 1 : On parcourt la branche I 1 = 1 et on calcule donc :

$$Y = I_{A_1} + \sum_{j=1}^{3} I_{B_{ij}} + n I_{p}$$

sans jamais trouver une valeur Y située dans la plage d'erreur expérimentale de la valeur YD observée. Naturellement dès qu' on a fait intervenir une position B_{ij}, on recherche s'il existe une solution par un allongement de chaîne np.

- *étape 2 : On poursuit la recherche, cette fois, selon la branche de développement I 1 = 2 sans trouver de solution puisque, en effet, la solution recherchée est unique.
- **étape 3 : On procède alors selon la branche I 1 = 3 et on calcule la valeur Y en faisant intervenir I_A , I_A , I_A , I_B , I_B , I_B et n.Ip à partir de l'occupation B_{11} . On s'aperçoit alors que la position B_{31} ne convient pas, par conséquent, les positions B_{32} et B_{33} ne peuvent pas être occupées, en accord avec la règle des priorités. Or retourne alors dans la branche I 1 = 2 pour parcourir uniquement le trajet $\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^3 B_{ij}$. On atteintalors la solution telle que :

$$Y = I_{A_1} + I_{A_2} + I_{A_3} + I_{B_{11}} + I_{B_{21}} + I_{B_{12}} + I_{p}$$

$$avec | YD - Y | \leq 0,006$$

3.1.2. ORGANIGRAMME DU PROGRAMME

Le programme permettant l'identification de la chaîne carbonée d'un composé aliphatique saturé monofonctionnel est scrit en ALGOL 60 pour un ordinateur BULL-HONEYWELL M 40. L'organigramme du programme comprend trois parties :

- l'organigramme du programme principal
- l'organigramme de la procédure "BRANCHE"
- l'organigramme de la procédure "P"

3.1.2.1. Organigramme du programme principal (figure 11)

Après avoir indiqué le nom de la famille chimique concernée et celui de la phase stationnaire utilisée, on introduit en mémoire toute une série de données. Tout d'abord, comme chaque paramètre structural I est fonction de la température absolue T selon :

$$I_i = a_i / T + b_i$$

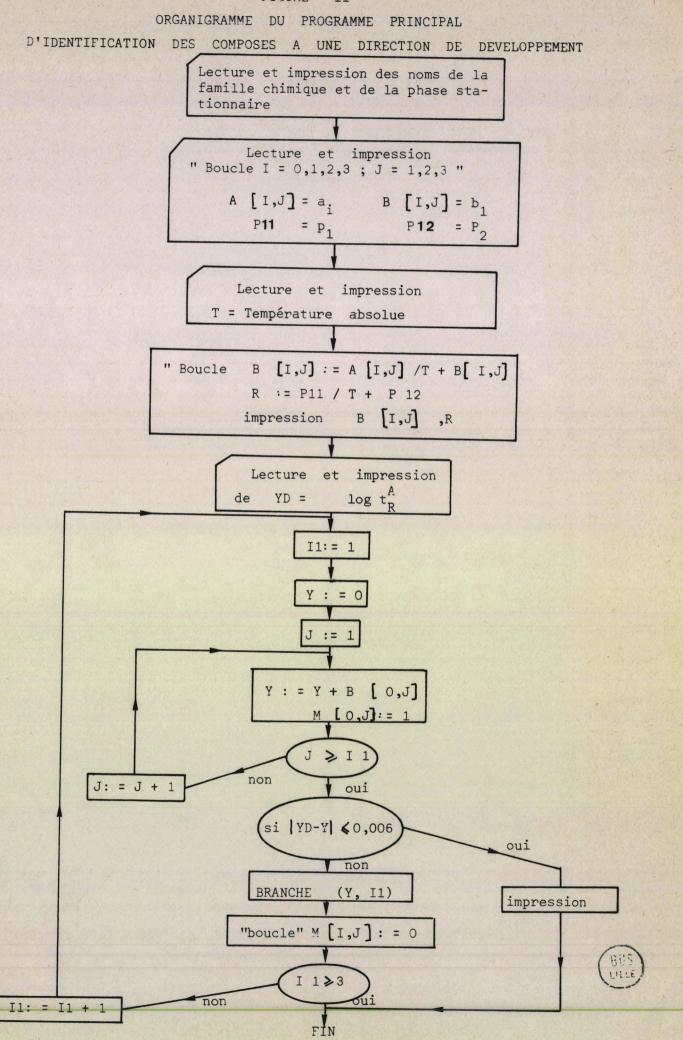
les valeurs des coefficients thermiques a_i et b_i sont inscrites dans les tableaux A et B. En outre, le paramètre structural p jouant un rôle particulier on le dissocie des paramètres I_i et les coefficients P11 et P12 tels que p = P11 / T + P12 sont également introduits en mémoire.

Puis on affiche la température absolue T à laquelle a été faite la mesure de la grandeur de rétention, exprimée par YD. Il est alors possible de procéder au calcul, à cette température, de la valeur de chacun des paramètres structuraux I et p notés respectivement B [I,J] (dans le but de réserver moins de place en mémoire) et R.

Enfin, on introduit la valeur YD du logarithme du temps de rétention relatif du composé à identifier.

La séparation des branches de développement explicitée plus haut se fait au moyen d'une boucle sur I1; à chaque valeur de I 1 on repart à zéro soit Y = 0.

On ajoute alors, suivant la valeur de I 1, les paramètres structuraux I_{A_i} , notés B $\left[0,J\right]$, J variant de 1 à I1 et simultanément les positions sont notées 1 dans le tableau M $\left[0,J\right]$. La solution est testée selon le



critère $| \text{YD - Y} | \leq 0,006$; si on a une solution correcte on imprime et on va à la fin, sinon on fait intervenir la procédure "BRANCHE (Y,I1)", qui introduit les paramètres structuraux I_B notés $B \left[I,J \right]$. A la fin de cette procédure, la branche I1 est totalement parcourue et les résultats sont imprimés. On réinitialise le tableau M puis on passe à la branche suivante I1 + 1 si I1 < 3

3.1.2.2. Organigramme de la procédure "BRANCHE" (figure 12)

Sur la figure 10, on remarque qu'on parcourt, à partir de B₁₁ un nombre de lignes égal à I1, donc I doit varier de 1 à I1 et la règle des priorités nous impose la boucle sur I, intérieure.

Le test (YD - Y - B [I,J]) > 0 ou $|YD - Y - B [I,J]| \le 0,006$ signifie que l'on regarde si la valeur obtenue en ajoutant B [I,J] à Y dépasse YD cù se trouve dans la zone d'erreur expérimentale; si oui, on ajoute à Y cette valeur et on inscrit 1 dans le tableau M à l'emplacement correspondant. Ensuite on regarde s'il est possible d'ajouter un multiple entier Q de p selon la procédure "P" et on teste la solution. Si l'élément B [I,J] n'intervient pas, on s'oriente définitivement vers la branche II = I - 1 (figure D).

3.1.2.3. Organigramme de la procédure "P" (figure 13)

La procédure P (Y,YQ,Q) consiste essentiellement en la recherche du multiple Q, tel que :

 $(YD - Y - R * Q) \le 0.006$

FIGURE 12

ORGANIGRAMME DE LA PROCEDURE BRANCHE (Y, I1)

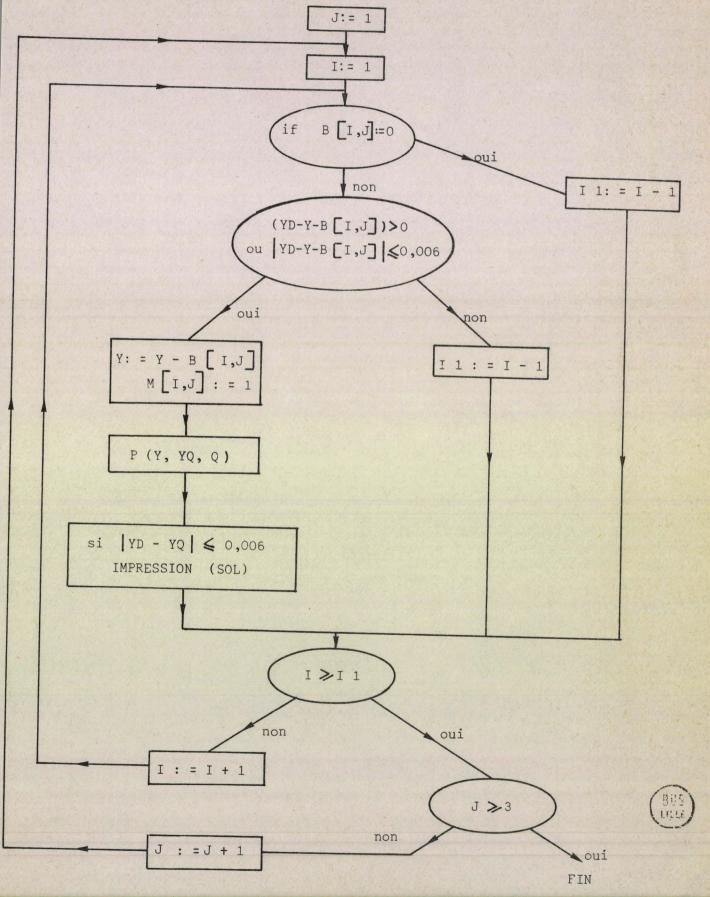
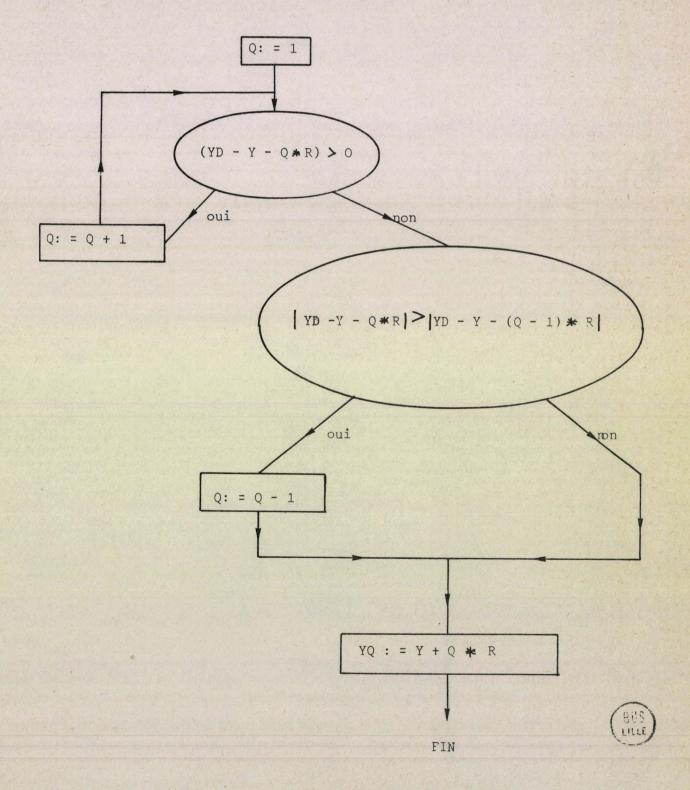


FIGURE 13

ORGANIGRAMME DE LA PROCEDURE P (Y, YQ, Q)



3.1.3. TEST DU PROGRAMME

Il y a lieu de voir si le programme ainsi établi permet d'obtenir les résultats attendus.

Supposons que l'on veuille identifier, par exemple, la méthyl-cétone dont le temps de rétention relatif à l'acétone, à 160° C, sur SE 30, est log t_{R}^{A} = 0,499.

Connaissant les conditions expérimentales et les coefficients thermiques caractéristiques de la famille chimique, l'identification, menée selon le schéma précedemment exposé, conduit à une seule solution pour la matrice suivante constituée des tableaux M [0,J] et M [I,J] (figure 10).

M [0,J]
$$A_1 \quad A_2 \quad A_3 \quad 1 \quad 1 \quad 1$$

$$\quad B_{11} \quad B_{12} \quad B_{13} \quad \equiv \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

$$\quad B_{21} \quad B_{22} \quad B_{23} \quad \equiv \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

$$\quad B_{31} \quad B_{32} \quad B_{33} \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

Ceci correspond à un seul topomodèle dans lequel les positions occupées sont A₁, A₂ et A₃. On en déduit donc que la méthyl-cétone testée est la diméthyl-3,3 butanone-2.

FO
$$A_2$$
 $CH_3 - C - C CH_3$ CH_3

A cette solution topologique correspond une valeur calculée Y du logarithme du temps de rétention relatif (Tableau 13) qui est 0,495; cette valeur est bien située dans la plage d'erreur expérimentale admise dans le programme.

IDENTIFICATION DE LA STRUCTURE DE LA CHAINE CARBONEE

DE COMPOSES ALIPHATIQUES SATURES

Famille	Information su	r le composé X		Solutions proposées	
envisagée	log t ^A _{R mesure}	T (°K)	Positions occupées dans le topomodèle	Nom du composé X	log t ^A R calculé
	0,499	433	A ₁ , A ₂ , A ₃	Diméthyl-33, butanone-2	0,495
METHYL-	0,647	433	A ₁ , B ₁₁ , p = 1	Hexanone-2	0,643
	0,017		A ₁ , B ₁₁ , B ₁₂ , B ₁₃	Diméthyl-4,4 pentanone-2	0,647
CETONES	0,535	413	A ₁ , A ₂ , A ₃	Diméthyl-3,3 butanone-2	0,533
	0,699	413	A ₁ , B ₁₁ , p = 1	Hexanone-2	0,700
	0,000	410	A ₁ , B ₁₁ , B ₁₂ , B ₁₃	Diméthyl-4,4 pentanone-2	0,699
NITRILES	0,394	483	A ₁ , B ₁₁ , B ₁₂	Isovaléronitrile	0,394
NIINIBES	0,365	413	A ₁ , A ₂ , A ₃	Pivalonitrile	0,366
ESTERS	0,332	483	A ₁ , B ₁₁	Butyrate de methyle	0,329
METHYLIQUES			A ₁ , A ₂ , A ₃	Pivalate de méthyle	0,335
ACETATES	0,558	453	A ₁ , B ₁₁ , p = 1	Acétate de butyle	0,559
THIOLS	0,320	433	A ₁ , A ₂	Isopropyl mercaptan	0,321



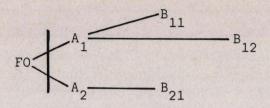
Le tableau 13 regroupe d'autres exemples d'identification de composés à une direction de développement.

Mais afin de s'assurer de la validité du programme dans sa totalité, il est nécessaire de le tester pour l'ensemble des données que nous possédons pour les différentes familles. Or la formulation, par l'ordinateur, des résultats de l'identification sous forme matricielle n'est pas très commode pour l'exploitation courante, il y a donc lieu d'exprimer ces résultats sous une forme plus concise.

3.1.4. FORMULATION DES RESULTATS

Dans le système DARC un édifice moléculaire RX est représenté par un graphe dans lequel les différentes positions occupées sont ordonnées, à partir du foyer, selon les principes fondamentaux de la focalisation et de la génération pour substitution successive. Or la chaîne carbonée R est décrite numériquement sans aucune ambiguïté par le descripteur uniligne D.E.L. qui est obtenu en sommant les différentes colonnes de la matrice d'existence associée au segment d'environnement e selon R (figure 3) de sorte qu'il existe une correspondance biunivoque entre la structure et le D.E.L. Par ailleurs, cette chaîne carbonée peut être représentée facilement à l'aide des groupes alkyles habituellement utilisés en nomenclature systématique : méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle , tertiobutyle...etc. La correspondance entre le D.E.L et ce système de nomenclature est donc aussi biunivoque. Ainsi, l'éthyl-3 méthyl-4 pentanone-2 est représentée par la formule développée suivante :

à laquelle correspond un seul graphe :



dont la représentation numérique est :

Or, cette méthylcétone MeCOR peut être représentée sous la forme suivante qui est plus explicite :

De l'expression matricielle de nos résultats il est facile de passer à l'expression numérique uniligne en déterminant le D.E.L à partir des tableaux M[0,J]et M[I,J]introduits dans le programme d'identification. Ensuite, il suffit de rechercher dans un tableau de concordance introduit en mémoire (tableau 14) la représentation habituelle du groupe alkyle R correspondant au D.E.L précedemment établi (2). Ainsi, l'expression des résultats se fera sous la forme :

FONCTION	GROUPE ALCOYLE EB
Me CO	CH (iPr) (Et)

Mais cette représentation est encore incomplète dans notre cas. En effet, il y a lieu de mentionner le nombre d'atomes de carbone de la chaîne linéaire extérieure au premier environnement E_B correspondant aux positions notées p. Ainsi, le schéma d'impression devient :

FONCTION	GROUPE	ALCOYLE	E _B	CHAINE LINEAIRE
----------	--------	---------	----------------	-----------------

TABLEAU 14

CORRESPONDANCE ENTRE LE D.E.L DES GROUPES ALKYLES R LIMITES AU PREMIER EB ET LEUR REPRESENTATION HABITUELLE EN NOMENCLATURE SYSTEMATIQUE

0	D.E.L	Expression littérale	No	D.E.L	Expression littérale
1	(0000)	Me	19	(3320)	C (iPr) ₂ (Et)
2	(1000)	Et	20	(3330)	C (iPr) ₃
3	(2000)	iPr	21	(1111)	CH ₂ (tBu)
4	(3000)	tBu	22	(2111)	CH (Me) (tBu)
5	(1100)	Pr	23	(2211)	CH (Et) (tBu)
6	(2100)	sBu	24	(2221)	CH (iPr) (tBu)
7	(3100)	tAm	25	(3111)	C (Me) ₂ (tBu)
8	(2200)	CH (Et)	26	(3211)	C (Me) (Et) (tBu)
9	(3200)	C (Me) Et	27	(3221)	C (Me) (iPr) (tBu)
0	(3300)	C (Et) ₃	28	(2222)	CH (tBu)
1	(1110)	iBu	29	(3222)	C (Me) (tBu) ₂
2	(2110)	CH (Me) (iPr)	30	(3311)	C (Et) ₂ (tBu)
3	(2210)	CH (Et) (iPr)	31	(3321)	C (Et) (iPr) (tBu)
4	(3110)	C (Me) ₂ (iPr)	32	(3331)	C (iPr) ₂ (tBu)
5	(3210)	C (Me) (Et)(iPr)	33	(3322)	C (Et) (tBu) ₂
6	(3310)	C (Et) ₂ (iPr)	34	(3332)	C (iPr)(tBu) ₂
7	(2220)	CH (iPr)	35	(3333)	C (tBu) ₃
8	(3220)	C (Me) (iPr) ₂			
			I management		

et la représentation suivante :

correspondra à l'éthyl-3 méthyl-4 heptanone-2 :

qui se déduit de la méthylcétone précédente par allongement de la chaîne de deux atomes.

Il faut toutefois remarquer qu'une ambiguïté demeure. En effet, l'allongement de la chaîne peut se faire à partir de deux positions de l' E_B^1 : B_{11} et B_{21} . En d'autres termes le composé à identifier pourrait être l'isopropyl-3 heptanone-2 qui présente le même D.E.L pour l' E_R^1 :

Nous verrons plus loin que cette ambigüïté reste en fait mineure et qu'elle disparait dans l'étude du cas général d'identification.

Ce mode d'expression plus explicite et plus concis permet de recueillir et d'examiner plus facilement un grand nombre de résultats (tableau 15)

On remarquera que pour une même information expérimentale on obtient plusieurs composés, ce qui est d'ailleurs, en accord, avec l'expérience. Toutefois, ceci ne peut être vrai qu'à certaine température, ce qui est le cas des méthylcétones Me COneo Pe et Me CO Bu. Cette remarque traduit tout simplement le fait que les pentes des droites $\log t_R^A = f(1/T)$ ne sont pas toujours les mêmes pour différents composés même s'ils appartiennent à une même famille chimique. Par ailleurs il faut signaler l'importance du choix de la plage d'erreur admise car certaines structures attendues ne sont en fait pas trouvée spar le traitement sur ordinateur. C'est le cas, par exemple, de l'heptanone-2 dont la valeur expérimentale du logarithme du temps de rétention à 210° C est 0,694 et pour laquelle l'ordinateur ne fournit pas de solution. Ceci est dû au fait que les paramètres structuraux sont calculés à partir des coefficients thermiques introduits en mémoire et eux-mêmes calculés, ce qui entraîne une diminution de la précision. Toutefois, aux autres températures la structure attendue est proposée comme solution ce qui minimise cette imperfection. Notons qu'il est possible aussi d'augmenter la plage de l'erreur admise.

En outre, il est possible d'identifier un grand nombre de composés d'une famille à partir d'une population de définition relativement restreinte, cette identification pouvant être conduite à une température quelconque de l'intervalle envisagé. Ainsi la connaissance de dix méthylcétones bien choisies permet l'identification entre 100 et 210°C de $\begin{bmatrix} 22\ (n+1)-4\ n) \end{bmatrix}$ cétones dont l'environnement présente la même empreinte à l'intérieur de l'e $_{\rm B}^1$. Mais la connaissance d'une population plus vaste permet d'augmenter la précision sur la détermination des paramètres structuraux, cet"auto-perfectionnement" de la méthode constitue un grand avantage (12).

TABLEAU 15

TEST DU PROGRAMME D'IDENTIFICATION DES COMPOSES

A UNE DIRECTION DE DEVELOPPEMENT

			<i>y</i> '			- 93	3 -													
ŭ	д	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	7	1	က	2	0	9
Identification	Groupe alcoyle $\frac{1}{E_{\mathrm{R}}^{1}}$	Et	i Pr	Pr	t Bu	i Bu	s Bu	Pr	CH, (tBu)	CH ₂ (tBu)	Pr Pr	CH (Et),	s Bu	i Bu	Pr	CH, (tBu)	Pr	CH ₂ (tBu)	c (Et) ₃	i Bu
၁၀	Y	0,244	0,405	994,0	0,533	0,594	0,628	0,700	669,0	669,0	0,700	0,833	•	0,828	0,934	0,933	1,169	1,167	1,261	•
140°C	YD	0,243	0,405	0,465	0,535	0,594	0,628	0,700		669,0	,	0,834		=	0,935	=	1,170	=	1,263	=
0°C	Y	0,226	0,376	0,429	0,495	0,549	0,579	0,643	249,0	0,647	6,643	692,0	•	-	0,856	098,0	1,069	1,073	1,163	1
160°C	YD	0,227	0,376	0,430	664,0	0,549	0,579	449,0		249,0	"	0,772	=	-	0,858	-	1,072	,	1,166	-
180°C	Y	0,210	0,349	968,0	0,461	0,508	0,534	0,590		009,0	-	0,712	1	1	0,784	•	0,978	,	1,073	•
180	ΥD	0,211	0,349	0,397	0,465	0,508	0,535	0,592	=	0,601	=	0,713	=		0,787		0,982	-	1,076	
210°C	Y	0,189	0,313	0,351	0,415	0,453	0,475	0,519	•	0,537	1	0,634	0,643	•	-	1	•	1	0,953	0,958
210	YD	0,191	0,313	0,354	0,420	0,453	924,0	0,523	=	0,538	"	0,637	=	-	h69°0	-	0,863	=	0,958	
	æ	Et	i Pr	Pr	t Bu	i Bu	s Bu	n Bu		neoPe		CH Et2			n Am		n Hex		C (Et) ₃	
FAMILLES	снімідоеѕ					Methyl-Cetones		Me - CO - R											BUS HELE)

F	T T	T																	7, 3			T		Marie Control Control	7
u	Ь	0	0	0	0	0	0	0	П	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0 1	0	0	00	
Identification	Groupe alcoyle E.1	Bt Et	iPr	Pr	tBu	tBu	iBu	sBu	Pr	tAm	Et	iPr	Pr	sBu	tBu	Pr	CH (Me) iPr	Et	iPr	Pr	tBu Pr	盐	iPr	tBu Pr	7.7
140°C	Y	0,241	0,373	0,461		0,470	0,593	0,593	0,697	1	0,200	0,310	0,435	0,545	0,421	0,670	-	0,182	0,298	804.0	0,365	0,207	0,347	0,445	21.60
14	YD	0,241	0,375	0,463	1	0,470	0,595	-	0,698	1	0,197	0,309	0,433	945,0	0,416	0,668	-	0,182	0,297	804.0	0,365	0,209	0,347	444,0	6 .
160°C	Y	0,218	0,341	0,419	1	0,427	0,542	0,542	0,633	1	0,184	0,284	0,398	864.0	0,384	0,612	_	0,161	0,269	0,370	0,330	0,192	0,321	0,408	
SOLITE	YD	0,218	0,342	0,421	1	0,427	0,542	-	0,635	1	0,182	0,282	0,397	864,0	0,380	0,611	1	0,161	0,269	0,370	0,585	0,193	0,320	0,409	-
TABLEAU 15	Y	0,197	0,311	0,381	0,388	0,388	h6h°0	h6h ° 0	0,576	1	0,169	0,259	198,0	0,454	0,350	0,559	1	0,142	0,243	0,336	0,532	0,178	0,297	0,376	
1AB	ΥD	0,197	0,312	0,382	-	0,388	0,495		0,579	-	0,168	0,259	0,363	0,453	0,348	0,558	1	0,142	0,242	0,335	0,532	0,180	0,297	0,377	
J.	Y	0,169	0,270	0,329	0,335	0,335	0,431	0,431	664,0	0,495	0,149	0,227	0,318	0,396	0,304	884.0	064,0	0,116	0,207	0,290	0,461	0,160	0,265	0,332	一日 日本 日本 日本
210°C	Ϋ́D	0,170	0,272	0,332	-	0,336	0,431		0,501	-	0,150	0,226	0,319	0,395	0,301	0,488		0,116	0,207	0,290	0,460	0,160	0,266	0,331	The state of the s
	œ	Et	iPr	Pr		tBu	iBu		Bu		Et	i.Pr	Pr	sBu	tBu	Bu		Et	iPr	Pr +P.:	Bu	Et	iPr	tBu Pr	
FAMILLES	CHIMIQUES			המכנה	méthvliques			R-COO-Me				Acétates		Me-COO-R					Nitriles	i	K-CN	(Thiols (FE	B-CH EST	11 011

3.2. CAS DES COMPOSES A DEUX DIRECTIONS DE DEVELOPPEMENT

L'identification de la chaîne carbonée de composés R—X—R' présentant deux directions de développement DD et DD' selon R et R' est a priori plus complexe car au problème précédent, qui consiste à traiter l'une et l'autre des directions de développement, se superpose la possibilité d'existence d'interactions inter-directions de développement.

3.2.1. GENERALISATION DU PRINCIPE DE DIVISION EN BRANCHES DE DEVELOPPEMENT

La méthode d'identification de composés à deux directions de développement consiste à envisager, comme précédemment trois branches de développement I1, dans chacune des directions de développement, chaque branche étant parcourue dans le sens dicté par la règle de priorité (figure 10). Mais le traitement de cas général suppose l'introduction des termes d'interaction. Il y a donc lieu d'ordonner la recherche des solutions. Pour ce faire, il suffit, en partant du foyer, d'effectuer la génération d'une direction de développement (DD'), selon les trois types de branche, tout en développant simultanément l'autre direction de développement (DD) et en tenant compte des interactions correspondantes.

Or une telle systématique impose de pointer les différentes positions de substitution successives de DD' afin de repérer les interactions correspondantes avec les positions de DD. On introduit, dans ce but une matrice carrée d'interaction 12/12 à laquelle est adjoint un tableau booléen.

La matrice 12/12 est construite en inscrivant selon les lignes les positions de la direction de développement DD et selon les colonnes, les positions de DD', l'ordre des positions inscrites (figure 14) étant compatible avec le principe de division en branches.

Le tableau booléen est un tableau vertical qui permet de savoir, en y inscrivant <u>vrai</u> ou <u>faux</u>, si la position correspondante de la direction de développement DD' est occupée ou non. Par exemple, sur la figure 14, les positions A'₁ et B'₁₁ sont occupées.

Si, selon DD, on considère, par exemple les positions $^{A}_{1}$, $^{A}_{2}$, $^{B}_{11}$, $^{B}_{12}$ et $^{B}_{21}$, alors les interactions entre ces positions et $^{A'}_{1}$ et $^{B'}_{11}$ précédemment choisies seront repérées dans la matrice d'interactions en inscrivant le chiffre 1 à l'emplacement correspondant aux cordonnées convenables, le tableau étant nul au départ. Ceci signifie que de telles interactions sont possibles mais on ne préjuge rien quant à leurs valeurs, en effet elles peuvent avoir une influence nulle sur l'information étudiée.

3.2.2. ORGANIGRAMME DU PROGRAMME

Le programme permettant l'identification de ces composés à deux directions de développement est, comme précédemment, écrit en ALCOL 60 pour un ordinateur BULL-HONEYWELL M40.

L'organigramme du programme comporte trois parties essentielles :

- l'organigramme du programme principal
- l'organigramme du programme : "une voie de développement".
- l'organigramme de la procédure "DEV".

FIGURE 14

IDENTIFICATION DES COMPOSES A DEUX DIRECTIONS DE DEVELOPPEMENT

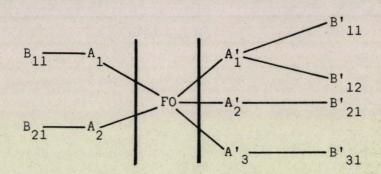
ETABLISSEMENT DE LA MATRICE 12/12 D'INTERACTION ET REPERAGE DES INTERACTIONS

		I1 =	1		A ₁ -			-B ₁₁	B ₁₂	-B ₁₃						
			I1 =	2	A	-A ₂ -		►B ₁₁				B 224	B ₂₃			
			I1	= 3	A ₁	-A ₂	-A ₃ -	►B ₁₁	B ₁₂		-B ₂₁ -	_B ₂₂ -	B ₂₃	B ₃₁	-Вз2	-B ₃₃
leau léen				DD	A ₁	A 2	A ₃	B ₁₁	B ₁₂		B ₂₁			B ₃₁	B ₃₂	123
rai	A;	A¦		A:	1	1	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0
aux		A' ₂		A;	0	0	٥	0	0	0	0	0	0	0	0	0
aux				A;	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
rai	B'11	B'11		B' ₁₁	1	1	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0
aux	B'12	B' ₁₂		B'12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
aux	B' ₁₃	B'13		B'13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
aux		B' ₂₁		B' 21	0	0	Ö	0	0	0	0	0	0	0	0	0
aux		B'22		B' 22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
aux		B' ₂₃		B' 23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
aux				B'31	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ux				B'32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ux				B'33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Dans le but d'expliciter l'organigramme, nous examinerons le processus de détermination de la chaîne carbonée d'un ester supposé a priori connu, par exemple :

$$H_3$$
C CH_2 CH_2 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CH_5 CH_5

dont le graphe est :



Comme dans l'étude précédente, on introduit le nom de la famille chimique et celui de la phase stationnaire utilisée.

On affiche la température à laquelle ont été effectuées les mesures des grandeurs de rétention des composés à identifier. Puis, on introduit les coefficients thermiques a_i et b_i des paramètres de substitution I_{A_i} , I_{B_i} , I_{A_i} , I_{B_i} , et $I_p = I_p$, correspondant aux deux directions de développement, que l'on calcule alors à cette température.

Ensuite, dans une matrice d'interaction définie selon la figure 14 on porte les coefficients thermiques a des paramètres d'interaction, et dans une seconde matrice identique on introduit les coefficients b correspondants; les paramètres d'interaction sont alors calculés et rangés dans une matrice résultat M I [I,J] de même définition.

Enfin, est introduite la valeur YD du logarithme du temps de rétention relatif du composé à identifier.

Dans le cas particulier de l'ester envisagé plus haut, la structure sera déterminée si l'on développe la direction de développement DD selon la branche du type 2 (I1 = 2) et DD' selon celle du type 3 (I1 = 3) . Voyons alors quel est le cheminement à suivre à travers l'organigramme (figure 15) pour aboutir à la détermination de la structure recherchée. Ce cheminement procède selon huit étapes distinctes.

*étape 1 : en partant du foyer FO on développe une seule direction de développement en utilisant le programme précedemment établi(figures 11, 12 et 13). La recherche selon DD (appelée B dans l'organigramme) ne donne pas, naturellement, la solution attendue.

*étape 2 : le traitement selon DD' (appelée B prime et notée BP) en utilisant le même programme aboutit à la même conclusion.

*étape 3 : on choisit a priori de développer DD', et après chaque processus de cheminement, on développe simultanément l'ensemble de la direction de développement DD. Le principe de division en branches appelées précédemment Il reste valable. Toutefois dans l'organigramme il y a lieu de mommer différemment ces branches de développement. Ainsi arbitrairement les branches de développement sont notées IP1 selon DD et IP2 selon DD'.

On développe DD' selon la branche IP2 de type 1 (IP2 = 1) tout en développant simultanément DD tout d'abord selon la branche de premier type (IP1 = 1).

**étape 4 : on introduit le premier paramètre de substitution correspondant à IP2 = 1 (Y = I_{A,}). Cette position est pointée dans le tableau booléen : TP [1] = vrai (figure 17) et on développe DD selon la procédure "DEV".

Dans cette procédure (figure 16) on envisage, tout d'abord, la branche de +ype 1 (IP1 = 1) soit Y = I_{A,} + I_A et on ajoute les interactions correspondantes

FIGURE 15

ORGANIGRAMME DU PROGRAMME PRINCIPAL D'IDENTIFICATION DES COMPOSES A DEUX DIRECTIONS DE DEVELOPPEMENT Lecture et impression des noms de la famille chimique et de la phase stationnaire Lecture et impression la température absolue Lecture et impression "Boucle I = 0,1,2,3; J = 1,2,3 " $A \begin{bmatrix} I, J \end{bmatrix} = a_i \qquad B \begin{bmatrix} I, J \end{bmatrix} = b_i$ $P11 = P_1 \qquad P12 = P_2$ B[I,J] := A[I,J] / T + B[I,J]"Boucle R:= P11 / T + P12 impression des B[I,J], R Lecture et impression "Boucle I = 0,1,2,3; J = 1,2,3"
A $I,J = a_i$ BP $I,J = b_i$ "Boucle BP [I,J]: = A [I,J] / T + BP [I,J] " impression des BP [I,J] Lecture, impression et calcul des interactions dans Lecture et impression de YD = $\log t_R^A$ Direction de Développement Direction de Développement BP Suite page 101

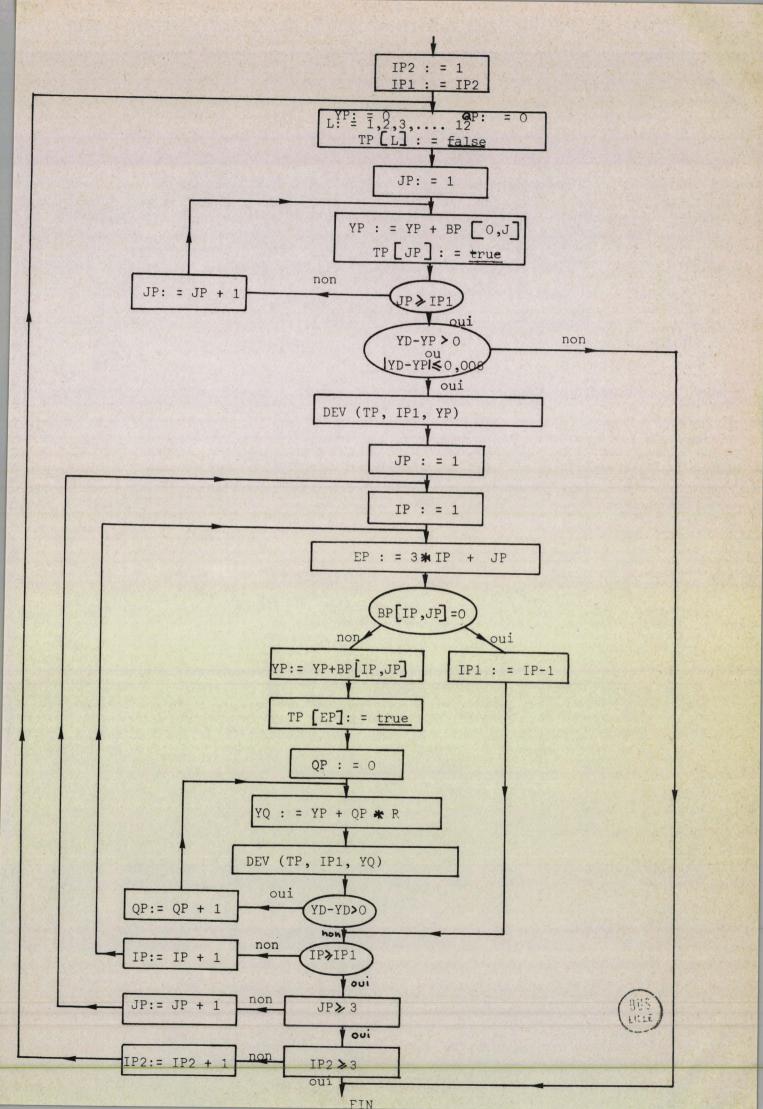
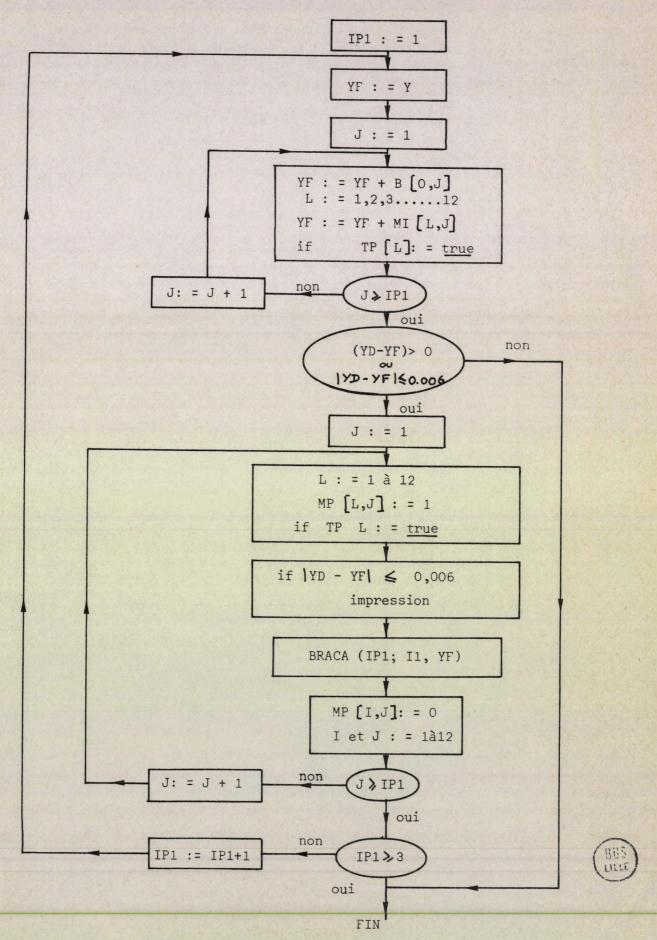


FIGURE 16

ORGANIGRAMME DE LA PROCEDURE DEV (TP, IP1, Y)



puisque TP [1] = vrai soit :

$$Y = I_{A_{1}} + I_{A_{1}} + I_{A_{1}^{A_{1}}}$$

On teste alors pour savoir si la valeur calculée Y se situe ou non à l'intérieur de l'intervalle retenu par rapport à la valeur expérimentale YD :

Bien sûr, il peut y avoir une solution, elle s'imprime alors ; mais il faut continuer la recherche puisque nous savons a priori qu'il existe une autre solution à savoir la structure correspondant à l'exemple choisi. Après avoir remis à zéro la matrice-solution on continue le cheminement en ajoutant les B_{ij} de IP1 = 1 au moyen de la procédure "BRACA". Cette procédure est, en tout point, équivalente à la procédure "BRANCHE" du programme pour "une direction de développement" (figure 12) à laquelle est ajouté un test sur le tableau booléen TP [L] pour introduire les interactions correspondantes. C'est dans cette procédure "BRACA" qu'intervient la procédure "P" faisant intervenir éventuellement les paramètres p correspondants à la chaîne carbonée extérieure au premier E_B . Après chaque processus de progression dans la branche de type 1 de DD, on teste la valeur calculée

$$Y = I_{A_{1}} + I_{A_{1}} + I_{B_{11}} + \dots$$

Ensuite, on envisage, toujours dans la procédure DEV, le développement de DD selon la branche de type 2 (IP1 = 2) :

$$Y = I_{A_{1}} + I_{A_{1}} + I_{A_{2}} + I_{B_{11}} + \dots$$

puis selon celle du type 3 (IP1 = 3) :

$$Y = I_{A_{1}} + I_{A_{1}} + I_{A_{2}} + I_{A_{3}} + I_{B_{11}} + \dots$$

*étape 5 : Ayant ainsi épuisé tous les développements sur DD, relativement à A', on remet à zéro la matrice solution et on retourne au programme principal. On considère les deux premieres positions de DD' selon la branche de type 1 (IP2 = 1), soit donc:

$$Y = I_{A_{1}} + I_{B_{11}}$$

et on repère ces positions dans le tableau booléen : TP [1] = vrai et TP [4] = vrai. Puis comme précédemment on développe DD selon les trois types de branche, en ajoutant simultanément les interactions correspondantes d'après les indications du tableau booléen TP [L].

 \star etape 6 : on continue suivant le même schéma, à parcourir la branche de type 1 de DD' (Y = I_{A_1} + I_{B_1} + I_{B_1} + ...) quand la progression à l'intérieur de cette branche est terminée on réinitialise la matrice solution et le tableau booléen. On passe alors à la branche de type 2 (IP2 = 2) :

$$Y = I_{A_1'} + I_{A_2'}$$

et on développe à nouveau, selon DD.

*étape 7 : on envisage alors le développement de DD' ælon la branche de type 3 (IP2 = 3) :

$$Y = I_{A_{1}^{i}} + I_{A_{2}^{i}} + I_{A_{3}^{i}}$$

et on considère successivement toutes les positions de cette branche, en développant simultanément DD, selon la branche de type 1 (IP1 = 1) puis selon celle du type 2 (IP1 = 2). On se trouve alors dans le cas représenté sur la figure 17 qui indique la constitution de la matrice-solution.

*étape 8 : cette solution est telle que les positions p' de la chaîne extérieure au premier E_B, selon DD', ne soient pas occipées (QP = 0). Mais afin de n'oublier aucune autre solution on recommence la boucle correspondante avec QP = 1 puis QP = 2 etc... jusqu'à ce qu'on trouve éventuellement une solution. Il est donc possible que plusieurs solutions soient trouvées pour une même valeur expérimentale YD.

3.2.3. TESTS DU PROGRAMME

Les résultats seront exprimés sous la forme proposée pour les composés à une direction de développement, en respectant naturellement, le caractère propre de chaque direction de développement. On imprimera:

FIGURE 17

CONSTITUTION DE LA MATRICE-SOLUTION

RELATIVE A L'ESTER SUIVANT

CH3

CH2

CH2

CH3

CH2

CH2

CH3

CH2

CH3

	H ₃ (C-CH ₂				CH ₂ —C	Н ₃			
Tableau booléen	DD' Branche		→A ₂		▶811	B ₁₂	_	> ^B 21	→B ₂₂	
TP [L]	Branche IP1=	2					B ₁₃		22	-B ₂₃
vrai	A'1	1	1	0	1	0	0	1	0	0
vrai	A' ₂	1	1	0	1	0	0	1	0	О
vrai	A'3	1	1	0	1	0	0	1	0	0
vrai	B'11	1	1	0	1	0.	0	1	0	0
vrai	B'12	1	1	0	1	0	0	1	0	0
faux	B'13	0	0	0	0	0	С	0	0	0
vrai	B'21	1	1	0	1	0	0	1	0	0
faux	B'22	0	0	0	0	0	0.	0	0	0
faux	B'23	0	0	0	0	0	0	0	0	0
vrai	B'31	1	1	0	1	0	0	1	0	0
faux	B' ₃₂	0	0	0	0	0	0	0	0 808	0
faux	B' 33	0	0	0	0	0	0	0	Crirre	

P	Groupe alcoylé eB selon DD	FONCTION	Groupe alcoyle eB selon DD'	P'
---	----------------------------	----------	-----------------------------	----

soit par exemple pour le pivalate de butyle :

$$(CH_3)_3 C - CO - O - C_4H_9$$

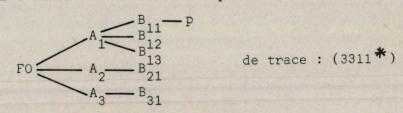
0 | tBu | - CO - O - | Pr | 1

3.2.3.1. Précautions préliminaires

Le programme d'identification ainsi élaboré, est général en ce sens que toutes les positions situées dans chaque segment d'environnement limité e_{3}^{1} selon chacune des deux directions de développement ont été envisagées. En outre, dans la matrice d'interaction il est mentionné la possibilité d'existence de toutes les interactions inter-directions de développement dans le but de ne pas diminuer la généralité du programme. En d'autres termes tous les paramètres de substitution et d'interaction associés aux positions correspondantes pour une famille chimique donnée sont supposés connus c'està dire déterminés au préalable au moyen du modèle mathématique précédemment introduit. Cela signifie que certaines précautions doivent être prises dans le cas de composés à deux directions de développement. En effet, avant de traiter simultanément les deux directions de développement, une solution est recherchée dans l'une ou l'autre alors qu'en réalité la population expérimentale de la famille envisagée doit être scindée en sous-ensembles de définition plus homogènes.

Par exemple, la population expérimentale des cétones aliphatiques saturées comporte 40 individus chimiques qui se répartissent en deux sous-groupes :

• 16 méthyl-cétones Me-CO-R dont l'empreinte est :



• 24 cétones R-CO-R' avec R et R' différents de -CH₃ dont l'empreinte est :

$$A_1$$
 A_2
 A_3
 A_3
 A_1
 A_2
 A_3

de trace (3100*) FO (3100*).

Ainsi la comparaison des D.E.L des e R relatifs à chacun des sous-ensembles montre que dans le second les positions B₁₂, B₁₃, B₂₁ et B₃₁ ne sont plus occupées. Il est donc interdit, pour cet exemple précis de famille étudiée, d'envisager ces positions dans la recherche de composés R-CO-R' alors qu'elles peuvent l'être pour la recherche de méthyl cétones. En effet, tous les paramètres d'interaction mettant en jeu ces positions n'auront pas pû être calculés dans le modèle mathématique; puisque les composés correspondants ne sont pas dans la population de définition. Ainsi, la matrice d'interaction 12/12 introduite dans le programme serait mal définie. En effet, le paramètre de substitution I est déterminé par l'existence dans la population expérimentale (tableau 19) de la méthyl-4 entanone-2 (Me - CO - iBu) mais ce paramètre ne peut pas être considéré comme une donnée pour la recherche de composés à deux directions de développement car toutes les interactions entre la position B₁₂ d'une direction de développement et les positions de l'autre sont inconnues. En particulier, la diméthyl-2,6 heptanone-4 (iBu-CO-iBu) ne figurant dans la population expérimentale, il est impossible de connaître l'interaction B₁₂B₁₂.

Par conséquent, après avoir envisagé le cas des méthyl cétones, il y a lieu de supprimer parmi les données, les paramètres de substitution correspondant aux positions pour lesquelles les paramètres d'interaction ne sont pas connus, alors les erreurs d'identification seront évitées.

En tenant compte de ces précisions indispensables, le programme général a été testé par l'ensemble des données qui sont à notre disposition à savoir les logarithmes des grandeurs de rétention relatives des étones et esters que nous avons étudiés.

3.2.3.2. Test par les Cétones

Les cétones aliphatiques saturées ont deux directions de développement identiques, c'est-à dire qu'il n'y a pas lieu de les distinguer dans l'expression des résultats. Or, dans le programme on choisit, priori, de développer une direction de développement (DD') en fonction de l'autre (DD) et on imprime les résultats au fur et à mesure, par conséquent parmi toutes les solutions on aura des couples de solutions symétriques. C'est ce que l'on remarque sur les figures 18 et 19 qui sont des copies des résultats donnés directement par l'ordinateur pour cinq valeurs expérimentales YD des logarithmes des temps de rétention relatifs obtenus à 210°C sur £ 30.

Ces exemples illustrent, en outre, le processus de recherche des structures précédemment mentionné c'est-à dire la recherche ælon l'une puis l'autre direction de développement enfin en envisageant simultanément les deux.

Une dernière remarque peut être faite en comparant les résultats obtenus pour YD = 0,3540 et YD = 0,3600 ; en effet les mêmes solutions sont attendues mais en réalité pour YD = 0,3600, la pentanone 2 (Me-CO-Pr) ne peut pas être solution puisque la valeur calculée Y = 0,3511 est en déhors du domaine d'erreur expérimentale admis pour la pentanone-3 (Et-CO-Et).

3.2.3.3. Test par les esters

Les esters aliphatiques saturés ont deux directions de développement différentes, il y a donc lieu d'imprimer les groupes alkyles du D.E.L au bon endroit. Par exemple, pour YD = 0,4870 (figure 20) le résultat

FIGURE 18

EXEMPLES D'IDENTIFICATION DE CETONES

ALIPHATIQUES SATUREES

	(température: 210°C)	
YD .3130		
0	TRR	
	IPR -CO- ME	
	Y= .3	3126
	DIRECTION-DE-DEVELOPPEMENT-BP	
ME		
ME	-CO- IPR O	
	Y= .3	3126
	2-DIRECTIONS-DE-DEVELOPPEMENT	
	Z-DIRECTIONS-DE-DEVELOPPEMENT	
YD .3540		
	DIDECTION OF DEVICE OFFICE	
	DIRECTION-DE-DEVELOPPEMENT-B	
0	PR -CO- ME	
	Y= .3	3511
	DIRECTION-DE-DEVELOPPEMENT-BP	
ME	-co- PR 0	
	Y= .3	5511
	2-DIRECTIONS-DE-DEVELOPPEMENT	
O ET	CO- ET O	
		Y= .3589
YD .4200		建设建设设施设施设施 设施设置
	DIRECTION-DE-DEVELOPPEMENT-B	
0	TBU -CO- ME	
	Y= .4	147
	DIRECTION-DE-DEVELOPPEMENT-BP	
ME	-CO- IBU 0	BUS
	V	
	Y= .4	147
	2-DIRECTIONS-DE-DEVELOPPEMENT	

FIGURE 19

EXEMPLES D'IDENTIFICATION DE CETONES

ALIPHATIQUES SATUREES

(température: 210°C)

YD	.3600							
		DIRECTION-	-DE-DEVELO	PPEMENT-	В			
		DIRECTION-	-DE-DEVELO	PPEMENT-	BP			
		2-DIRECTIO	ONS-DE-DEVI	ELOPPEME	NT			
0	ET	-co-		ET	0			
							Y=	.3589
YD=	.5140							
		DIRECTION-	DE-DEVELOR	PEMENT-	3			
I	PR	-co-	ME					
					Y=	.5193		
		DIRECTION-	DE-DEVELOP	PEMENT-E	3P			
ME	-(20-	PR		I			
					Y=	.5193		
		2-DIRECTIO	NS-DE-DEVE	LOPPEMEN	ΙΤ			
0	PR	-co-		ET	0			
						7	<i>!=</i>	.5144
0.	ET	-GO-		PR	0			
						Y	/ =	.5144

Le programme a été testé pour l'ensemble des esters et la figure 20 donne un exemple des résultats obtenus sur ordinateur.

3.2.3.4. Influence de la température sur le nombre de solutions

Pour les cétones et les esters, on peut obtenir, comme dans l'analyse précédente, plusieurs solutions pour une même valeur YD obtenue à une température. Mais généralement les solutions ne se retrouvent pas toutes aux autres températures ce qui facilite l'identification. Ceci est illustré sur la figure 21 pour des échantillons préalablement identifiés. Ainsi la température permet de sélectionner une structure. Mais par ailleurs il est nécessaire d'obtenir une plage d'erreur expérimentale aussi étroite que possible pour diminuer le nombre de solutions.

FIGURE 20

EXEMPLES D'IDENTIFICATION D'ESTERS

ALIPHATIQUES SATUREES

(température: 210°C)

								=
YD=	.3960							
		DIRECTIO	N-DE-DE	VELOPPEMENT-B				
		DIRECTIO	N-DE-DE	VELOPPEMENT-BP				
	ME	-co-	0	sBu	0			
						Y=	.3960	
		DIDECETO	NC DE D	EVEL ODDEWSVIII			.0300	
		DIRECTIO	N2-DE-D	EVELOPPEMENT				
0	ET	-co-	ó	iPr	0			
						Y=	.3962	
YD=	.4870							
		DIRECTIO	N-DE-DE	VELOPPEMENT-B				
		DIRECTIO	N-DE-DE	VELOPPEMENT-BP				
	ME	-co-	0	Pr	1			
						Y=	.4876	
	ME	-co-	0	CH(Me)iPr	0			
		O DIDEOE	TONG DE			Y=	.4902	
		2-DIRECT	IONS-DE	-DEVELOPPEMENT				
0	ET	-co-	0	Pr	0			
						Y=	.4878	
YD=	.4710							
		DIRECTIO	N-DE-DE	VELOPPEMENT-B				
		DIRECTIO	N-DE-DE	VELOPPEMENT-BP				ARII
	ME	-co-	0	T AM	0			Vicin
						Y=	.4736	
		2-DIRECT	IONS-DE-	-DEVELOPPEMENT				
0	tBu	-co-	0	Et	0	Y=	.4737	
0	ET	-co-	0	tBu	0		4720	

FIGURE 21

IDENTIFICATION DE COMPOSES ALIPHATIQUES SATURES INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE NOMBRE DE SOLUTIONS

ECHANTILLON		SOLUTIONS	PROPOSEES	
	210°C	180°C	160°C	140°C
Me - CO - Bu	Me - CO - Bu - -	Me - CO Bu - -	Me - CO - Bu Me - CO - Bu (tBu)	Me - CO - Bu Me - CO - Bu (tBu) Et - CO - Pr
tBu - CO - iPr	tBu - CO - iPr Me - CO - CH (Et) ₂	tBu - CO - iPr -	tBu - CO - iPr	tBu - CO - iPr -
Pr - CO - Bu	Pr - CO - Bu Pr - CO - tAm -	Pr - CO - Bu -	Pr - CO - Bu - sBu - CO - sBu	Pr - CO - Bu - sBu - CO - sBu
Et - CO - O - tBu	Et - COO - tBu Me - COO - tAm tBu - CO - O - Et -	Et - CO - O - tBu Me - CO - O - tAm tBu - CO - O - Et Pr - CO - O - Et	Et - CO - O - tBu Me - CO - O - tAm tBu - CO - O - Et Pr - CO - O - Et	- Me - CO - O - tAm tBu - CO - O - Et



3.3. CONCLUSION

La détermination directe de la structure de composés aliphatiques saturés monofonctionnels ayant une ou deux directions de développement procède selon deux étapes fondamentales :

- d'une part, la construction d'un modèle mathématique qui permet le calcul des paramètres de substitution et d'interaction caractéristiques d'une famille chimique à partir d'une population de définition assez restreinte,
- de développement en branches et de celui du repérage des interactions qui permettent l'élaboration d'un programme de recherche des positions occupées dans le topomodèle en respectant les règles de priorités.

L'établissement des D.E.L. relatifs à chaque segment d'environnement limité e_B^1 conduit, par lecture d'un tableau de concordance, à une représentation concise et pratique de la structure du composé alors identifié.

Enfin il faut remarquer que le traitement est très rapide donc peu coûteux. En effet l'identification de 45 produits à une température par la M 40 qui est un ordinateur de la deuxième génération ne nécessite qu'une minute et deux secondes uniquement pour le calcul en mémoire centrale, la compilation demandant, à elle seule, une minute.

Ainsi la détermination des positions occupées dans le premier environnement limité en B (E_B^1) est effectuée de manière satisfaisante. Cependant quelques problèmes ont été rencontrés en ce qui concerne les positions extérieures à cet E_B^1 , il y a donc lieu de les aborder dans une interprétation générale des résultats, source de développements intéressants.

BIBLIO GRAPHIE

- N CHASTRETTE, G LENFANT, A. REMY et M COHEN-MAKABEH, J. Chromatog. (1973) à paraître
- 2- H. VIELLARD, Thèse Doctorat d'Etat, Paris 1967

CHAPITRE QUATRIEME

ANALYSE DES RESULTATS

ET

PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT

Le problème de l'identification de composés aliphatiques saturés monofonctionnels par chromatographie gaz-liquide a été abordé par la construction d'un modèle mathématique schématisant les aspects essentiels du comportement des molécules de soluté dans le système chromatographique. L'amélioration de cette technique d'identification et la généralisation de la méthode ne peuvent être envisagées qu'après une analyse des résultats obtenus.

4.1. COMPARAISON DES PARAMETRES STRUCTURAUX

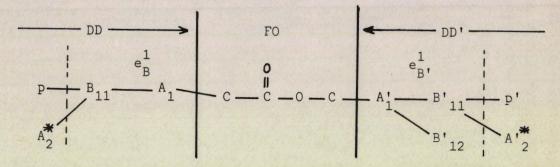
Dans l'étude de l'identification de composés chimiques, il apparait intéressant de se préoccuper surtout de ceux dont le graphe est inclus dans le premier environnement limité en B puisque a priori c'est sur cet E^1_B que l'influence du foyer sera la plus forte. Néanmoins certaines observations sont à faire en ce qui concerne la chaîne extérieure à l' E^1_B .

4.1.1. NOTION D'ENVIRONNEMENT ACTIF.

La contribution à l'information I_p d'un maillon CH_2 de la chaîne linéaire extérieure au segment d'environnement e_B^1 est presque constante quelle que soit la famille chimique étudiée dans tout le domaine de température envisagé. De plus cette contribution prend la même valeur que dans le cas des alcanes normaux pour les termes supérieurs à C_5 (tableau 16). Ceci signifie que la variation de la rétention correspondante à une substitution ayant lieu à l'extérieur de l' e_B^1 doit être attribuée entièrement à la chaîne carbonée et qu'elle n'est donc pas soumise à l'influence du foyer. En d'autres termes, l'environnement E est scindé en deux parties. La partie la plus proche du fo-

yer constitue l'environnement actif noté **E**. Au delà de **E**, les substitutions sont sans influence sur le foyer. D'une façon générale il apparaît donc d'après nos résultats que la frontière de l'environnement actif se situe au niveau de l'E_B (1). Ceci vient confirmer les conclusions des études de diverses propriétés spectroscopiques (I.R et U.V.) faites au laboratoire de Monsieur le Professeur J.E. DUBOIS (2,3,4) sur des composés carbonylés.

Par ailleurs dans l'étude des esters d'après les résultats de I.D. ALLEN et J. HAKEN (5)(tableau 12) nous avons été amenés à introduire les paramètres I_A et I_A , correspondants à la deuxième substitution sur les positions B_{11} et B_{11}^{\prime}



on remarque (tableau 7) qu'à la température envisagée (150°C) on a :

$$I_{A_2} = I_{A_2}$$

ce qui indique que la contribution à la rétention de cette deuxième substitution est encore indépendante du foyer, puisque les deux directions de développement sont formellement différentes. Mais en outre :

$$I_{A}, * = I_{A_{2}} = I_{B_{12}}$$
et
 $I_{B_{11}} = I_{p},$

en conséquence l'influence du foyer c'est-à dire es limite, selon la direction DD', au premier rang d'atomes A'.

TABLEAU 16

LOGARITHMES DES TEMPS DE RETENTION RELATIFS DES

ALCANES NORMAUX

Noms	210°C	180°C	160°C	140°C
Pentane	0,000	0,000	0,000	0,000
Hexane	0,164	0,202	0,215	0,235
Heptane	0,325	0,400	0,427	0,474
Nonane	0,656	0,784	0,855	-
Décane	0,820	0,978	1,056	-
Ip moyen	0,164	0,197	0,213	0,236

La contribution Ip à l'information d'un maillon-CH $_2$ de la chaîne linéaire des alcanes est la même que pour la chaîne linéaire extérieure à l'E $_B^1$ d'autres composés monofonctionnels.



Dans le même ordre d'idée, il est à remarquer aussi que la contribution de la première substitution sur la position B_{11} dans le cas des thiols n'est pas égale à I_p comme on pourrait s'y attendre. C'est pourquoi le paramètre I_A^* a dû être introduit et sa valeur est très supérieure à celle de I_p . Ainsi dans le cas des thiols la frontière de l'environnement actif E^* se situe au delà de l' E_p^1 .

On est donc amené à conclure que l'influence du foyer sur la chaîne carbonée est liée à la nature de l'élément structural pris comme foyer. Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que les interactions interdirections de développement sont presque toutes négligeables dans le cas des esters alors qu'elles sont plus importantes dans le cas des cétones.

Il semble donc que lors de la génération par substitutions successives, les molécules n'atteindraient une géométrie stable qu'à partir d'un enchaînement comprenant au minimum cinq atomes.

4.1.2. NOTION D'ENVIRONNEMENT SPECIFIQUE

Les relations établies séparément pour les esters et pour les cétones présentent, grâce à l'emploi du système DARC une grande analogie formelle dont on peut tirer parti d'une part pour tenter de mieux comprendre les interactions entre les directions de développement et d'autre part pour établir une corrélation générale groupant les deux familles (6).

Le choix des foyers des deux populations permet de mettre en évidence la similitude entre les directions de développement ${\tt DD}^{\tt C}$ des cétones et ${\tt DD}^{\tt E}$ des esters (figure 22). Cette similitude se manifeste dans les contributions des positions correspondantes de ces directions de développement. Comme le montre le tableau 17 les contributions ${\tt I}_{\tt B}$ prennent la même valeur pour les deux familles, aux erreurs d'expérience près. Il en est de même pour les contributions ${\tt I}_{\tt B}$ et ${\tt I}_{\tt D}$, dans tout le domaine de témpérature étudié.

Par contre les contributions I des esters sont plus faibles que les contributions correspondantes des cétones. Ces différences correspondent aux interactions entre les positions A et l'origine de développement OD' de la partie alcool des esters. Nous pouvons évaluer indirectement ces interactions en faisant l'hypothèse que dans les esters l'oxygène alcoolique se comporte comme un groupe CH vis à vis de la phase stationnaire apolaire que nous avons utilisée. Dans cette hypothèse l'interaction entre une position A d'un ester et le foyer est égale à l'interaction entre la position A correspondante d'une cétone et la position A de l'autre voie de développement de la cétone (figure 22). On doit avoir quelle que soit la température :

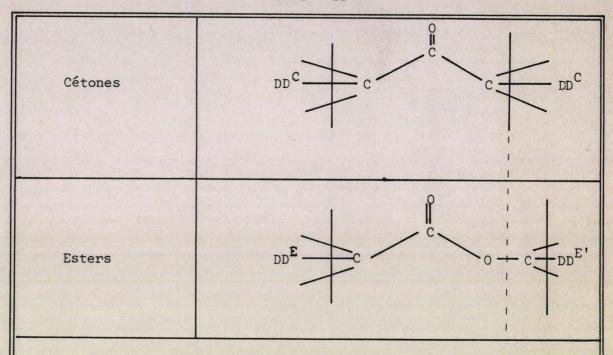
$$I_{A_{\underline{i}}OD}^{E}$$
, = $I_{A_{\underline{i}}}^{E}$ - $I_{A_{\underline{i}}}^{C}$ = $I_{A_{\underline{i}}A_{\underline{i}}}^{C}$

où OD' est l'origine de développement de la direction de développement DD'. Comme on le voit sur le tableau 18, cette relation est bien vérifiée, compte tenu de la précision avec laquelle sont connus les paramètres, pour les positions A₁ et A₂. Mais cette relation ne s'applique pas à la position A₃ qui joue donc un rôle particulier comme nous l'avons déjà signalé. L'encombrement stérique d'un substituant méthyle dans cette position est plus important dans le cas des cétones que dans le cas des esters.

En ce qui concerne les directions de développement ${\tt DD}^{\tt C}$ et ${\tt DD}^{\tt E}$ on ne remarque pas d'autre analogie que celle relative aux positions p et p'.

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 45 esters. Cette nouvelle population de 82 composés comprend :

FIGURE 22



DIRECTIONS DE DEVELOPPEMENT DES CETONES

ET DES ESTERS

Les contributions des différentes positions seront notées $\mathbf{I}^{\mathbb{C}}$ dans le cas des cétones et $\mathbf{I}^{\mathbb{E}}$ dans le cas des esters.

TABLEAU 17

COMPARAISON DES PARAMETRES DE SUBSTITUTION

CETONES ET DES ESTERS Cétones 210°C Esters 180°C 160°C 140°C 0,162 0,203 0,186 0,222 0,202 0,161 0,184 0,221 IB 12 0,103 0,113 0,120 0,128 0,102 0,113 0,122 0,133 0,169 0,195 0,214 0,235 P p = p' 0,214 0,235 0,169 0,195

TABLEAU 18

COMPARAISON DES PARAMETRES D'INTERACTION

$$I_{A_1A_1}^{C}$$
 et $I_{A_1OD}^{E}$

Cétones	Esters	210°C	180°C	160°C	140°C
IC A ₁ A ₁		- 0,021	- 0,013	- 0,009	- 0,004
	$I_{A_1OD}^E$, = $I_{A_1}^E - I_{A_1}^C$	- 0,019	- 0,011	- 0,006	0,001
IA2A1		- 0,018	- 0,022	- 0,021	- 0,023
	$I_{A_2OD}^E = I_{A_2}^E - I_{A_2}^C$	- 0,022	- 0,026	- 0,029	- 0,030
I ^C A3 ^A 1		- 0,006	- 0,008	- 0,009	- 0,010
	$I_{A_3OD}^E = I_{A_3}^E - I_{A_3}^C$	- 0,040	- 0,037	- 0,034	- 0,033

étudiés.

- l'ensemble de l'échantillon d'esters précédemment

Sans faire aucune hypothèse nouvelle il est alors possible de calculer pour 82 composés appartenant à deux familles chimiques distinctes une relation rétention structure faisant intervenir 8 paramètres de substitution et 8 paramètres d'interaction

$$\log t_{R}^{A} = A_{1}I_{A_{1}} + A_{2}I_{A_{2}} + (A_{3}+B_{12}) I_{A_{3}} + B_{11}I_{B_{11}} + (p+p' + B'_{11}) I_{p}$$

$$+ A'_{1}I_{A'_{1}} + (A'_{2} + A'_{3}) I_{A'_{2}} + B'_{12} I_{B'_{12}} + (A_{1}A_{1} + A_{2}A_{3} + A_{3}B_{11} + A_{1}OD')$$

$$I_{A_{1}A_{1}} + (A_{1}A_{2} + A_{2}OD') I_{A_{1}A_{2}} + (A_{1}A_{3} + A_{1}B_{11} + A_{2}B_{11} + B_{11}B_{11}) I_{A_{1}A_{3}}$$

$$+ (A_{2}A_{2} + A_{3}A'_{1}) I_{A_{2}A_{2}} + A_{3}A_{3}I_{A_{3}A_{3}} + A_{3}A'_{3} I_{A_{3}A'_{3}} + A_{2}A'_{2}I_{A_{2}A'_{2}} + A_{3}OD'_{1}I_{A_{3}OD'}$$

Les valeurs de ces paramètres calculées à trois températures sont portées dans le tableau 19. L'extension considérable de la population n'entraîne pas de modification des valeurs des paramètres calculés ; elle est donc justifiée.

Ainsi, 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 par substitution d'une part et à l'influence du foyer d'autre part. Toutefois, il faut remarquer l'analogie des environnements ayant pour rigine de développement un carbone en α d'un carbonyle (cétones, esters) ce qui permet d'introduire la notion d'environnement spécifique. Notons par ailleurs, que l'hypothèse que nous avons faite sur le comportement de l'oxygène alcoolique aété confirmée par d'autres études faites au laboratoire (7).

TABLEAU 19

RELATIONS RETENTION-STRUCTURE COMMUNES

AUX CETONES ET AUX ESTERS

Ио	Paramètres	210°C	180°C	160°C
1	A ₁	0,190	0,210	0,226
2	A ₂	0,124	0,140	0,151
3	A ₃	0,103	0,113	0,121
4	B ₁₁	0,162	0,185	0,202
5	P	0,169	0,195	0,214
6	A ₁ A ₁	- 0,022	- 0,013	- 0,007
7	A ₁ A ₂	- 6,019	- 0,024	- 0,026
8	A ₁ A ₃	- 0,006	- 0,007	- 0,009
9	A ₂ A ₂	- 0,010	- 0,013	- 0,016
10	A ₃ A ₃	+ 0,061	+ 0,063	+ 0,067
11	A;	0,149	0,167	+ 0,183
12	A¹	0,077	0,090	0,099
13	B;	0,094	0,114	0,128
14	A ₃ A' ₃	- 0,029	- 0,029	- 0,029
15	A ₃ A ₂ '	- 0,012	- 0,021	- 0,028
16 A ₃ OD'		- 0,040	- 0,038	- 0,037
Coefficient de corrélation		0,999	0,999	0,999
Critère d'EXNER		0,003	0,006	0,009 (835)

En outre, il est à signaler que la troisième substitution du carbone en α du CO est très sensible à la nature du foyer puisque on observe des différences notables entre $I_{A_3}^E$ et $I_{A_3}^C$. Cette particularité des troisièmes substitutions est confirmée par l'inportance des interactions entre les positions A_3 . La valeur élevée et positive de l'interaction $I_{A_3}^C$ confirme le comportement particulier des cétones bitertiaires déjà observé en spectroscopie (2,3) et qui pourrait s'expliquer par une déformation importante du nuage électronique du carbonyle.

4.2. PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT

La méthode mise au point pour l'identification de composés aliphatiques saturés monofonctionnels consiste essentiellement dans le traitement d'une population expérimentale relativement restreinte dans le but de définir la contribution à l'information des différentes substitutions successives organisées selon les règles du système topologique DARC. Notre étude a porté plus particulièrement d'une part sur l'identification de composés connaissant préalablement leur fonction chimique et d'autre part, sur la détermination des positions occupées dans le premier segment d'environnement limité E_B et dans la chaîne linéaire extérieure à cet E_B^1 . Ce travail peut se prolonger dans des directions différentes mais complémentaires dans le but de faciliter le traitement des informations particulièrement dans les grands centres. D'ailleurs c'est dans cet esprit qu'à l'Institut Français du Etrole, N. CICHARD-LOUDET effectue des recherches sur les méthodes d'identification utilisables par un ordinateur en chromatographie gaz-liquide (8).

4.2.1. IDENTIFICATION DU GROUPE FONCTIONNEL

La systématique utilisée pour la construction du modèle mathématique se révèle très générale puisqu'elle a été testée par plusieurs familles chimiques. Il est donc possible a priori de l'étendre à un grand nombre de familles mais la nécéssité de connaître au préalable la fonction chimique du composé à identifier diminue la généralité de cette méthode. La recherche du groupe fonctionnel se fera naturellement en tenant compte du domaine d'application envisagé et éventuellement par diverses techniques physico-chimiques. Or là encore la chromatographie gaz-liquide peut être d'une grande utilité. En effet, il suffit de faire l'analyse sur des phases stationnaires de polarités différentes à une même température et de définir une grandeur, par exemple les incréments d'indices de A. WEHRLI et E. KOVATS (9), qui est liée à la nature des groupes fonctionnels entrant dans la constitution de la molécule.

L'analyse automatique facilitera cette détermination de la fonction puis le traitement sur ordinateur se fera selon le mode d'identification précédemment défini pour une famille donnée.

Signalons, en outre, que l'identification des composés sera plus précise car les solutions trouvées pour une phase stationnaire ne seraient pas obligatoirement les mêmes pour une autre phase de polarité différente, les équilibres physico-chimiques responsables de la rétention étant fonction de la polarité de la phase.

4.2.2. GENERALISATION DE LA METHODE D'IDENTIFICATION
A PLUSIEURS SEGMENTS D'ENVIRONNEMENT

Le principe fondamental de la méthode mise au point pour

la détermination des positions occupées dans le premier segment d'environnement limité e_B selon une direction de développement consiste en la division en branches de développement de trois types, parcourues en respectant
les règles de priorité établies dans le système DARC. Dans le programme
d'identification on définit alors la matrice suivante :

A ₁	A 2	A ₃
B ₁₁	B ₁₂	B ₁₃
B ₂₁	B ₂₂	B ₂₃
B ₃₁	B ₃₂	B ₃₃

dont les éléments prennent les valeurs 1 ou 0 selon que la position correspondante est occupée ou non.

Mais la description générale des édifices moléculaires proposée dans le système DARC fait intervenir une suite de segments d'environnements limités en B soient : e_B^1 , e_B^2 , e_B^3 ... etc. Or le premier segment d'environnement e_B^1 est défini par une seule matrice M 1 alors que le second e_B^2 nécessite l'introduction de neuf matrices M 2 identiques à la précédente et ayant chacune les positions B_{ij} de l' e_B^1 pour origine de développement.

Le principe de résolution de ce cas général est analogue à celui mis précédemment en application, pour l'intervention de la chaîne linéaire p sur la position B₁₁.

Soit par exemple, la méthyl-3 isopropyl-5 heptanone-2:

$$_{\text{CH}_{3}}$$
 — $_{\text{CO}}$ — $_{\text{CH}_{3}}$ — $_{\text{CH}_{2}}$ — $_{\text{CH}_{3}}$ — $_{\text{CH}_{3}}$ — $_{\text{CH}_{3}}$ — $_{\text{CH}_{3}}$ — $_{\text{CH}_{3}}$ — $_{\text{CH}_{3}}$

dont le graphe est :

FO
$$A_1$$
 B_{11} A_2 B_{12} B_{12} B_{21} A_2 B_{21} B_{21}

Pour parvenir à cette description il faut envisager de parcourir la matrice M1 de l'e¹_B selon la branche du développement I1 = 2 jusqu'à B₁₁ puis la matrice M2 = 11 selon la branche de développement I1 = 2 également jusqu'à B₁₂.

La généralisation de la méthode consiste donc en l'introduction de matrices MX = ij où X représente le numéro du segment d'environnement concerné et ij les indices des positions de rang B du segment X - 1.

Cette généralisation apporte une solution aux problèmes rencontrés précédemment en ce qui concerne les positions alors notées A_1^* et A_2^* . De même l'ambiguïté relative à la position de branchement de la chaîne linéaire p qui constitue un cas particulier, est supprimée puisque les matrices M2 sont repérées et organisées.

Mais si le principe de généralisation du traitement mathématique n'offre pas de difficulté, il en est autrement en ce qui concerne l'étude chromatographique proprement dite qui nécessite une population expérimentale très diversifiée et très vaste.

Une autre perspective de développement assez voisine, concerne les composés ayant plusieurs directions de développement, c'est le cas par exemple des amines NR₁ R₂R₃ dont le traitement a priori n'offre pas de grosse difficulté supplémentaire par rapport à celui des composés à deux directions de développement puisque le schéma logique demeure le même.

Ces considérations sur la généralisation de la méthode d'identification ainsi mise au point, permettent d'élargir son champ d'application.

4.2.3. INTERPRETATION PHYSICO-CHIMIQUE DES PARAMETRES

Il est tentant d'essayer d'exploiter le grand nombre d'in-

formations dont nous disposons pour obtenir des renseignements sur les effets de structure.

Nous avions eu l'espoir de dégager des interactions spécifiques entre les positions de substitution du soluté et les différents sites actifs de la phase stationnaire. Or ces interactions ont été classées par L. ROHRSCHNEIDER (D) en cinq catégories; il aurait été a priori hautement improbable de déterminer ces interactions avec une seule phase qui est de surcroît aussi mal définie que "SE 30". Cette constatation conduit à l'idée de repéter le traitement sur plusieurs phases stationnaires dont les structures seraient exprimées selon le même schéma logique. Ceci suppose des phases stationnaires bien définies et aussi de structures comparables. Or, il n'existe pas dans le commerce de telles phases répondant à ces exigences. C'est à la suite de ces réflexions qu'une étude systématique de l'influence de la structure des phases sur la rétention a été entreprise au laboratoire de Monsieur le Professeur CHASTRETTE par G TACAND (7) qui a synthétisé les phases stationnaires nécessaires.

BIBLIO GRAPHIE

- 1- M. CHASTRETTE, G LENFANT et J.E. DUBOIS, C.R. Acad. Sci. 265 C (1967) 602
- 2- A. MSSAT et J.E. DUBOIS, J. Wolec. Structure 4 (1969) 385, 403
- 3- J.E. DUBOIS et A. BARBI, J. Chim. Phys., 65 (1968) 376
- 4- A. COSSE-BARBI, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, 1971
- 5- I.D. ALLEN et J.K. HAKEN, J. Chromatog., 49 (1970) 409
- 6- N CHASTRETTE et G LENFANT, J. Chromatog., 77 (1973) 255
- 7- G. TAGAND, Thèse de Spécialité, Lyon 1973
- 8- N. GWICHARD-LOUDET, Analusis 2 (1973) 247
- 9- A. WEHRLI et E. KOVATS, Helv. Chim. Acta., 42 (1959) 2709
- D- L. ROHRSCHNEIDER., J. Chromatog. 22 (1966) 6

CONCLUSION

L'analyse bibliographique des méthodes chromatographiques actuellement utilisées pour l'identification des composés chimiques montre que la démarche essentielle consiste en la comparaison des grandeurs de rétention observées avec celles qui sont soit répertoriées dans des tables soit calculées au moyen de relations comportement-comportement ou comportement-structure après avoir fait au préalable une hypothèse sur le composé à identifier. Mais ces méthodes ne sont pas satisfaisantes faute d'une description précise de la structure permettant un traitement mathématique.

L'idée de schématiser les aspects essentiels du comportement des différentes molécules dans le système chromatographique conduit à la construction d'un modèle mathématique qui est en fait l'expression de relations entre les grandeurs de rétention de composés aliphatiques saturés monofonctionnels et la description plus fine et plus adéquate de leur structure proposée par le système DARC.

Chaque famille chimique étudiée (cétones, esters, nitriles, thiols, aldéhydes) est ainsi caractérisée par un ensemble de paramètres structuraux variant linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue. Ils représentent les contributions à la rétention des diverses substitutions successives et interactions, déterminées dans des conditions chromatographiques précises.

La connaissance du modèle mathématique caractéristique permet, d'une part la prévision des grandeurs de rétention d'un composé don-

né et d'autre part l'identification d'espèces chimiques d'après leur rétention.

Le programme d'identification mis au point en ALGOL 60 pour un ordinateur BULL-HONEYWELL M 40 concerne essentiellement le traitement de matrices d'existence et de matrices d'interaction, selon le principe de division des directions de développement en branches et celui du prepérage des interactions, tout en respectant les règles de priorités établies dans le système DARC. L'exploitation des résultats est facilitée en les exprimant directement à la sortie de l'ordinateur au moyen de la représentation habituelle des groupes alkyles.

La méthode utilisée pour le traitement de composés dont le graphe est inclus dans le premier segment d'environnement $E_{\rm B}$ s'avère être peu coûteuse et susceptible de généralisations intéressantes.

Les résultats acquis doivent représenter un gain de temps considérable pour des activités de routine. Toutefois l'emploi de l'ordinateur pour résoudre les problèmes d'identification nécessite l'utilisation de chromatographes plus précis, et plus performants avec injecteur automatique, régulateurs de débit thermostatés et affichage sûr des températures de colonne. Une nouvelle génération de chromatographes doit donc naître pour mieux connaître et pour mieux reconnaître.



Vu,

Les Membres du Jury :

- C. GLACET
- M. CHASTRETTE
- P. BACCHUS
- M. EVRARD-HEUDE
- J. BONASTRE

Vu et approuvé
Le Directeur de l'U.E.R
de Chimie

P. GOUDMAND

Vu et accordé, le permis d'imprimer

LILLE, 1

Le Président de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I

R. DEFRETIN