

CHROM. 10,004

INFLUENCE DES CONFORMATIONS ET DES STRUCTURES SUR LES VALEURS DE RÉTENTION DES CYCLANES ET CYCLANONES

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

Institut Universitaire de Recherche Scientifique, B.P. 523, 64010 Pau-Université (France)

(Reçu le 15 novembre 1976; manuscrit modifié reçu le 2 février 1977)

SUMMARY

Influence of conformations and structures on retention values of cycloalkanes and cycloalkanones

The retention values of cycloalkanes (C_4 to C_{12}) and their ketones have been analyzed. The results obtained are interpreted in terms of interactions and structures.

INTRODUCTION

Les résultats relevés dans la littérature et la mise au point récente de Casanova et Waegell¹ ont montré que les propriétés physiques et spectroscopiques de cycloalcanes (C_4 à C_{12}) sont étroitement liées à la conformation du cycle et varient avec la taille de ce dernier.

Les données expérimentales obtenues par différentes techniques IR, UV, RMN, RX, diffraction électronique et les calculs effectués par la méthode de Westheimer² permettent d'établir un classement et un choix parmi les nombreuses conformations possibles pour chaque cycle et en particulier d'éliminer celles qui sont incompatibles avec les résultats expérimentaux.

En chromatographie en phase gazeuse (CPG), les travaux de Ledaal³ montrent un comportement anormal de la rétention des cycles en C_6 particulièrement de la cyclohexanone qui apparaît moins soluble qu'attendu.

Afin de préciser un tel résultat qui peut provenir: (1) d'interactions intramoléculaires propres à la molécule (rôle du substituant sur le cycle, déformation géométrique, etc.), (2) ou/et d'interactions solutés solvants (rôle relaxateur au contraignant du solvant chromatographique), nous avons étudié, dans le présent travail, par CPG les cycloalcanes C_4 à C_{12} et leurs dérivés substitués par le groupement $C=O$.

* Attachée de Recherches au C.N.R.S.; toute correspondance à cet auteur.

THÉORIE

Équations fondamentales

Le coefficient de partage d'un soluté entre les phases gazeuse et liquide en chromatographie de solubilisation est donné par:

$$K = \frac{RT\varrho}{\gamma^0 P^0 M_t}$$

où ϱ et M_t sont la densité et la masse moléculaire du solvant chromatographique, P^0 est la pression de vapeur du soluté, et γ^0 est le coefficient d'activité du soluté dans le solvant.

L'enthalpie libre de solubilisation

$$\Delta G^v = -RT \ln K$$

peut donc être séparée en deux termes:

(1) ΔG de vaporisation

$$\Delta G^v = -RT \ln P^0 = \Delta H^v - T\Delta S^v$$

dû uniquement au soluté, et

(2) d'enthalpie libre molaire partielle d'excès

$$\Delta G^e = RT \ln \gamma^0 = \Delta H^e - T\Delta S^e$$

dû au couple soluté-solvant. (ΔH^e = enthalpic molaire d'excès = enthalpie molaire de mélange). On conçoit que pour cerner correctement les phénomènes chromatographiques, il est nécessaire d'individualiser ces deux termes et d'en étudier séparément les effets.

Le coefficient de partage étant une valeur peu facile à déterminer expérimentalement, nous avons proposé une méthode permettant la même démarche, en utilisant les indices de rétention de Kováts⁴ dont l'expression thermodynamique est:

$$I_x = 100 \frac{\log \frac{K_x}{K_z}}{\log \frac{K_{z+1}}{K_z}} + 100 Z$$

où x , z et $z + 1$ ont leur signification traditionnelle: x , soluté; z et $z + 1$, alcanes linéaires à z et $z + 1$ atomes de carbone.
soit

$$I_x = 100 \frac{\log \frac{P_z^0}{P_x^0} - \log \frac{\gamma_x^0}{\gamma_z^0}}{\log \frac{P_z^0}{P_{z+1}^0} - \log \frac{\gamma_{z+1}^0}{\gamma_z^0}} + 100 Z \quad (1)$$

Le dénominateur est caractéristique d'une phase stationnaire, nous le noterons k ; l'éqn. 1 s'écrit alors:

$$I_x = \frac{100}{k} \left(\log \frac{P_z^0}{P_x^0} - \log \frac{\gamma_x^0}{\gamma_z^0} \right) + 100 Z \quad (2)$$

Pour une colonne idéale, sur laquelle les coefficients d'activité seraient égaux à 1, l'éqn. 2 devient⁴⁷⁻⁵¹:

$$I_x^0 = 100 \frac{\log P_z^0/P_x^0}{\log P_z^0/P_{z+1}^0} + 100 Z \quad (3)$$

Soit en tenant compte des éqns. 2 et 3

$$I_x^0 = \frac{100}{k^0} \log \frac{P_z^0}{P_x^0} + 100 Z \quad (4)$$

La différence d'indice entre le composé x et l'alcane z possédant le même nombre de carbone est donc:

$$(I_x - 100 z) = \frac{1}{k} \left[k^0 (I^0 - 100 Z) - 100 \log \frac{\gamma_x^0}{\gamma_z^0} \right] \quad (5)$$

Le premier terme est uniquement dû aux propriétés du soluté I^0 , le second à la solubilisation relative du soluté x par rapport à l'alcane correspondant, le solvant chromatographique étant caractérisé par la valeur k .

Expression simplifiée de l'indice de rétention I^0

$$\ln P^0 = -\frac{\Delta H^\nu}{RT} + \frac{\Delta S^\nu}{R}$$

soit pour une valeur relative de la pression de vapeur

$$\ln \frac{P_A^0}{P_B^0} = -\frac{\Delta H_A^\nu - \Delta H_B^\nu}{RT} + \frac{\Delta S_A^\nu - \Delta S_B^\nu}{R}$$

On sait que pour de très nombreux composés l'entropie de vaporisation possède à peu près la même valeur. Il en résulte donc que le terme $\Delta S_A^\nu - \Delta S_B^\nu$ a une valeur négligeable devant celle du terme enthalpique. Il en résulte donc que:

$$\ln \frac{P_A^0}{P_B^0} \approx -\frac{\Delta H_A^\nu - \Delta H_B^\nu}{RT}$$

soit selon la loi de Trouton

$$\ln \frac{P_A^0}{P_B^0} \approx \frac{\alpha (T_{E(A)} - T_{E(B)})}{RT}$$

Il en résulte ainsi que:

$$I_x^0 \approx \frac{T_{E(x)} - T_{E(z)}}{T_{E(z+1)} - T_{E(z)}} + 100 Z$$

L'indice I_x^0 est donc une grandeur thermodynamique pratiquement uniquement sensible au terme d'enthalpie de vaporisation. Les valeurs portées dans le Tableau I montrent le bon accord entre les relations 4 et 6. Cet accord est évidemment d'autant plus grand que la nature des composés est proche de celle des alcanes servant de référence.

TABLEAU I

INDICES I^0 DES CYCLOALCANES-ÉTAT LIQUIDE

T_c = Température d'élution.

| Composé | T_c (°C) | I^0_z | | $I^0_z - 100 Z$ |
|------------------|------------|---------|--------|-----------------|
| | | Éqn. 4 | Éqn. 6 | |
| Cyclopropane* | -34.4 | 318 | 318 | 18 |
| Cyclobutane** | 13.0 | 438 | 438 | 38 |
| Cyclopentane*** | 49.88 | 541 | 542 | 41 |
| Cyclohexane*** | 80.74 | 642 | 640 | 42 |
| Cycloheptane*** | 118.1 | 798 | 794 | 98 |
| Cyclooctane*** | | 920 | | 120 |
| Cyclodécane*** | | 1120 | | 120 |
| Cyclodocécane*** | | 1298 | | 98 |

* Indice I^0 à -33°.

** Indice I^0 à 12.0°.

*** Indice I^0 à 120°.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Obtention des valeurs chromatographiques

Les composés étudiés ont été chromatographiés sur le phtalate de diisodécyle déposé à raison de 10% sur du Chromosorb W (60-80 mesh). Diverses colonnes en inox de 1/8 de pouce ont été utilisées. Leur longueur variait de 1.5 à 4 m. Le chromatographe utilisé est un Intersmat I.G.C. 16.

Determination des valeurs k , k^0 , I^0

Toutes les valeurs données dans ce texte ont été déterminées pour une température de 120°. La valeur k^0 est connue par

$$k^0 = \frac{1}{100} \log \frac{P_z^0}{P_{z+1}^0}$$

la valeur k par

$$k = \frac{1}{100} \log \frac{d_{R(z+1)}}{d'_{R(z)}}$$

d'_R = distance de rétention réduite.

La valeur k et celle du rapport k^0/k sont caractéristiques d'un solvant chromatographique (polarité du solvant). La valeur des indices I^0 est calculée par la formule 4. Les pressions de vapeur des alcanes Z et $Z + 1$ et des solutés x ont diverses origines. Celles des composés les plus courants sont reportées dans les tables de Dreisbach⁵. Pour connaître les pressions de vapeur des autres composés, nous avons utilisé la méthode de saturation anciennement imaginée par Regnault⁶ et dont nous avons modernisé la mise en oeuvre.

Dans cette étude nous avons ainsi déterminé les pressions de vapeur des cycles supérieurs à C_7 .

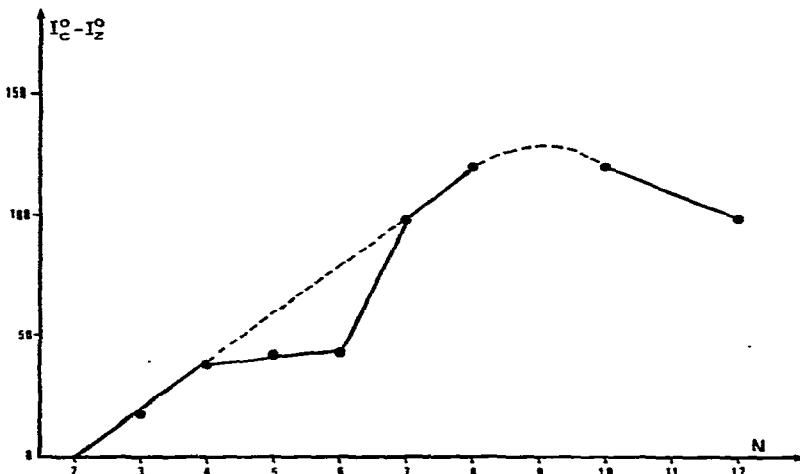


Fig. 1. Valeur de $I_c^0 - I_Z^0$ en fonction du nombre d'atomes de carbone, N , pour les cyclanes.

RÉSULTATS

Étude des cyclanes

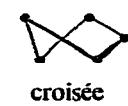
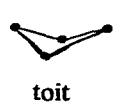
Étude à l'état liquide: indice I^0 (Tableau I, Fig. 1). Les valeurs du Tableau I montrent que la fermeture d'une chaîne linéaire sur elle-même pour former un cycle apporte à la molécule un supplément d'énergie qui peut être mesuré par la différence entre l'indice I_x^0 du cycle et celui de l'alcane linéaire Z possédant le même nombre d'atomes de carbone, N .

Sur la Fig. 1, on note que les points se situent en première approximation sur une parabole dont le maximum est situé pour le cycle en C_9 . Deux alcanes font exception: le cyclopentane C_5 et le cyclohexane C_6 .

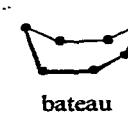
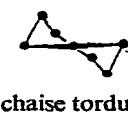
Il faut remarquer que la partie ascendante part du C_2 , point de séparation des séries linéaires et cycliques. Cette courbe est proche de celle obtenue par Kaarsemaker et Coops⁷, et Coops *et al.*⁸ pour les chaleurs de combustion des cyclo alcanes et peut être, comme celle-ci, interprétée en terme de contrainte stérique des cycles dans leur conformation privilégiée.

Nous avons groupé sur le Schéma 1 les conformations privilégiées des composés étudiés. Pour les petits cycles, C_3 (cyclopropane forme plane), C_4 (cyclobutane

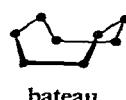
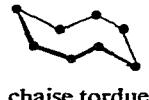
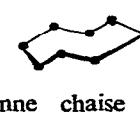
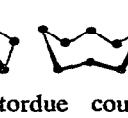
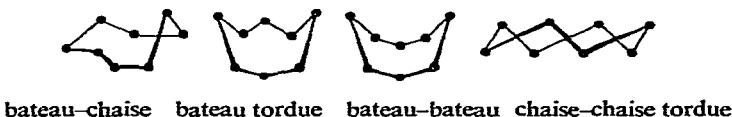
I. CYCLOBUTANE II. CYCLOPENTANE III. CYCLOHEXANE



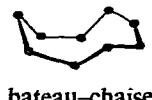
IV. CYCLOHEPTANE



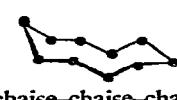
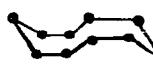
V. CYCLOOCTANE



VI. CYCLONONANE



VII. CYCLODÉCANE

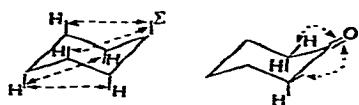


VIII. CYCLOUNDÉCANE IX. CYCLODODÉCANE



Schéma 1. Conformations privilégiées (soulignées) des cycloalcanes étudiées (bibl. 9-22).

forme soit déterminée par diffraction électronique), si les interactions du squelette carboné sont maxima, du fait de la contrainte amenée par la structure, par contre les interactions dans l'espace sont minima. Pour les cycles C_5 et C_6 , compte tenu des différentes possibilités qu'ont les cycles à se déformer (forme enveloppe et demi chaise pour le cyclopentane^{10,11}) et surtout les différentes formes du cyclohexane (chaise, bateau, croisée), nous devons tenir compte de deux types de contraintes: (1) celle du squelette carboné que nous avons étudiée par RMN du ^{13}C (état dissous)²³ et rayons X (état solide)²⁴; (2) celle amenée à la structure du cycle par des interactions protons-protons, ou protons-substituants (que nous avons étudiée par RMN protonique à haut champ (250 MHz):



Nous avons montré que ce dernier type de contraintes était très important lors d'une étude d'effet de solvants par RMN protonique, IR et UV. Ces contraintes fortes sont certainement à l'origine de l'abaissement des indices I^0 qui corroborent les résultats des autres techniques.

Par contre, les configurations les plus probables du cycloheptane (chaise tordue)¹⁶⁻¹⁹, du cyclooctane (bateau-chaise)¹⁶⁻²², et du cyclononane ne permettent pas d'envisager de fortes contraintes¹⁶⁻²³.

À partir du cyclodécane, le nombre de configurations envisageables devient très important. Le fait à retenir nous semble-t-il est que dans les configurations les plus probables, le cycle peut être considéré comme étant formé de deux chaînes aliphatiques pontées par des groupements méthylènes. Il est donc tout à fait naturel que le caractère cyclique s'affaiblisse et que la différence $I_x^0 - 100 Z$ s'ammenuise.

En conclusion, nous pensons pouvoir interpréter la courbe obtenue par:

(1) une augmentation des I^0 d'environ 18 UI par carbone, provoqué par l'élargissement du caractère cyclique lorsqu'on passe du C_3 au C_9 .

(2) Cette augmentation peut être diminuée par les interactions intramoléculaires provoquant des contraintes au sein du cycle. Ces contraintes étant maxima pour la forme chaise la plus parfaite (III) (cycle à 6 atomes).

(3) Pour les grands cycles C_{10} à C_{12} (structures VII, VIII et X) le caractère cyclique s'ammenuise et retrouve peu à peu les propriétés des chaînes aliphatiques.

(4) Conformément aux expressions de I^0 , on peut admettre que l'origine des perturbations observées pour les cycles en C_5 et C_6 est d'origine enthalpique.

Étude en solution (Tableau II, Figs. 2 et 3). Dans le tableau II nous avons porté les valeurs des termes de l'éqn. 5. Selon cette équation si:

$$I_x - 100 Z > \frac{k^0}{k} (I_x^0 - 100 Z)$$

le coefficient d'activité du composé x est inférieur au coefficient d'activité de l'alcane z . x est mieux solubilisé que Z . Le composé x possède donc à l'état dissous une enthalpie libre G inférieure à celle de l'alcane. Tel est le cas pour les deux solvants étudiés. Les courbes des Figs. 2 et 3 montrent que l'écart entre les termes $I_x - 100 Z$

TABLEAU II
ÉTUDE EN SOLUTION DES CYCLOALCANES

$\frac{k^o}{k} = 1,11$ pour l'Apiezon et 1,13 pour le diisodécyle phthalate.

| Composé | Apiezon L à 130° * | | | Phthalate de diisodécyle à 120° | | | |
|---------------|--------------------|---------------|-------------------------------|--|-------|---------------|-------------------------------|
| | I_x | $I_x - 100 Z$ | $\frac{k^o}{k} (I^o - 100 Z)$ | $\frac{100}{k} \log \frac{\gamma_x^o}{\gamma_z^o}$ | I_x | $I_x - 100 Z$ | $\frac{k^o}{k} (I^o - 100 Z)$ |
| Cyclopentane | 587 | 87 | 45 | 42 | 587 | 87 | 46 |
| Cyclohexane | 700 | 100 | 47 | 53 | 692 | 92 | 47 |
| Cycloheptane | 846 | 146 | 109 | 37 | 832 | 132 | 111 |
| Cyclooctane | 979 | 179 | 133 | 46 | 959 | 159 | 136 |
| Cyclononane | 1093 | 193 | | | | | |
| Cyclodéthane | 1198 | 198 | 133 | 65 | 1170 | 170 | 136 |
| Cycloundécane | 1292 | 192 | | | | | |
| Cyclododécane | 1384 | 184 | 109 | 75 | 1354 | 154 | 114 |

* Valeurs de Kováts.

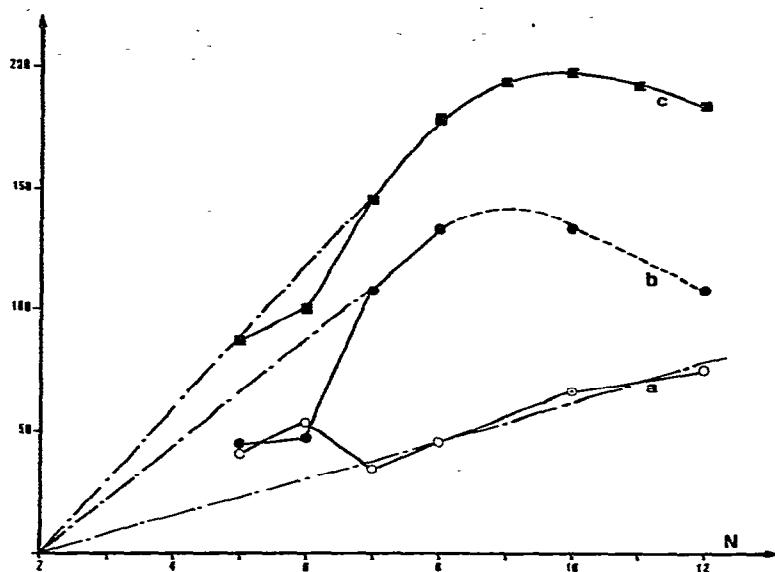


Fig. 2. Rétention des cyclanes sur l'Apiezon L. a, part de l'indice dû à la solubilisation sélective: $100 \log \gamma_c^\circ / \gamma_z^\circ$; b, part de l'indice dû au terme: $(I_x^\circ - 100 Z) k^\circ / k$; c, total des deux effets: $I_x - 100 Z$.

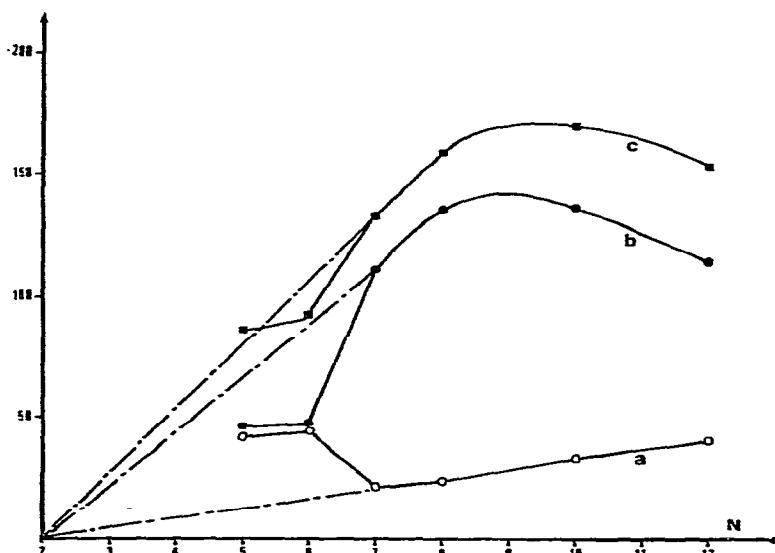


Fig. 3. Rétention des cyclanes sur le phtalate de diisodecyl. a, part de l'indice dû à la solubilisation sélective: $100 \log \gamma_c^\circ / \gamma_z^\circ$; b, part de l'indice dû à la polarité de la phase: $(I_x^\circ - 100 Z) k^\circ / k$; c, total des deux effets: $I_x - 100 Z$.

et $(I_x^\circ - 100 Z) k^\circ / k$ augmente du C₇ au C₁₂ (terme a). On observe un écart important à la linéarité pour les cycles en C₅ et C₆ qui ont une valeur du terme de solubilisation plus élevée que prévue.

D'une manière générale on constate que par rapport à la courbe correspondante

pour l'état liquide les points des courbes a et b sont plus proches de la parabole. On observe ainsi une certaine normalisation à l'état dissous qui est surtout due à la correction apportée aux valeurs pour les cycles en C_5 et C_6 . Il apparaît ainsi que pour les petits cycles les interactions intramoléculaires s'affaiblissent en solution. Le cycle moins contraint se rapproche de la structure de plus faible énergie. Ce résultat ne peut être du qu'à l'environnement du solvant qui diminue les interactions entre protons.

Il serait intéressant de connaître la participation des termes d'enthalpie et d'entropie d'excès de mélange à ce résultat. Malheureusement la précision des mesures chromatographiques n'est pas suffisante pour pouvoir atteindre sans une grande incertitude les ΔH° et ΔS° . On peut avancer un début d'explication en se fondant sur les théories des solutions athermales pour l'Apiezon et avec beaucoup de précautions sur la théorie des solutions régulières pour le diisodécyle phtalate.

Sur l'Apiezon L, le ΔG° de solubilisation est pratiquement du au terme entropique c'est-à-dire à la différence de taille des molécules de soluté et de solvant. Selon la théorie de Guggenheim²⁴ et de Prigogine et Defay²⁵ la différence de solubilité entre alcane et cyclane est due au nombre de molécules "premières voisines" (QZ) différentes que peut avoir une molécule allongée telle que les alcanes.

$$QZ = 2(Z - 1) - (r - 2)(z - 2)$$

et un cycle

$$QZ = r(Z - 2)$$

Les valeurs de ΔS° ainsi calculées ne sont pas trop éloignées des valeurs des coefficients d'activité qui par définition doivent être inférieures à 1. (Les valeurs pour le squalane et le dibutylphtalate sont données dans bibl. 26).

La théorie ci-dessus est toutefois trop sommaire pour que puisse être étudiés les petits effets supplémentaires relevés pour les cycles en C_5 et C_6 . On ne peut totalement exclure un effet enthalpique comme pour le terme I° .

Dans les solvants polaires et les solutés apolaires, on peut faire appel à la théorie des solutions régulières de Hildebrand et Scott^{27,28} qui admet que

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ \approx RT \cdot v_s (\delta_s - \delta_e)^2$$

où v_s est le volume molaire du solvant et δ_e et δ_s sont respectivement les paramètres de solubilité du soluté et du solvant. Cette expression amène forcément une valeur du coefficient d'activité supérieure à 1. La plus faible valeur observée pour les cyclanes que pour les alcanes est en bon accord avec leur paramètre de solubilité de valeurs plus élevées.

Étude des cyclanones

Étude à l'état liquide: indice I° (Tableau III, Fig. 4). De la même manière que précédemment, on peut mesurer l'énergie supplémentaire apportée par la cyclisation par différence entre l'indice I° de la cyclanone et celui de la cétone linéaire possédant le même nombre d'atomes de carbone. Le problème est dans ce cas, le choix de la cétone de référence étant donné la position différente que peut occuper un groupement fonctionnel sur une chaîne aliphatique.

TABLEAU III

INDICES I^0 DES CÉTONES CYCLIQUES À 120°

| Composé | I_x^0 | $I_x^0 - (100 Z + 216)$ | Rappel cycles saturés |
|-----------------|---------|-------------------------|--------------------------|
| Cyclobutanone | 676 | 60 | 38 |
| Cyclopentanone | 808 | 92 | 41 |
| Cyclohexanone | 926 | 110 | 42 |
| Cycloheptanone | 1034 | 118 | 98 |
| Cyclooctanone | 1131 | 115 | 120 |
| Cycloundécanone | 1405 | 89 | |
| Cyclododécanone | 1505 | 89 | 98 |

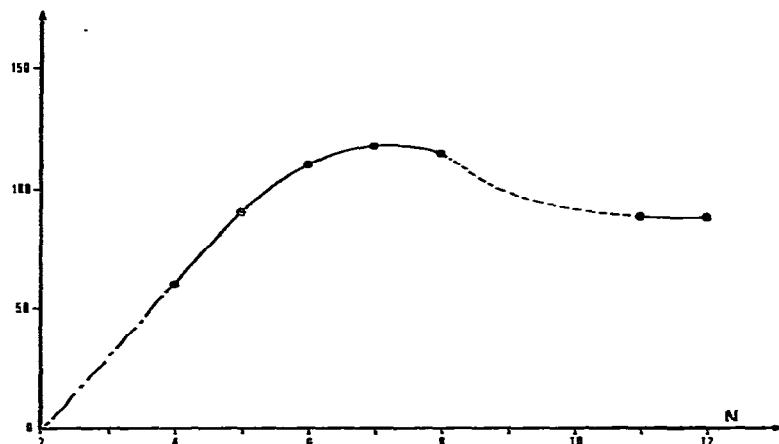
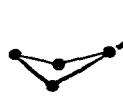


Fig. 4. Valeur de l'incrément de l'indice I^0 dû au cycle carboné dans le cas des cyclanones: $I_x^0 - (100 Z + 216)$, en fonction du nombre d'atomes de carbone, N .

L'examen des valeurs de I_x^0 montre que l'incrément du carbonyle n'est constant qu'en position 2; nous avons donc retenu cette valeur: (entre le C_4 et le C_8 , cet incrément est à 120° de 216 ± 4 unités d'indice). Les valeurs de $I_x^0 - (100 Z + 216)$ mesurant l'effet de la cyclisation sont reportées dans le Tableau III et la Fig. 4. On constate que l'introduction du groupement carbonyle modifie les petits cycles et particulièrement celui en C_6 . En effet, pour chaque taille du cycle, plusieurs orientations du carbonyle peuvent être envisagées (Schéma 2), cependant compte-tenu des contraintes de Bayer¹ (déformations des angles) et de Pitzer¹ (torsion) et des répulsions transannulaires minimums, certaines orientations du carbonyle sont privilégiées. Ces résultats sont corroborés par diverses constatations effectuées par différentes techniques. Ainsi, la RMN protonique et les résultats obtenus par RX ou diffraction électronique montrent un aplatissement du cycle au niveau des carbones en α du carbonyle dans la série C_6 par rapport à l'alcane correspondant^{40,41}.

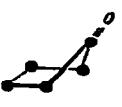
Notons que la courbe obtenue pour les I^0 est proche de celle observée par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge en portant la fréquence de vibration $\nu_{C=O}$ en fonction du nombre d'atomes de carbone⁴²⁻⁴⁴.

I. CYCLOBUTANONE

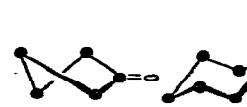


toit aplatie

II. CYCLOPENTANONE



enveloppe



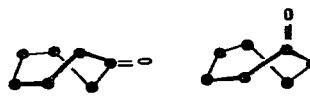
demi-chaise

III. CYCLOHEXANONE

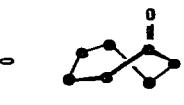


chaise

IV. CYCLOHEPTANONE



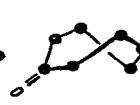
chaise tordue 1



chaise tordue 2

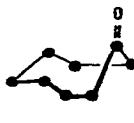


chaise tordue 3

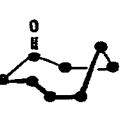


chaise tordue 4

V. CYCLOOCTANONE



chaise-bateau 1



chaise-bateau 2



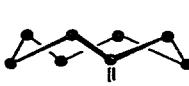
chaise-bateau 3



chaise-bateau 4

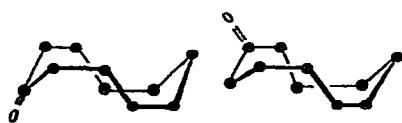


chaise-bateau 5



chaise-chaise tordue

VI. CYCLODODÉCANONE



bateau-chaise-bateau 1

bateau-chaise-bateau 2

bateau-chaise-bateau 3

Schéma 2. Conformations privilégiées (soulignées) des cyclanones étudiées (bibl. 29-39.)

Les études de réactivité, réduction des cyclanones par NaBH_4 (bibl. 45) montrent que la vitesse de réduction est minimum pour les cycles de C_8 à C_{10} . Il en est de même pour la constante d'équilibre des réactions des cétones cycliques avec HCN (bibl. 46). Ces diverses données permettent de séparer les cycles moyens (C_8 - C_{11}) des petits cycles (C_4 - C_7) et des grands cycles (supérieurs à C_{12}) en termes d'interactions entre atomes non liés, et d'interactions dans l'espace cause de contraintes internes augmentées lorsqu'on passe d'un carbone trigonal (sp^2) à un carbone tétrahédrique (sp^3). Ainsi, on peut expliquer en particulier la valeur plus élevée du I_x^0 (cycle de la cyclohexanone) par rapport à celle du cyclohexane.

Étude à l'état dissous: indices de rétention I dans le phtalate de diisodécyle (Tableau IV, Fig. 5). Comme précédemment nous avons recherché l'influence de la solubilisation sur la structure du cycle. Étant donné l'existence d'un groupement fonctionnel, nous devons pour atteindre ce but, en tenir compte dans l'éqn. 5:

$$\Delta I_x (\text{cycle}) = I_x - (100 Z + \Delta I_{C=0})$$

Ce ΔI_x (cycle) est dû aux deux effets de (a) polarité de la colonne:

$$\frac{k^0}{k} (I_x^0 - 100 Z - 216)$$

et (b) à la solubilisation:

$$\frac{100}{k} \log \frac{\gamma_{(\text{cycle})}^0}{\gamma_z^0}$$

TABLEAU IV

ÉTUDE EN SOLUTION DES CYCLANONES (DIISODÉCYLE PHTALATE)

| Composé | I_x | $I_x - 276 - 100 Z$ | $\frac{k^0}{k} (I^0 - 100 Z - 216)$ | $\frac{100}{k} (\log \gamma / \gamma_z)$ cycle |
|-----------------|-------|---------------------|-------------------------------------|---|
| Cyclobutanone | 768 | 92 | 68 | 24 |
| Cyclopantanone | 900 | 124 | 104 | 20 |
| Cyclohexanone | 1000 | 124 | 124 | 0 |
| Cycloheptanone | 1128 | 152 | 133 | 19 |
| Cyclooctanone | 1228 | 152 | 130 | 22 |
| Cycloundécanone | 1495 | 119 | | |
| Cyclododécanone | 1592 | 116 | 101 | 15 |

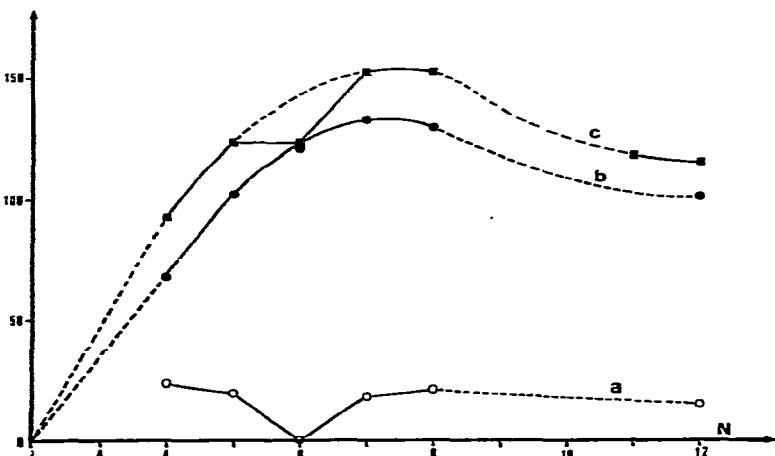


Fig. 5. Cyclanones en solution dans le phtalate de diisodécyle. a, influence de la solubilisation sur le cycle carboné: $\frac{100}{k} \log \gamma_c / \gamma_z$; b, influence de la polarité de la phase stationnaire ($I_x^0 - 100 Z - 216$) k^0 / k ; c, somme des effets: $I_x - (100 Z + 276)$ sur le cycle carboné.

La valeur $\Delta I_{C=0}$ est connue par les indices de rétention des cétones linéaires sur le phtalate de diisodécyle. Cet incrément est de 276 ± 4 entre la butanone-2 et l'octanone-2. Il en résulte que

$$\frac{100}{k} \log \frac{\gamma_{(cycle)}^0}{\gamma_z^0} = I_x - (100Z + 276) - \frac{k^0}{k} (I^0 - 100Z - 216)$$

La valeur de $\Delta I_{C=0}$ est à 120° de 216 ± 4 ; celle de $\Delta I_{C=0}$ est connue par les indices des cétones linéaires (de C_4 à C_8 , cette valeur est de 276 ± 4 pour le solvant phtalate de diisodécyle).

Les valeurs de $I - (100Z + 276)$ ainsi que celle du terme de solubilisation $100/k$ ($\log \gamma_z/\gamma_x$) cycle ainsi déterminées, sont portées dans le Tableau IV et la Fig. 5. On constate de nouveau que le cycle en C_6 s'éloigne de la parabole. On peut en déduire qu'en solution dans un solvant polaire le groupement carbonyle n'exerce plus son rôle de modérateur des contraintes internes et le cycle redevient proche du cyclohexane. La courbe de solubilité est proche de celle observée pour les cyclanes présentant un maximum pour le cycle en C_6 . Des remarques similaires peuvent être effectuées sur un solvant apolaire tel que l'Apiezon L (valeurs de Kováts; Tableau V).

TABLEAU V
ÉTUDE EN SOLUTION DES CYCLANONES (APIEZON L)

| Composé | I_x | $I_x - 147 - 100Z$ | $\frac{k^0}{k} (I^0 - 100Z - 216)$ | $\frac{100}{k} (\log \gamma/\gamma_x)$ cycle |
|----------------|-------|--------------------|------------------------------------|---|
| Cyclopentanone | 766 | 119 | 102 | 17 |
| Cyclohexanone | 886 | 139 | 122 | 17 |
| Cycloheptanone | 1009 | 169 | 131 | 38 |
| Cyclooctanone | 1115 | 168 | 128 | 40 |

CONCLUSION

Les résultats chromatographiques dans les cycles peuvent être analysés en terme de modification des contraintes apportées par la solubilisation. L'analyse des indices I_x^0 permet de connaître les molécules présentant à l'état liquide des interactions transannulaires de contraintes.

Dans les petits cycles nous avons vu que la configuration chaise du cyclohexane favorise ces interactions conduisant à une conformation présentant des contraintes qui diminuent lorsque le carbone sp_3 devient sp_2 en substituant par un groupement carbonyle.

Le comportement en solution dans un solvant moyennement polaire tel que le diisodécyle phtalate montre des effets soit de relaxation, soit de contraintes supplémentaires apportés au soluté. Pour les cyclanes bien solubilisés, on observe une certaine libération des cycles en C_5 et C_6 . Les interactions intramoléculaires étant remplacées par des interactions soluté-solvant sur l'ensemble de la molécule. Par contre, pour les cyclanones, le groupement carbonyle liant des interactions fortes

avec le solvant, perd ses propriétés "libératrices" des contraintes observées au niveau des hydrogènes syndiaux des cycles en C₅ et C₆. Il en résulte une baisse de la rétention de la molécule par rapport à celle attendue d'après les résultats d'ensemble de la série.

Ces applications effectuées sur le cycle en C₆ le plus représentatif peuvent être étendues à tous les autres composés.

RÉSUMÉ

Les valeurs de rétention des cycloalcanes (C₄ à C₁₂) et de leurs cétones correspondantes ont été analysées suivant leurs conformations privilégiées. Les résultats observés ont été interprétés en termes de structures et d'interactions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Casanova et B. Waegell, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3-4 (1975) 911 et références citées.
- 2 N. L. Allinger, M. T. Tribble et M. A. Miller, *Tetrahedron*, 28 (1972) 1173.
- 3 T. Ledaal, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 4397.
- 4 E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- 5 R. R. Dreisbach, *Physical properties of chemical compounds*, Vol. 15, 16 et 17, *Advances in Chemistry Series*, A.C.S., Washington, D.C., 1965, 1966, 1967.
- 6 H. V. Regnault, *Ann. Chim. (Paris)*, 15 (1845), 129.
- 7 S. Kaarsemaker et J. Coops, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 71 (1952) 261.
- 8 J. Coops, H. van Kamp, W. A. Labregts, B. J. Visser et J. Dekker, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79 (1960) 1226.
- 9 K. S. Pitzer et W. E. Donath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3213.
- 10 F. V. Brutcher, Jr. et W. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2233.
- 11 F. V. Brutcher, T. Roverts, S. H. Barr et N. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4915.
- 12 O. Hassel, *Khemi. Bergves Metallurgi*, 3 (1943) 32.
- 13 E. L. Eliel, *Stereochemistry of carbon compounds*, McGraw-Hill, New York, 1962.
- 14 E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal et G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, Interscience, New York, 1965.
- 15 M. Hanack, *Conformational Theory*, Academic Press, New York, London, 1965.
- 16 J. B. Henrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4859.
- 17 J. B. Henrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7036.
- 18 J. B. Henrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7043.
- 19 J. B. Henrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7047.
- 20 M. Bixon et S. Lifson, *Tetrahedron*, 23 (1967) 769.
- 21 K. B. Wiberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1070.
- 22 N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller et J. D. Wertz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1637.
- 23 F. A. Anet et J. J. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5266.
- 24 E. A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc.*, A185 (1944) 205.
- 25 I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique Chimique*, Sesoer, Liège, 1950.
- 26 D. E. Martire et L. Z. Pollara, *J. Chem. Eng. Data*, 10 (1965) 40.
- 27 J. H. Hildebrand et R. L. Scott, *The solubility of Non-electrolytes*, Dover, New York, 1964.
- 28 J. H. Hildebrand et R. L. Scott, *Regular Solutions*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- 29 L. L. Comb et M. Holloman, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 512.
- 30 C. G. Le Fevre et R. J. W. Le Fevre, *J. Chem. Soc.*, (1956) 3549.
- 31 K. S. Pitzer et W. E. Donath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3213.
- 32 H. J. Geise et F. C. Mijlhoff, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 90 (1971) 577.
- 33 H. Kim et W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 5815.
- 34 N. L. Allinger, M. T. Tribble et M. A. Miller, *Tetrahedron*, 28 (1972) 1173.
- 35 Y. Ohnishi et K. Kozima, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 41 (1968) 1323.
- 36 F. J. Weigert et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1347.

- 37 F. A. Anet, M. Saint-Jacques et P. M. Henricks, *Intrascience Chem. Rep.*, 4 (1970) 251.
38 F. A. Anet, M. Saint-Jacques, P. M. Henricks, A. K. Cheng, J. Krane et L. Wong, *Tetrahedron*, 30 (1974) 1629.
39 G. Samuel et R. Weiss, *Tetrahedron*, 26 (1970) 3005.
40 M. F. Grenier-Loustalot, A. Lectard, A. Lichanot et F. Metras, *Org. Magn. Res.*, (1977) sous presse.
41 A. Lectard, A. Lichanot, F. Metras, C. Hauw et J. Gaultier, *J. Mol. Struct.*, 34 (1976) 113.
42 N. J. Leonard et F. H. Ovens, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 6039.
43 P. Von R. Schleyer et R. D. Nicholas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 182.
44 J. M. Conia, J. P. Doucet, J. Gore et J. Verne, *Structure et propriétés moléculaires*, Vol. 8, Masson, Paris, 1973.
45 H. C. Brown et K. Ichikawa, *Tetrahedron*, 1 (1957) 221.
46 V. Prelog et M. Kobelt, *Helv. Chim. Acta*, 32 (1949) 1187.
47 J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1395.
48 J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 118.
49 J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 1292.
50 J. Bonastre et P. Grenier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1129.
51 J. Bonastre, P. Grenier, F. Metras et M.-F. Grenier-Loustalot, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 197.