

CHROM. 7197

COMPORTEMENT DES ÉTHERS

I. ÉTABLISSEMENT D'UNE ÉQUATION DE TYPE "TAFT" À PARTIR DE GRANDEURS DE RÉTENTION DES ÉTHERS SATURÉS

ROLAND FELLOUS, LOUISETTE LIZZANI-CUVELIER, ROBERT LUFT* et JEAN-PIERRE RABINE

Laboratoire de Chimie Organique, Institut Polytechnique Méditerranéen, Université de Nice, 28, Av. de Valrose, 06034-Nice Cedex (France)

(Reçu le 1 novembre 1973)

SUMMARY

Behaviour of ethers. I. Working out a "Taft"-like equation founded on retention data of saturated ethers

Variations in retention data of a series of saturated aliphatic ethers have been studied with a view to express them in a Taft-like equation. The linear relationships pointed out show the influence of the ramifications located on the atom neighbouring the oxygen. The numerical values of ρ^* are determined for six stationary phases. They express the selectivity of the stationary phases towards the ethers and they can be considered as an evaluation of the polarity of these substances.

INTRODUCTION

Depuis longtemps on a cherché à établir des relations linéaires entre les propriétés constitutives des substances et leur temps de rétention. Dans ce domaine, la littérature est trop abondante pour être citée intégralement; un examen détaillé de ces approches est dû à Lenfant *et al.*¹. D'autres auteurs²⁻⁶ tentent d'exprimer la variation de ces grandeurs de rétention par une somme d'interactions entre la substance injectée (soluté) et la phase stationnaire (solvant).

Dans ce qui suit, nous avons tenté d'évaluer l'influence des substituants sur les temps de rétention d'une série d'éthers aliphatiques. Pour accéder à la participation de l'environnement sur la rétention, nous avons pensé faire appel aux constantes d'effet polaire, σ^* , et stérique, E_s , de Taft qui caractérisent le groupe variable, R .

Une telle approche a été réalisée dans le cas des phénols substitués⁷ ou des aziridines⁸. Ces auteurs suggèrent que les valeurs de ρ^* qu'ils ont déterminées pourraient traduire une mesure de la sélectivité des colonnes vis à vis de ces deux familles de composés.

* Auteur auquel les demandes de tirés à part doivent être envoyées.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Sauf pour ceux que l'on trouve dans le commerce, les éthers ROMe et ROEt utilisés dans notre étude ont été préparés par la méthode classique de Williamson. Nous avons réduit au minimum les risques de réaction d'élimination par le choix du dérivé halogéné. Aucune des substances utilisées dans nos essais ne dépasse un taux de 0.5% d'impuretés et leurs constantes physiques sont en bon accord avec les valeurs de la littérature.

Les mesures de grandeurs de rétention ont été réalisées à l'aide d'un appareil Varian-Aerograph, série 1200, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et couplé à un enregistreur Phillips à plusieurs vitesses de déroulement de papier.

La constance des débits d'azote et d'hydrogène est vérifiée régulièrement grâce à un rotamètre Brooks.

Pour des chaînes alkyles allant de méthyle à octyle, nous avons obtenu le plus grand nombre de pics symétriques en respectant les conditions suivantes: température de l'injecteur, 200°; du four, 85°; du détecteur 230°; débit d'azote 20 ml/min et d'hydrogène 20 ml/min. Les colonnes sélectionnées ont une longueur de 10 pieds et sont remplies de support Chromosorb W (60-80 mesh) lavé à l'acide, contenant 10% de phase stationnaire.

Pour chaque produit nous avons effectué 5 à 8 déterminations des distances de rétention, par injection d'environ 0.02 μl . La répétabilité de la valeur $\log t'_R$ est comprise entre 0.003 et 0.006 unités logarithmiques, sauf pour le premier terme MeOEt , soit une erreur moyenne de 1 à 1.5%.

Le calcul de répétabilité a été effectué selon la méthode dite de "propagation des erreurs" adaptée à la chromatographie par Goedert et Guiochon⁹.

Pour notre étude, nous avons sélectionné le temps de rétention réduit relatif $t'_R = (d_s - d_0) / (d_R - d_0)$ où d_0 , d_R , d_s sont les distances de rétention du gaz vecteur, du corps de référence R et de la substance S à analyser. La détermination du temps de passage du gaz vecteur est faite à partir du méthane. En effet, la différence de déplacement du méthane et du gaz vecteur est si faible qu'elle peut être négligée¹⁰.

De plus, pour effectuer les mesures dans des conditions prêtant le moins à des coups, nous avons réalisé chaque série de mesures d'affilée, car on peut alors raisonnablement admettre que les facteurs expérimentaux n'évoluent ainsi que de façon très peu sensible.

L'étude entre les temps de rétention et les facteurs structuraux est basée sur les méthodes de régression effectué en fonction du nombre de paramètres, soit à l'aide d'une machine Programma Olivetti P 101, soit IBM 1130.

RÉSULTATS

Nous avons sélectionné¹¹ les deux séries d'éthers MeOR et EtOR et avons déterminé les temps de rétention relatifs réduits sur six phases stationnaires recouvrant une gamme de polarités² assez large.

Les résultats concernant ces méthoxyalcanes et éthoxyalcanes sont rassemblés dans les Tableaux I et II.

Nous avons observé dans tous les cas une relation linéaire du type

$$\log t'_{R(\text{ROEt})} = a \log t'_{R(\text{ROMe})} + b \quad (1)$$

TABLEAU I
TEMPS DE RÉTENTION RELATIFS DES ÉTHOXYALCANES

| No. | ROEt | Log t'_{R} | | | | | |
|-----|----------|--------------|-------|------------|--------------|---------|-------|
| | | Apiezon L | SE-30 | Ucon-Polar | Carbowax 20M | XF-1150 | DEGS |
| 1 | Me | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 2 | Et | 0.205 | 0.166 | 0.109 | 0.106 | 0.062 | 0.006 |
| 3 | n-Pr | 0.495 | 0.445 | 0.403 | 0.366 | 0.260 | 0.200 |
| 4 | i-Pr | 0.378 | 0.358 | 0.281 | 0.243 | 0.153 | 0.033 |
| 5 | n-Bu | 0.836 | 0.773 | 0.732 | 0.636 | 0.517 | 0.442 |
| 6 | i-Bu | 0.684 | 0.631 | 0.550 | 0.447 | 0.340 | 0.198 |
| 7 | s-Bu | 0.690 | 0.635 | 0.566 | 0.470 | 0.370 | 0.236 |
| 8 | t-Bu | 0.564 | 0.536 | 0.450 | 0.362 | 0.167 | 0.115 |
| 9 | n-Pent | 1.173 | 1.086 | 1.041 | 0.903 | 0.786 | 0.681 |
| 10 | i-Pent | 1.043 | 0.976 | 0.912 | 0.780 | 0.677 | 0.661 |
| 11 | s,i-Pent | 0.996 | 0.941 | 0.847 | 0.716 | 0.605 | 0.451 |
| 12 | s,i-Pent | 0.915 | 0.878 | 0.747 | 0.618 | 0.521 | 0.329 |
| 13 | Me-2 Bu | 1.034 | 0.976 | 0.877 | 0.760 | 0.621 | 0.475 |
| 14 | t-Pent | 0.949 | 0.884 | 0.785 | 0.660 | 0.546 | 0.397 |
| 15 | néo-Pent | 0.775 | 0.731 | 0.568 | 0.431 | 0.304 | 0.078 |
| 16 | n-Hex | 1.501 | 1.399 | 1.332 | 1.169 | 1.001 | 0.915 |
| 17 | n-Hept | 1.835 | 1.679 | 1.607 | 1.427 | 1.241 | 1.140 |
| 18 | n-Oct | 2.161 | 1.955 | 1.903 | 1.700 | 1.529 | 1.364 |

TABLEAU II
TEMPS DE RÉTENTION RELATIFS DES MÉTHOXYALCANES

| No. | ROMe | Log t'_{R} | | | | | |
|-----|----------|--------------|-------|------------|--------------|---------|--------|
| | | Apiezon L | SE-30 | Ucon-Polar | Carbowax 20M | XF-1150 | DEGS |
| 2 | Et | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 3 | n-Pr | 0.301 | 0.291 | 0.213 | 0.261 | 0.190 | 0.121 |
| 4 | i-Pr | 0.213 | 0.130 | 0.141 | 0.138 | 0.107 | -0.024 |
| 5 | n-Bu | 0.656 | 0.541 | 0.563 | 0.544 | 0.457 | 0.348 |
| 6 | i-Bu | 0.492 | 0.417 | 0.387 | 0.332 | 0.276 | 0.124 |
| 7 | s-Bu | 0.533 | 0.445 | 0.445 | 0.398 | 0.353 | 0.206 |
| 8 | t-Bu | 0.472 | 0.350 | 0.377 | 0.385 | 0.240 | 0.168 |
| 9 | n-Pent | 0.998 | 0.872 | 0.887 | 0.813 | 0.702 | 0.606 |
| 10 | i-Pent | 0.871 | 0.768 | 0.758 | 0.720 | 0.583 | 0.470 |
| 11 | s-Pent | 0.854 | 0.754 | 0.734 | 0.665 | 0.565 | 0.445 |
| 12 | s,i-Pent | 0.782 | 0.695 | 0.647 | 0.577 | 0.474 | 0.317 |
| 13 | Me-2 Bu | 0.860 | 0.763 | 0.739 | 0.674 | 0.546 | 0.425 |
| 14 | t-Pent | 0.842 | 0.742 | 0.729 | 0.663 | 0.574 | 0.463 |
| 15 | néo-Pent | 0.590 | 0.531 | 0.445 | 0.352 | 0.248 | 0.046 |
| 16 | n-Hex | 1.306 | 1.186 | 1.178 | 1.084 | 0.932 | 0.837 |
| 17 | n-Hept | 1.631 | 1.493 | 1.472 | 1.345 | 1.180 | 1.054 |
| 18 | n-Oct | 1.954 | 1.782 | 1.770 | 1.601 | 1.440 | 1.293 |

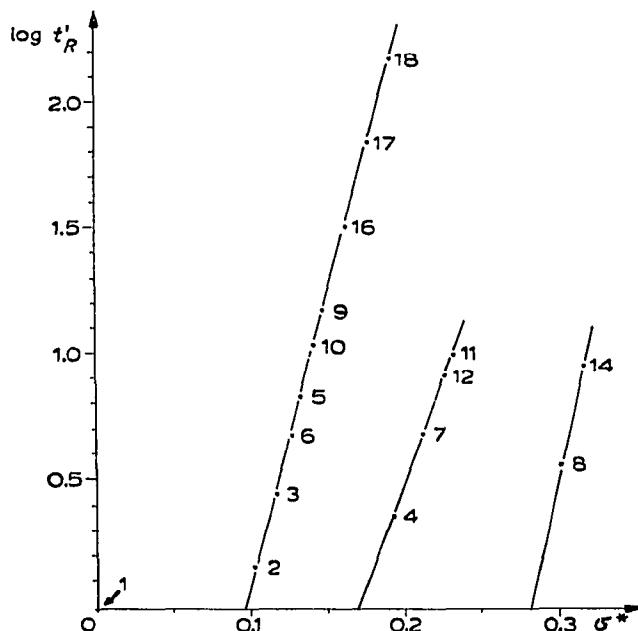


Fig. 1. Vérification de la relation de Taft dans le cas des éthoxyalcanes. Les nombres correspondent aux numéros donnés dans les Tableaux I et II.

caractérisée par des paramètres liés à la nature de la phase stationnaire et rassemblés dans le Tableau III.

TABLEAU III

VARIATION DES COEFFICIENTS DE L'ÉQN. 1 AVEC LA NATURE DE LA PHASE STATIONNAIRE

r = Coefficient de corrélation; ψ = test d'Exner¹²; p = nombre de substances utilisées pour la corrélation.

| Phases stationnaires | a | b | r | ψ | p |
|----------------------|-------|-------|-------|--------|-----|
| Apiezon L | 1.016 | 0.157 | 0.998 | 0.07 | 17 |
| SE-30 | 0.998 | 0.194 | 0.999 | 0.06 | 17 |
| Ucon-Polar | 1.003 | 0.129 | 0.997 | 0.08 | 17 |
| Carbowax 20M | 0.999 | 0.073 | 0.996 | 0.10 | 17 |
| XF-1150 | 1.034 | 0.031 | 0.995 | 0.11 | 17 |
| DEGS | 1.043 | 0.031 | 0.989 | 0.16 | 17 |

Les résultats du Tableau III indiquent clairement l'analogie de comportement des deux séries vis à vis d'une même phase stationnaire. La pente a des différentes droites obtenues est dans tous les cas sensiblement égale à 1. Pratiquement, cela implique que le groupe variable R intervient de façon analogue dans les deux séries. De plus, en première approximation, l'ordonnée à l'origine b caractérise l'incrément de passage d'une série à l'autre pour une phase stationnaire donnée. Pour l'obtention

de la meilleure séparation possible des homologues, il faut choisir la phase stationnaire pour laquelle le terme b est le plus élevé.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

La relation 1 que nous venons d'examiner traduit des "corrélations homogènes"¹³ qui interviennent lors de la comparaison du comportement de deux populations face à un même phénomène physico-chimique (en l'occurrence phase stationnaire identique).

Parallèlement à ces relations, il est possible de définir des "corrélations mixtes", établies à partir de deux séries de valeurs expérimentales concernant une même famille (p.ex. ROEt) et relatives à deux comportements distincts (phases stationnaires différentes).

L'étude de telles corrélations nous permettra d'apprécier le degré de polarité des phases. Enfin, nous rendrons compte des relations paramétriques entre un comportement et un "paramètre d'action"¹³. Un tel paramètre peut correspondre par exemple aux facteurs structuraux σ^* et E_s de Taft ou être la résultante de plusieurs paramètres liés à la juxtaposition de différents phénomènes d'interaction.

Bien entendu, les interprétations établies pour la série ROEt demeurent valables pour la série ROMe.

Relations mixtes

La variation des temps de rétention des éthoxyalcanes vis à vis des différentes phases stationnaires peut permettre d'apprécier le degré de polarité des phases stationnaires.

Chovin et Lebbe¹⁴ ont proposé un système de classification à partir de phases stationnaires de référence; Bonastre et Grenier¹⁵, faisant intervenir la volatilité α de deux alcanes homologues, montrent par contre qu'il n'est pas nécessaire de retenir une référence pour effectuer un tel classement.

Les travaux de Casteignau¹⁶ sur les oxétanes font apparaître que les méthodes des deux groupes de chercheurs conduisent à un même classement.

Pour notre part, nous avons essayé d'établir une échelle de polarité à l'aide de la relation (2)

$$\log t'_{R(\phi_1)} = a \log t'_{R(\phi_2)} \quad (2)$$

où ϕ_1 et ϕ_2 représentent deux phases stationnaires quelconques.

Nous obtenons un ensemble de droites dont la pente a peut donc exprimer la polarité relative de ϕ_1 . La classification ainsi obtenue est parallèle à celles établies par Chovin et Lebbe et Bonastre et Grenier.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV dans le cas où la phase de référence ϕ_2 est Apiezon L.

La valeur a de la pente ainsi déterminée est inversement proportionnelle à la polarité des colonnes.

Relations paramétriques

En opérant dans des conditions isothermes à l'intérieur d'une série de sub-

TABLEAU IV
CLASSIFICATION DES PHASES STATIONNAIRES SELON LEUR POLARITÉ RELATIVE

| Phases stationnaires | <i>a</i> | <i>r</i> | ψ | <i>p</i> |
|----------------------|----------|----------|--------|----------|
| Apiezon L | 1.000 | — | — | — |
| SE-30 | 0.915 | 0.999 | 0.04 | 18 |
| Ucon-Polar | 0.907 | 0.998 | 0.06 | 18 |
| Carbowax 20M | 0.809 | 0.995 | 0.10 | 18 |
| XF-1150 | 0.745 | 0.988 | 0.16 | 18 |
| DEGS | 0.706 | 0.964 | 0.29 | 18 |

stances et compte-tenu des approximations classiques, l'établissement de relations linéaires extrathermodynamiques de type Hammett⁷ ou Taft devient licite.

Dans le cas où le paramètre d'action est constitué par les effets polaires seuls, les graphes obtenus pour les différentes phases stationnaires se caractérisent par quatre séries de points qui se différencient entre-elles par le nombre de substituants portés par l'atome voisin de l'oxygène. Cette distribution selon quatre ensembles distincts (Fig. 1) suggère une forte influence du nombre d'atomes d'hydrogène de l'atome en α de l'oxygène sur la variation des grandeurs de rétention, à côté de l'effet polaire des substituants. Une telle participation a été envisagée par Kreevoy et Taft¹⁷ dans l'hydrolyse acide des acétals.

Aussi avons-nous tenté d'établir une relation de la forme

$$\log t'_R = \rho^* \sigma^* + h(n - 3) \quad (3)$$

tenant compte de ce phénomène où σ^* (lit. 18) représente le facteur d'effet polaire des substituants et n le nombre d'atomes d'hydrogène de l'atome en α de l'oxygène.

Ce type de relation permet d'évaluer d'une manière globale l'influence des substituants sur les grandeurs de rétention.

La relation 3 établie à partir des mesures effectuées sur six phases stationnaires conduit dans tous les cas à un plan contenant l'ensemble des structures étudiées (Tableau V).

TABLEAU V
VARIATION DES COEFFICIENTS DE L'ÉQN. 3 AVEC LA NATURE DE LA PHASE STATIONNAIRE

| Phases stationnaires | ρ^* | <i>h</i> | <i>r</i> | ψ | <i>p</i> |
|----------------------|----------|----------|----------|--------|----------|
| Apiezon L | -21.168 | 1.909 | 0.995 | 0.11 | 16 |
| SE-30 | -19.396 | 1.740 | 0.995 | 0.11 | 16 |
| Ucon-Polar | -19.135 | 1.744 | 0.994 | 0.12 | 16 |
| Carbowax 20M | -17.000 | 1.564 | 0.992 | 0.14 | 16 |
| XF-1150 | -15.578 | 1.459 | 0.989 | 0.16 | 16 |
| DEGS | -14.682 | 1.410 | 0.985 | 0.19 | 16 |

Les résultats sont satisfaisants, compte-tenu de la valeur du test ψ et de celle du coefficient de corrélation r . De plus, on observe que ces résultats sont meilleurs pour les phases apolaires que pour les phases polaires.

La constante ρ^* caractérise dans ce cas la sensibilité de la phase stationnaire à l'effet polaire.

Si en outre on fait intervenir l'effet stérique, la relation 3 devient

$$\log t'_R = \rho^* \sigma^* + \delta E_s + h(n-3) \quad (4)$$

On n'observe qu'une légère modification des valeurs des paramètres ρ^* et h . Les résultats obtenus sont groupés dans le Tableau VI.

TABLEAU VI

VARIATION DES COEFFICIENTS DE L'ÉQN. 4 AVEC LA NATURE DE LA PHASE STATIONNAIRE

| Phases stationnaires | ρ^* | δ | h | r | ψ | p |
|----------------------|----------|----------|-------|-------|--------|-----|
| Apiezon L | -21.238 | 0.148 | 1.829 | 0.996 | 0.11 | 11 |
| SE-30 | -19.333 | 0.120 | 1.665 | 0.995 | 0.12 | 11 |
| Ucon-Polar | -19.209 | 0.130 | 1.673 | 0.996 | 0.12 | 11 |
| Carbowax 20M | -17.100 | 0.166 | 1.476 | 0.995 | 0.12 | 11 |
| XF-1150 | -15.799 | 0.187 | 1.392 | 0.992 | 0.16 | 11 |
| DEGS | -14.807 | 0.208 | 1.311 | 0.993 | 0.15 | 11 |

Pour une phase stationnaire donnée, la comparaison des résultats des Tableaux V et VI montre que la prise en considération de l'effet stérique entraîne une légère amélioration de la qualité des corrélations, surtout pour les phases polaires telles que XF-1150 et DEGS.

Une relation à trois paramètres telle que 4 permet d'évaluer le rôle de l'effet stérique sur le temps de rétention (i) en le corrigeant de l'influence de la substitution sur l'atome en α de l'oxygène et (ii) en le considérant comme la résultante $E_{s,CPV} = \delta E_s + h(n-3)$.

Les pentes ρ^* obtenues par les relations 3 et/ou 4 pour les six phases stationnaires sélectionnées varient dans le même sens que la polarité relative α précédemment définie par la relation 2. La phase stationnaire Apiezon L se révèle être la plus sensible aux effets polaires.

Si nous portons ρ^* en fonction de α , nous obtenons une relation linéaire du type

$$\rho^* \phi_i = \lambda \alpha + \beta \quad (5)$$

Selon que l'on utilise les valeurs ρ^* du Tableau V ou du Tableau VI les valeurs de λ obtenues à l'aide de la relation 5 divergent légèrement (Tableau VII).

L'existence d'une relation linéaire telle que 5 montre qu'il devient possible, en utilisant les valeurs de $\rho^* \phi_i$, d'aborder une classification de la polarité des phases stationnaires vis à vis du soluté utilisé.

TABLEAU VII
COEFFICIENTS DE L'ÉQN. 5

| ρ^* d'après | λ | $\Delta\lambda$ moyen | β | p | r | ψ |
|------------------|-----------|--------------------------|---------|-----|-------|--------|
| Tableau V | -22.10 | 0.18 | 0.90 | 6 | 0.999 | 0.02 |
| Tableau VI | -21.58 | 0.24 | 0.37 | 6 | 0.999 | 0.03 |

Dans un mémoire ultérieur nous montrerons que cette approche de la polarité des colonnes n'est pas limitée aux éther-oxydes, mais qu'elle présente un caractère général. Elle est applicable quelle que soit la fonction chimique de la population examinée.

RÉSUMÉ

L'étude de la variation des grandeurs de rétention d'une série d'éthers alphatiques saturés est abordée sous l'angle de l'équation de Taft. Les relations linéaires mises en évidence font intervenir les ramifications dont l'atome en α de l'oxygène est le siège. Les valeurs de ρ^* , déterminées pour six phases stationnaires, sont assimilées à une mesure de la sélectivité vis à vis des éthers et peuvent être considérées comme caractéristiques de la polarité de ces substances.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Lenfant, M. Chastrette et J. E. Dubois, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (1971) 220.
- 2 W. O. McReynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 685.
- 3 P. H. Weiner et D. G. Howery, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 1189.
- 4 L. Rohrschneider, *J. Chromatogr.*, 22 (1966) 6.
- 5 D. McNaughtan, Jr., L. B. Rogers et G. Werninont, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 1421.
- 6 R. S. Swingle et L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 1415.
- 7 B. L. Karger, Y. Elmerick et R. L. Stern, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1227.
- 8 W. L. Zielinski, Jr., L. Fishbein, R. O. Thomas et T. E. Welsko, *J. Chromatogr.*, 29 (1967) 58.
- 9 M. Goedert et G. Guiochon, *J. Chromatogr. Sci.*, 7 (1969) 323.
- 10 R. Ronzier, *Thèse spécialité*, Nice, 1969.
- 11 J. Cuvelier, *Thèse spécialité*, Nice, 1972.
- 12 O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 3222.
- 13 J. E. Dubois, A. Bienvenue, G. Barbier et H. Tavernier, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 266 (1968) 997.
- 14 P. Chovin et J. Lebbe, *Journées Internationales de Chromatographie, Paris, juin 1961*.
- 15 J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1395; (1968) 118, 1292.
- 16 G. Casteignau, *Thèse Doctorat ès-Sciences Physiques*, Limoges, 1971, p. 57.
- 17 M. M. Kreevoy et R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5590.
- 18 J. E. Leffler et E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York, 1963, p. 222.