



HAL
open science

Informatisation des techniques de calcul des déplacements chimiques en RMN 13C

Michel Schneider

► **To cite this version:**

Michel Schneider. Informatisation des techniques de calcul des déplacements chimiques en RMN 13C. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1984. Français. NNT : 1984METZ007S . tel-01775664

HAL Id: tel-01775664

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775664v1>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE METZ

THESE

PRESENTEE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv.	19840145
Cote	S/M3 84/7
Loc	Magasin

A L'U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE SPECIALITE (III^e CYCLE)

MENTION CHIMIE ORGANIQUE

PAR

Michel SCHNEIDER



INFORMATISATION DES TECHNIQUES DE CALCUL

DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ¹³C

Soutenue le 21 juin 1984 devant la commission d'examen

Présidente: M^{me} D. CAGNIANT Professeur à l'Université de METZ
Examineurs: M. J.C. ROUSSEL Ingénieur Principal à l'Institut
Français du Pétrole
M. B. GROSS Professeur à l'Université de NANCY I
M. P. FALLER Professeur à l'Université de METZ
M. D. PAQUER Professeur à l'Université de METZ

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Carbochimie et de Synthèse Organique de l'Université de METZ dirigé par Madame D. CAGNIANT, qui me fait l'honneur de présider ce jury. Je tiens à lui exprimer mon admiration pour ses remarquables qualités humaines et son inlassable activité.

Je remercie tout particulièrement Monsieur P. FALLER qui m'a accueilli dans ce laboratoire et qui a manifesté un intérêt constant envers mes travaux de recherche.

Monsieur D. PAQUER a été l'inspirateur et le guide de ce travail. Sans lui rien de ceci n'aurait été effectué. Qu'il soit assuré de toute ma gratitude.

Messieurs J.C. ROUSSEL et B. GROSS ont bien voulu consacrer une partie de leur temps à juger ce mémoire. Je les en remercie bien sincèrement.

Monsieur J.V. WEBER, par ses connaissances, ses suggestions et son entrain, me fut d'une aide précieuse. Je lui en suis profondément reconnaissant.

De nombreuses personnes ont participé plus ou moins directement à ce travail. Que tous, camarades de laboratoire, techniciennes et technicien, en soient remerciés.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I: Rôle du groupement thiocarbonyle en RMN ¹³C</u>	5
I - Introduction	5
II - Préparation des thiocétones	6
III - Résultats	6
IV - Discussion	14
V - Autres composés thiocarbonyles	30
VI - Conclusion	35
Partie expérimentale	36
<u>CHAPITRE II: Déplacement chimique en RMN ¹³C des</u> systèmes $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{X} \end{array}$	41
I - Introduction	41
II - Raisons du choix de la RMN ¹³ C	45
III - Méthode de calcul (Méthode P.S.)	47
IV - Résultats	51
V - Application à la détermination de la stéréoisomérie Z/E	71
VI - Conclusion	83
Annexe I : Composés du type X=ZR (Z=CH ₂ , O, S)	85
Annexe II: Cas des énamines	93
<u>CHAPITRE III: Déplacement chimique en RMN ¹³C des furannes,</u> thiophènes et sélénophènes monosubstitués	99
I - Introduction	99
II - Calcul des déplacements chimiques par une méthode paramétrique	100
III - Calcul des déplacements chimiques par corrél- ation avec des composés portant le même substituant	126

IV - Conclusion	141
Annexe I : Méthodes de calcul utilisées	143
Annexe II: Programmes en BASIC	147
CONCLUSION	159
BIBLIOGRAPHIE ET NOTES	163

INTRODUCTION.

Les méthodes modernes d'analyse physico-chimique (notamment spectroscopiques : U.V-visible, I.R., R.M.N., spectroscopie de masse, ou chromatographiques : C.P.V., H.P.L.C., G.P.C.) nécessitent désormais l'utilisation d'outils mathématiques sophistiqués : analyse statistique, analyse factorielle, reconnaissance de forme par exemple. Il en résulte une meilleure interprétation des données expérimentales (précision accrue, informations supplémentaires disponibles) mais au prix d'un accroissement considérable des calculs, nécessitant l'utilisation de l'informatique.

L'apparition récente de microordinateurs puissants, fiables, peu coûteux, équipés d'une interface IEEE 488 autorisant des connexions simples avec les appareils d'analyse, permet désormais à chaque laboratoire de disposer d'une puissance de calcul suffisante pour effectuer toutes les applications nécessaires en temps réel.

Conscient de cette évolution, notre laboratoire a entrepris de développer un secteur informatique chargé de mettre en oeuvre les méthodes mathématiques nécessaires et d'automatiser l'acquisition et le traitement des données expérimentales provenant des appareils d'analyse. Dans le cadre des programmes de recherches de notre groupe, différents travaux ont déjà été effectués (I1, I2) ou sont en cours de réalisation. Nous pouvons citer comme exemples la détermination des masses molaires des fractions lourdes du pétrole par chromatographie liquide haute pression et l'identification par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire de polyaromatiques issus d'hydroliquéfiats de charbon.

Outre ces travaux visant essentiellement à automatiser des procédés fastidieux tout en améliorant la fiabilité des résultats,

nous avons développé différentes méthodes mathématiques que nous avons appliquées, dans un premier temps, à l'étude des déplacements chimiques en RMN ^{13}C .

En effet un spectre de RMN ^{13}C apporte de nombreuses informations sur la structure du composé étudié mais son interprétation est souvent complexe. Les déplacements chimiques pouvant se trouver dans une plage de 280 ppm environ, de nombreuses méthodes ont été utilisées (13) pour les estimer. Il n'existe pas actuellement de méthode générale mais des traitements particuliers pour différentes familles (alcane, alcènes, benzènes etc.).

Poursuivant les travaux déjà accomplis par notre groupe de recherches, nous avons souhaité compléter l'étude de la prévision des déplacements chimiques des carbones en RMN ^{13}C (plus spécialement les carbones sp^2).

Dans le premier chapitre nous étudierons la possibilité d'une corrélation entre les groupements thiocarbonyles et carbonyles et ce afin de vérifier si connaissant un δCO on peut déterminer le δCS correspondant.

Dans le deuxième chapitre nous calculerons les incréments permettant d'estimer les déplacements chimiques des carbones éthyléniques des composés $\text{>C}=\text{C}<_{\text{X}}$ avec $\text{X} = \text{OR}, \text{OCOR}, \text{SR}$ et NR_2 .

Nous étudierons aussi la détermination, par RMN ^{13}C , de l'isomérisie Z/E de ces composés en fonction de la nature de X.

Dans le troisième chapitre nous essaierons de déterminer, par des méthodes paramétriques ou analogiques, les déplacements chimiques des carbones de furannes, thiophènes et sélénophènes monosubstitués.

CHAPITRE I

ROLE DU GROUPEMENT THIOCARBONYLE EN RMN ¹³C.

I- INTRODUCTION.

Plusieurs laboratoires dont le nôtre (1-6) ont étudié la RMN ¹³C des thiocétone. Certains auteurs ont recherché des analogies avec les composés oxygénés homologues. Ainsi récemment PEDERSEN et al. (5) ont proposé une équation pour calculer le déplacement chimique du carbone thiocétonique (δ CS) connaissant celui de la cétone correspondante (δ CO) :

$$\delta \text{ CS} = 1,57 \cdot \delta \text{ CO} - 71,45 \quad \text{équation de PEDERSEN (5)}$$

Pour établir cette équation, ces auteurs ont utilisé :

- 7 thiocétone aromatiques (composés 24,25,26,27,30,34,35)
- 1 thiocétone bicyclique (composé 16)
- 2 thiocétone α -cyclopropaniques (composés 6 et 8)

Il est peu fondé de vouloir établir une relation générale à partir d'un si petit nombre de composés, peu représentatifs de l'ensemble des thiocétone. Tout traitement statistique doit obligatoirement s'appuyer sur de nombreuses données expérimentales et ne saurait prétendre s'y substituer. De plus les résultats obtenus par un tel calcul, pour pouvoir être utilisés correctement, devraient toujours préciser les déviations standards des coefficients.

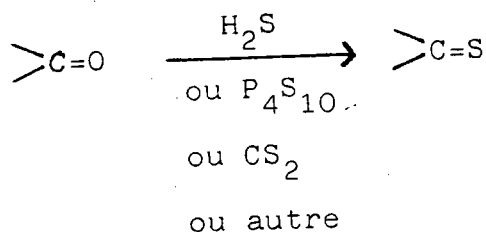
Ainsi pour l'équation de PEDERSEN, en reprenant les données publiées (5), nous obtenons une déviation standard de 0,06 pour la pente et de 11,5 ppm pour l'ordonnée à l'origine. L'erreur standard

d'estimation s'élève à 1,9 ppm. De telles valeurs montrent clairement que, même pour ces 10 thiocétone seules, il est illusoire d'espérer obtenir ainsi une estimation précise des déplacements chimiques.

Nous allons montrer dans ce chapitre que l'étude d'un nombre beaucoup plus important de composés n'entraîne aucune amélioration, bien au contraire, en ce qui concerne l'application de l'équation de PEDERSEN. Nous constaterons en effet qu'une telle relation ne peut pas s'appliquer à l'ensemble des thiocétone et que, de façon plus générale, le déplacement chimique d'un carbone $>C=S$ ne peut pas se déduire de celui d'un groupement $>C=O$ homologue de façon simple.

II- PREPARATION DES THIOCETONES.

Les préparations des thiocétone sont détaillées en partie expérimentale. Elles sont généralement obtenues à partir des cétones correspondantes (1-4,7-14) par addition d'un dérivé sulfuré



III- RESULTATS.

Tous les spectres de RMN ^{13}C que nous présentons sont identifiés par la référence (15) (ce travail). Ils ont été réalisés avec des produits en solution à 25% dans $CDCl_3$ (sauf pour les composés 1 et 9) (16)

Une cétone donnée et son homologue thiocétonique portent le même numéro, la lettre a est attribuée aux cétones, la lettre b aux thiocétone.

Les spectres de RMN ^{13}C sont présentés dans les tableaux I.1 à I.4 :

- tableau I.1 : composés aliphatiques non cycliques $\text{R}-\overset{\text{X}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ et α -cyclopropaniques
- tableau I.2 : composés cyclaniques aliphatiques
- tableau I.3 : composés cyclaniques α -éthyléniques et aromatiques du type $\text{Ar}-\overset{\text{X}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_n$
- tableau I.4 : composés aromatiques du type $\text{Ar}-\overset{\text{X}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ar}'$

Dans ces tableaux nous avons regroupé :


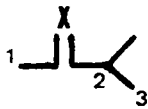
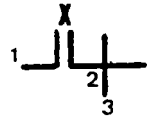
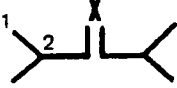
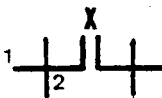
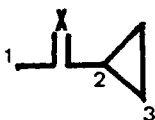
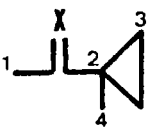

- les résultats de ce travail non publiés précédemment pour les thiocétones (composés 18 à 20, 22, 23, 28, 31, 32 et 36)
- les résultats publiés précédemment pour les thiocétones et que nous avons repris dans les conditions expérimentales précisées ci dessus (composés 1 à 12, 14 à 17, 21, 24 et 29)
- les résultats publiés par d'autres laboratoires (5,6, 17,18,19) que nous avons portés à titre comparatif (composés 13, 25 à 27, 30, 33 à 35). Pour ces composés les attributions des divers carbones n'ont généralement pas été réalisées, ce qui est préjudiciable à l'étude de l'influence du groupement thiocarbonyle sur les carbones voisins.

Dans ces tableaux nous avons également utilisé les termes suivants :

$$\Delta \delta = \delta \text{CS} - \delta \text{CO}$$

$$E = \delta \text{CS experimental} - \delta \text{CS obtenu avec l'équation de PEDERSEN et al. (5)$$

TABLEAU I.1 RMN ^{13}C des composés aliphatiques non cycliques.

composés	C = X	$\Delta\delta$	E	autres carbones				réf.	
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄		
	1a	206,6	46,1	-0,2	30,9			(15)	
	1a	252,7			41,8			(15)	
	2a	212,7	51,3	+2,5	27,5	41,7	18,2	(15)	
	2b	264,0			i	i	i	(15)	
	3a	214,2	51,8	+1,2	24,6	44,3	26,5	(15)	
	3b	266,0			38,1	51,5	30,1	(15)	
	4a	218,0	58,5	+5,7	18,6	38,9		(15)	
	4b	276,5			23,2	48,9		(15)	
	5a	218,6	59,8	+6,6	28,5	45,7		(15)	
	5b	278,4			33,0	53,7		(15)	
	6a	208,5	48,0	+0,6	29,9	21,1	10,5	(15)	
	6b	256,5			41,4	33,8	18,7	(15)	
	7a	209,4	47,9	0	25,5	27,0	17,8	19,9	(15)
	7b	257,3			38,3	41,9	23,9	25,4	(15)
	8a	210,4	49,3	+0,8	20,7	10,4		(15)	
	8b	259,7			33,3	18,3		(15)	

i : carbones non attribués : le composé est très instable et la présence abondante des isomères énethiol gêne les attributions.

TABLEAU I.2 RMN ^{13}C des composés cyclaniques.

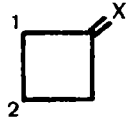
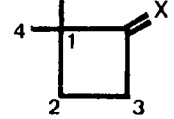
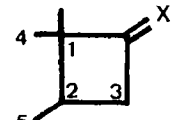
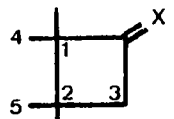
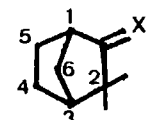
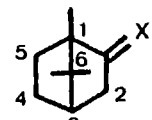
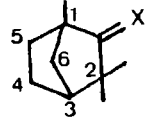
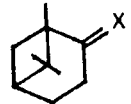
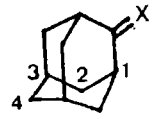
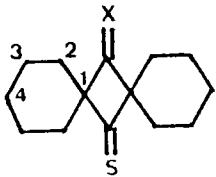
composés	C = X	$\Delta\delta$	E	autres carbones						réf.		
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆		autres	
	9a	207,9	61,1	+14,0	46,6	8,7						(15)
	9b	269,0			53,0	15,5						
	10a	214,6	61,5	+10,6	60,3	26,0	42,1	22,6				(15)
	10b	276,1			61,9	30,7	47,6	26,6				
	11a	214,1	60,9	+10,3	60,9	30,8	50,2	16,9 15,5	23,6			(15)
	11b	275,0			63,6	35,2	55,9	21,0 15,7	27,2			
	12a	214,1	60,1	+9,5	61,7	31,9	56,8	19,2	24,3			(15)
	12b	274,2			65,3	36,2	62,4	23,1	24,5			
	13a	219,4	58,4	+4,8	49,2	46,8	46,5	23,7	24,7	35,2	23,4/21,6	(17)
	13b	277,8			65,0	58,4	47,9	28,4	26,0	37,2	23,3/18,0	
	14a	219,2	50,1	-3,4	57,6	43,3	43,3	27,3	30,2	46,8	20,0/19,3 et 9,5	(15) ⁱⁱ
	14b	269,3			69,7	56,4	46,7	28,2	34,0	48,8	14,5/19,8	

TABLEAU I.2 (suite)

composés	C = X	$\Delta\delta$	E	autres carbones						autres	réf.	
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆			
	15a	222,9	57,4	+1,8	54,1	47,3	45,4	25,5	32,3	42,1	23,4/21,7 et 14,6	(15)
	15b	280,3			66,3	57,7	47,0	31,0	34,0	45,3		20,0/19,8 et 13,2
	16a	219,1	52,4	-1,0	i							(5)
	16b	271,5										
	17a	217,9	52,6	-0,2	47,1	39,3	36,4	27,6				(15)
	17b	270,5			57,5	41,3	36,6	27,5				(15)
	18a	215,4	59,9	+8,6	80,3	32,0	21,6	25,0				(15)
	18b	275,3			83,3	35,3	21,6	25,1				(15)

i : les auteurs n'indiquent pas les autres carbones
 ii : pour ces composés voir aussi la référence (19)

TABLEAU I.3 RMN ^{13}C des composés éthyléniques et aromatiques.

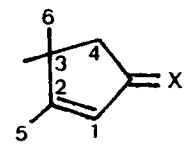
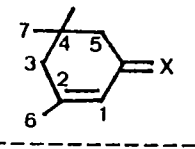
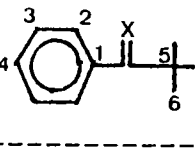
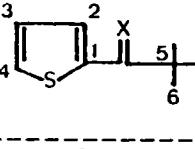
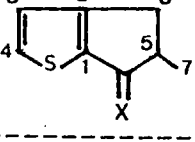
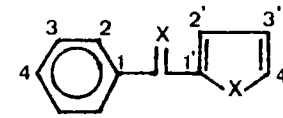
composés	C = X	$\Delta\delta$	E	autres carbones							réf.	
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇		
	19a	207,5	37,1	-9,7	129,5	185,4	43,0	51,7	14,0	26,8	(15)	
	19b	244,6			141,9	184,8	48,8	63,7	14,1	26,0	(15)	
	20a	204,4	42,6	-2,5	124,8	160,0	28,0	35,8	40,0	23,3	23,3	(15)
	20b	247,0			137,9	150,1	29,5	36,5	47,0	23,8	29,0	(15)
	21a	208,8	57,2	+9,6	138,9	128,2	127,9	130,8	44,2	28,0	(15)	
	21b	266,0			151,4	128,1	124,9	127,5	52,1	30,8	(15)	
	22a	197,7	44,4	+3,2	142,2	131,8	127,4	131,4	43,2	27,6	(15)	
	22b	242,1			154,2	136,6	127,6	128,5	50,3	32,3	(15)	
	23a	200,2	35,8	-6,9	140,0	167,4	124,2	140,9	47,5	32,8	16,8	(15)
	23b	236,0			155,4	165,7	124,2	140,7	58,5	37,3	21,0	(15)

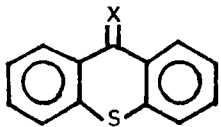
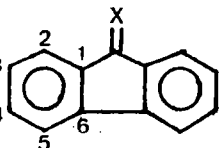
TABLEAU I.4

RMN ¹³C des composés aromatiques Ar-C(=X)-Ar' avec



composés		C=X	Δδ	E	autres carbones								r é f. .		
Ar	Ar'				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{1'}	C _{2'}	C _{3'}	C _{4'}			
Ph	Ph	24a	196,5	42,0	+1,4	ii								5	
		24b	238,5												5
		i	24a	196,3	42,4	+2,0	137,6	129,9	128,2	132,3					15
			24b	238,7			147,0	129,7	128,1	132,0					15
Ph	p.MePh	25a	196,3	41,0	+0,6	ii								5	
		25b	237,3											5	
Ph	p.BrPh	26a	195,5	40,8	+0,8	ii								5	
		26b	236,3											5	
Ph	m.NO ₂ Ph	27a	194,0	40,8	+1,7	ii								5	
		27b	234,8											5	
Ph	Fu-2	28a	182,1	33,2	+0,8	137,4	129,3	128,5	132,6	152,4	120,6	112,4	147,3	15	
		28b	215,3			146,7	128,8	128,1	131,4	160,8	128,5	119,0	149,6	15	
Ph	Th-2	29a	188,1	35,9	+0,1	138,2	129,1	128,5	132,3	143,7	134,8	128,0	134,2	15	
		29b	224,0			147,5	128,8	128,1	131,3	155,4	138,4	128,5	131,6	15	

TABLEAU I.4 (suite)

composés		C=X	$\Delta\delta$	E	autres carbones								réf.	
Ar	Ar'				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{1'}	C _{2'}	C _{3'}	C _{4'}		
Ph	Py-3	30a	194,5	40,6	+1,2	ii								5
		30b	235,1											
Ph	Cl-5Th-2	31a	187,1	35,0	-0,2	137,5	129,1	128,6	132,5	142,5	134,4	127,6	140,1	15
		31b	222,1			146,4	128,7	128,2	131,4	154,0	144,1	128,7	130,7	15
p.ClPh	p.ClPh	32a	194,1	39,7	+0,5	135,8	131,4	128,9	139,3					15
		32b	233,8			145,3	130,8	128,5	138,8					15
p.MeOPh	p.MeOPh	33a	194,2	39,1	-0,1	ii								18
		33b	233,3											
p.NMe ₂ Ph	p.NMe ₂ Ph	34a	193,7	34,6	-4,4	ii								5
		34b	228,3											
		35a	180,1	31,3	+0,1	ii								5
		35b	211,4											
		36a	193,8	34,1	-4,9	134,3	129,1	120,4	134,7	C ₅ 124,3	C ₆ 144,6		15	
		36b	227,9			141,3	128,8	119,6	134,1	123,9	143,9			15

i nous avons effectué ces mesures pour montrer que nos valeurs sont très proches de celles publiées.
 ii les auteurs n'attribuent pas les autres carbones.

IV- DISCUSSION.

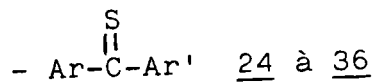
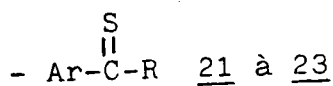
IV.1 Carbones du type C=X.

Les écarts constatés entre les valeurs expérimentales et celles calculées par l'équation de PEDERSEN indiquent clairement que cette équation ne peut pas s'appliquer à l'ensemble des thiocétones.

En effet si les résultats sont en général bons pour les thiocétones aromatiques du tableau I.4, ils divergent nettement pour tous les autres composés (tableaux I.1 à I.3). Ceci s'explique aisément si on considère que ces auteurs ont utilisé les déplacements chimiques de 10 thiocétones dont 7 étaient aromatiques.

Disposant des données expérimentales pour 36 couples cétone-thiocétone, nous avons recherché, en appliquant la méthode des moindres carrés, les équations des droites qui permettraient de calculer le δ_{CS} d'une thiocétone connaissant le δ_{CO} de la cétone correspondante. Ceci pour chaque famille de thiocétones :

- aliphatiques 1 à 5
- α -cyclopropaniques 6 à 8
- cyclaniques 9 à 12
- polycyclaniques 13 à 18
- α -éthyléniques 19 et 20



et pour l'ensemble des 36 thiocétones.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I.5. Les figures I.1 à I.4 représentent le déplacement chimique δ_{CS} en fonction de δ_{CO} pour les thiocétones des tableaux I.1 à I.4 respectivement. La figure I.5 résume l'ensemble des données disponibles pour les 36 thiocétones. Sur chaque graphe la droite de PEDERSEN, $\delta_{CS} = 1,57 \cdot \delta_{CO} - 71,45$, est indiquée.

TABLEAU I.5 Recherche d'équations $\delta_{CS} = a \cdot \delta_{CO} + b$ pour les thiocétones

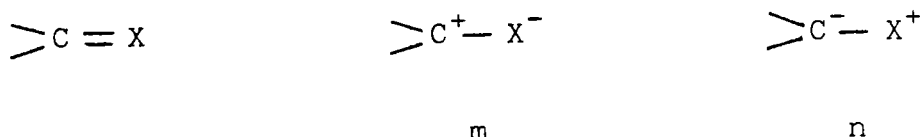
composés	équation obtenue	σ_a	σ_b	r	σ_δ	remarques
<u>1</u> à <u>5</u>	$\delta_{CS} = 2,13 \cdot \delta_{CO} - 189,3$	0,15	32,8	0,992	1,5	bonne corrélation mais trop peu de points
<u>6</u> à <u>8</u>	$\delta_{CS} = 1,70 \cdot \delta_{CO} - 97,7$	0,43	91,0	0,938	0,6	composés proches de la droite de PEDERSEN
<u>9</u> à <u>12</u>	$\delta_{CS} = 0,97 \cdot \delta_{CO} + 67,4$	0,13	27,4	0,966	0,7	très à l'écart de la droite de PEDERSEN
<u>13</u> à <u>17</u>	$\delta_{CS} = 2,06 \cdot \delta_{CO} - 178,1$	0,9	198,3	0,634	3,4	forte dispersion
<u>19</u> et <u>20</u>	$\delta_{CS} = -0,77 \cdot \delta_{CO} + 405,2$	/	/	/	/	deux points seulement
<u>21</u> à <u>23</u>	$\delta_{CS} = 2,50 \cdot \delta_{CO} - 257,0$	1,09	219,5	0,84	8,9	points dispersés
<u>24</u> à <u>36</u>	$\delta_{CS} = 1,57 \cdot \delta_{CO} - 72,4$	0,11	21,3	0,944	2,2	on retrouve la droite de PEDERSEN
<u>1</u> à <u>36</u>	$\delta_{CS} = 1,72 \cdot \delta_{CO} - 99,3$	0,07	14,2	0,947	4,8	

σ_a , σ_b : déviations standards - σ_δ : erreur standard d'estimation en ppm

r : coefficient de corrélation

La figure I.5 montre nettement que le principe adopté par ces auteurs, $\delta \text{CS} = a \cdot \delta \text{CO} + b$, n'est pas applicable à l'ensemble des thiocétones. Il n'existe pas de relation générale de ce type pouvant donner δCS à ± 2 ppm. L'écart moyen est de 3,6 ppm. Même la recherche d'une telle corrélation pour chaque famille ne conduit pas à des résultats réellement exploitables. Les incertitudes sur les paramètres a et b, de même que les erreurs standards d'estimation, restent élevées.

Il semble que les variations importantes du $\delta^{13}\text{C}$ du thiocarbonyle proviennent surtout de la charge portée par le carbone (4). Ce phénomène peut être schématisé à l'aide des formes limites m et n qui symbolisent les trois effets principaux (quand ils existent) : hyperconjugaison, effet inductif et effet mésomère :



Selon l'existence et l'importance relative de chacun de ces 3 effets, qui dépendent des substituants du carbone, et selon la nature de X c'est l'une ou l'autre forme qui prédomine, ainsi :

- l'action des carbanions sur le carbonyle correspond à une addition carbophile (forme m) alors que cette addition peut être thiophile ou carbophile avec le groupement thiocarbonyle (7,20,21).

- les moments dipolaires des cétones ne sont pas systématiquement supérieurs à ceux des thiocétones. Par exemple ils le sont de 0,5 Debye en série aliphatique mais ils sont voisins en série aromatique où l'effet mésomère plus important du thiocarbonyle avec le cycle aromatique accroît l'importance de la forme m (22).

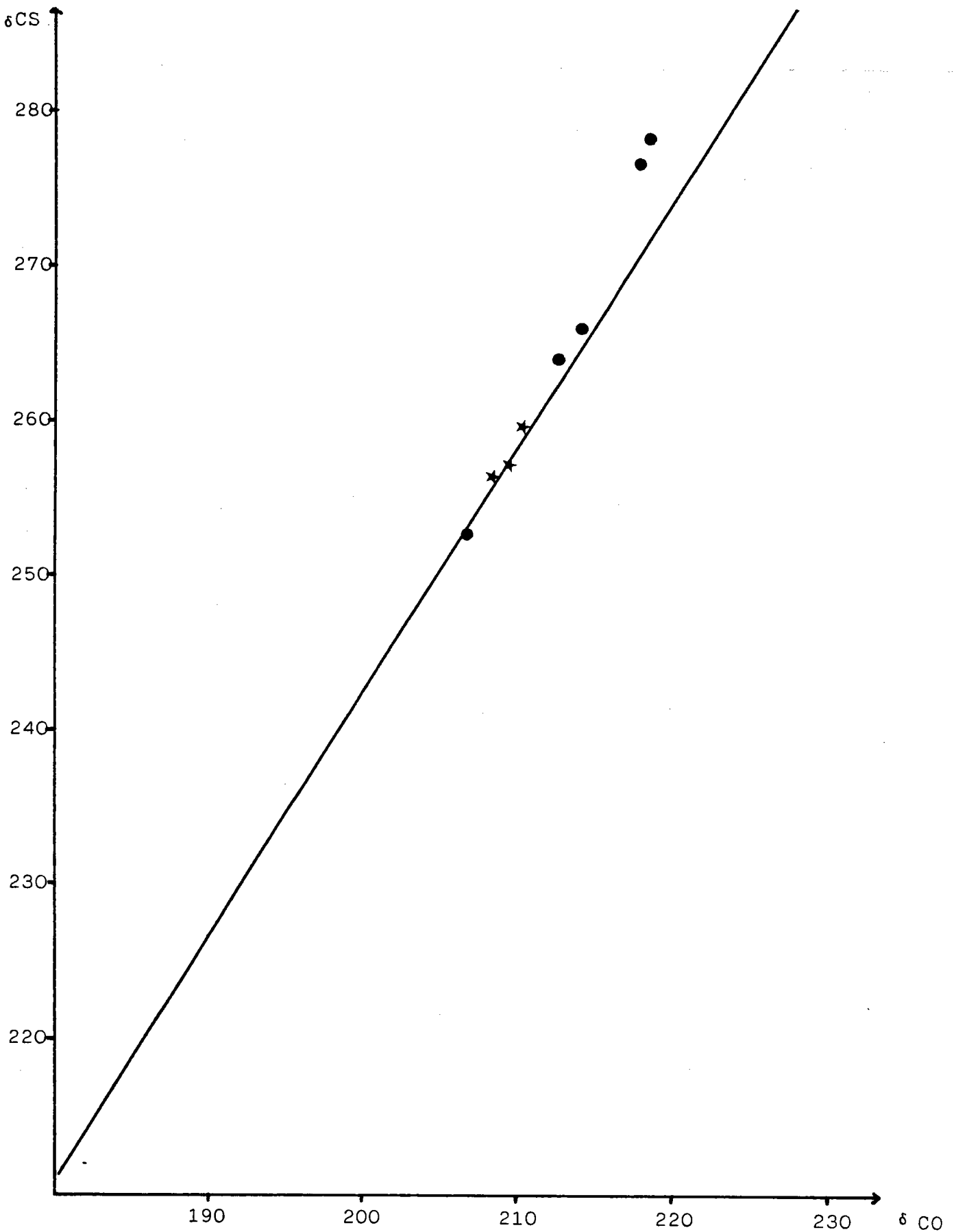


Figure I.1 : δ CS en fonction de δ CO et droite de PEDERSEN

● thiocétones aliphatiques (1 à 5)

★ thiocétones α -cyclopropaniques (6 à 8)

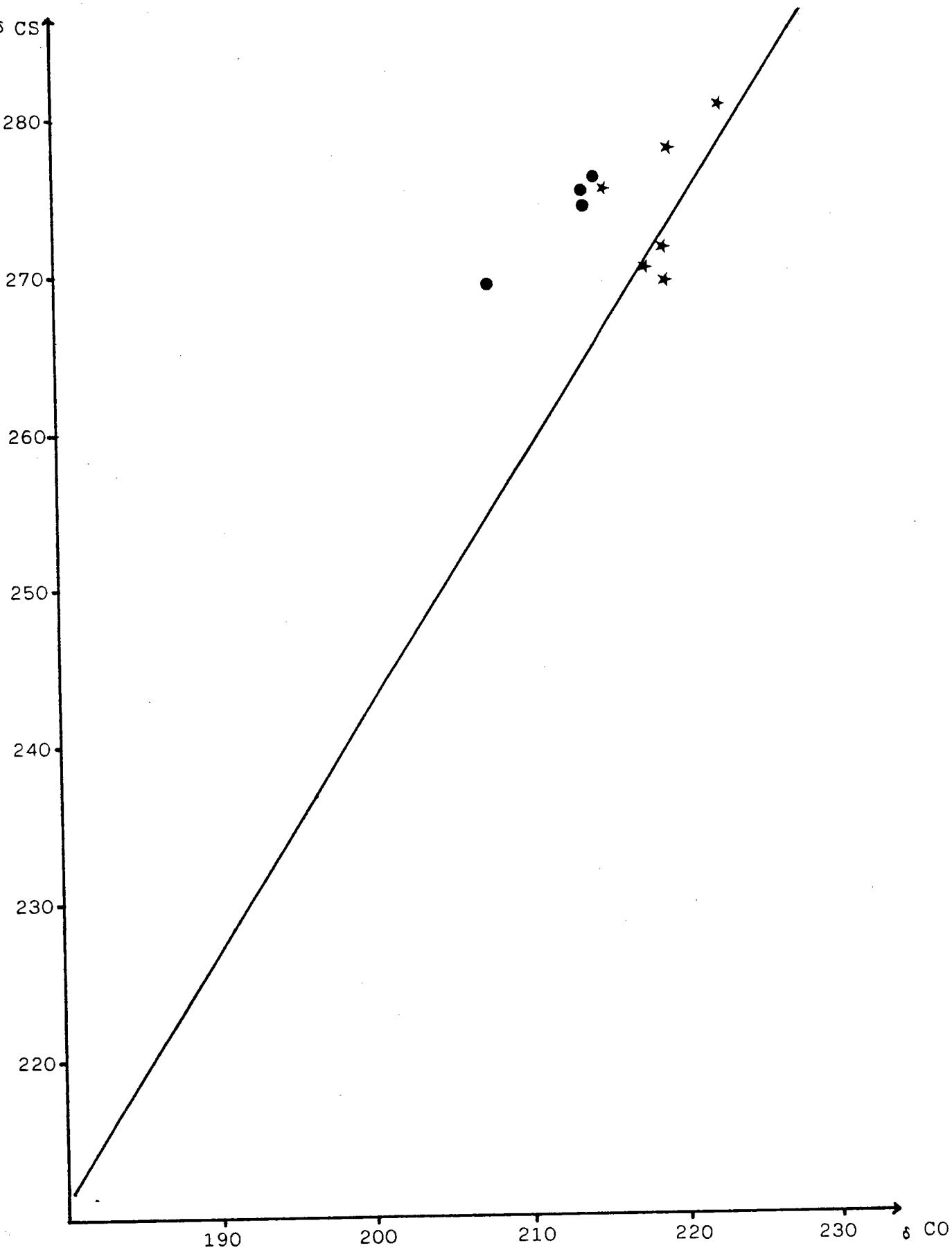


Figure I.2 : δ CS en fonction de δ CO et droite de PEDERSEN

- thiocétone cyclaniques (9 à 12)
- ★ thiocétone polycyclaniques (13 à 18)

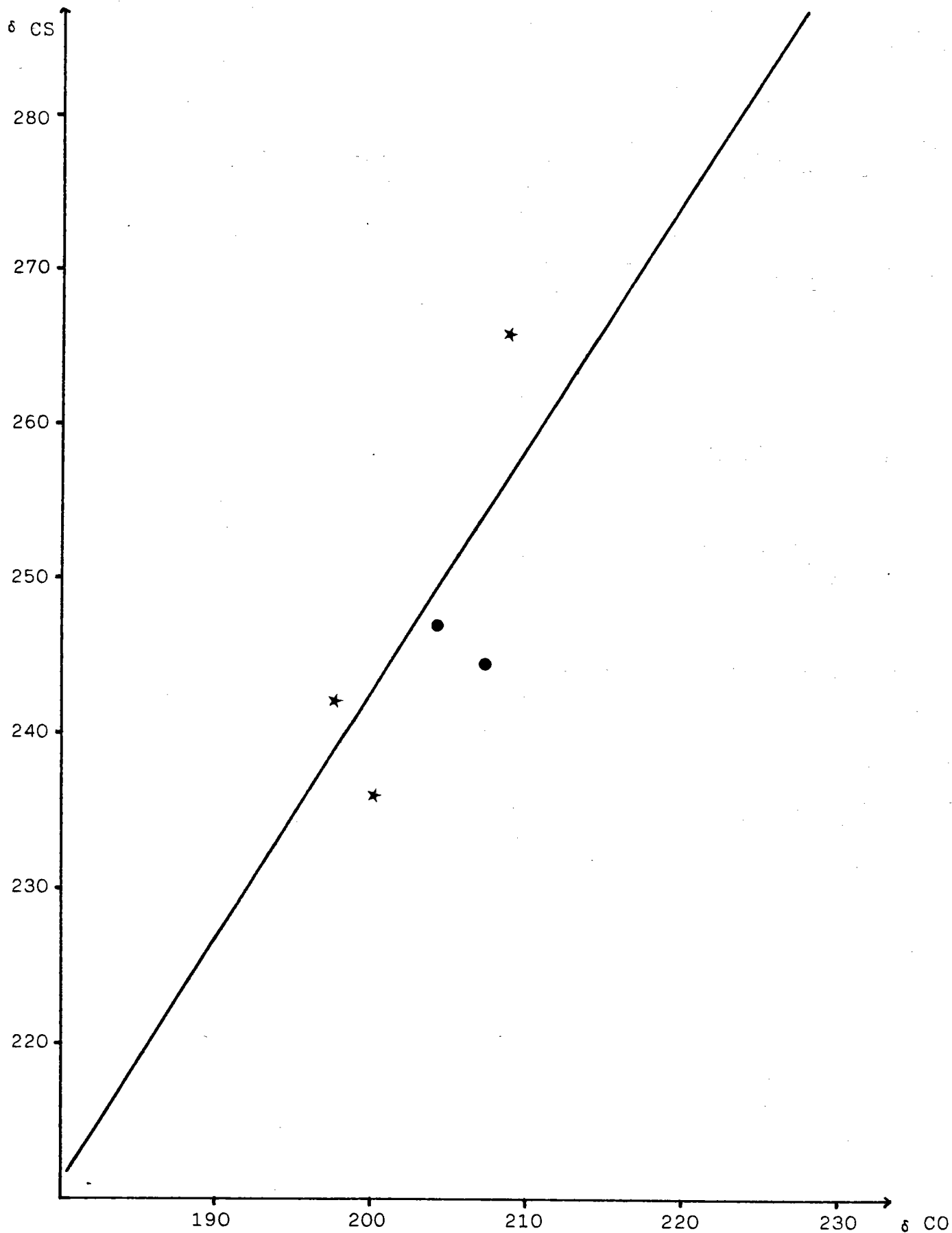


Figure I.3 : $\delta \text{ CS}$ en fonction de $\delta \text{ CO}$ et droite de PEDERSEN

● thiocétones α -éthyléniques (19 et 20)

★ thiocétones Ar-C-R (21 à 23)



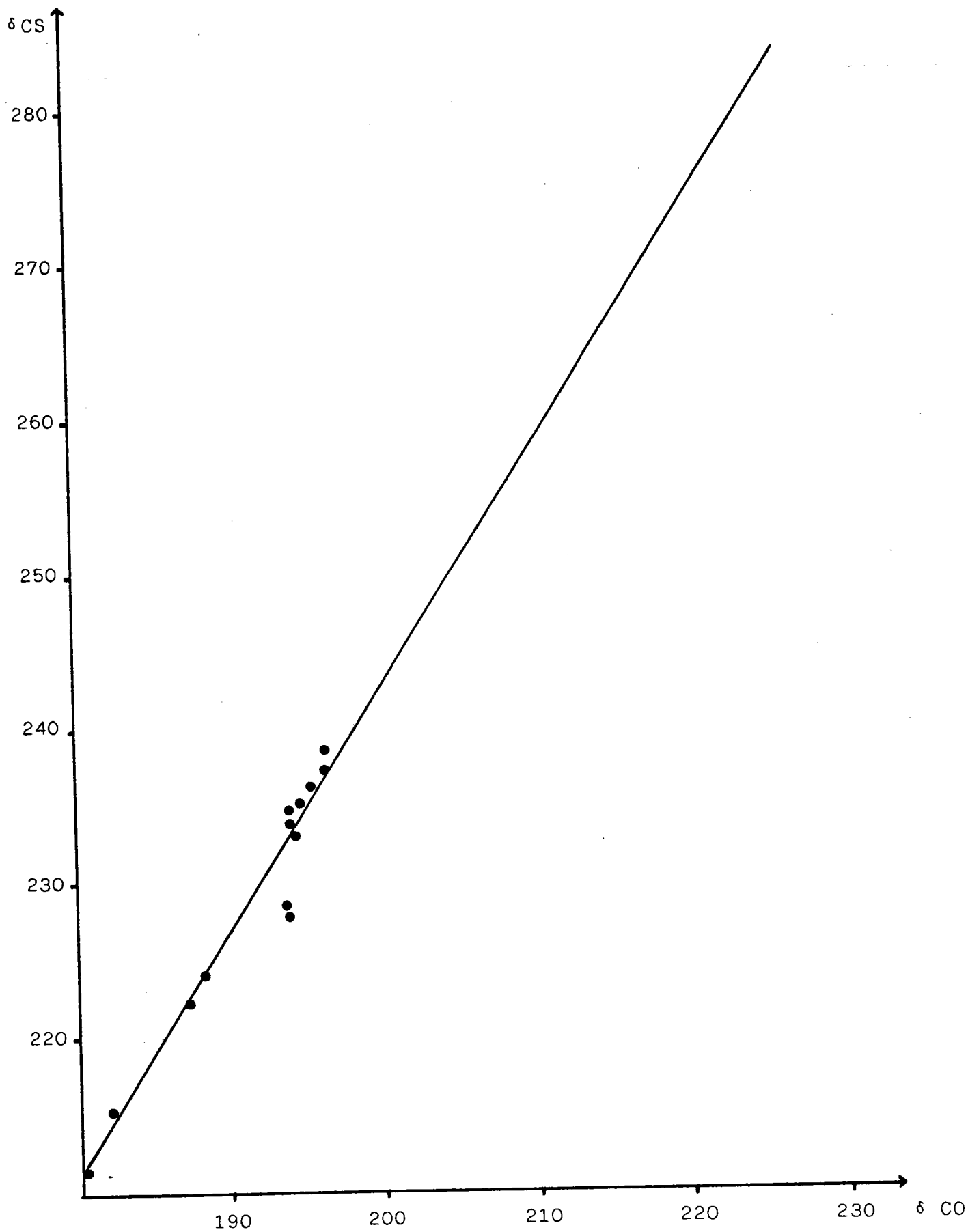


Figure I.4 : $\delta^{13}\text{C}_{\text{CS}}$ en fonction de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ et droite de PEDERSEN.

● thiocétones $\text{Ar}-\underset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Ar}'$ (24 à 36)

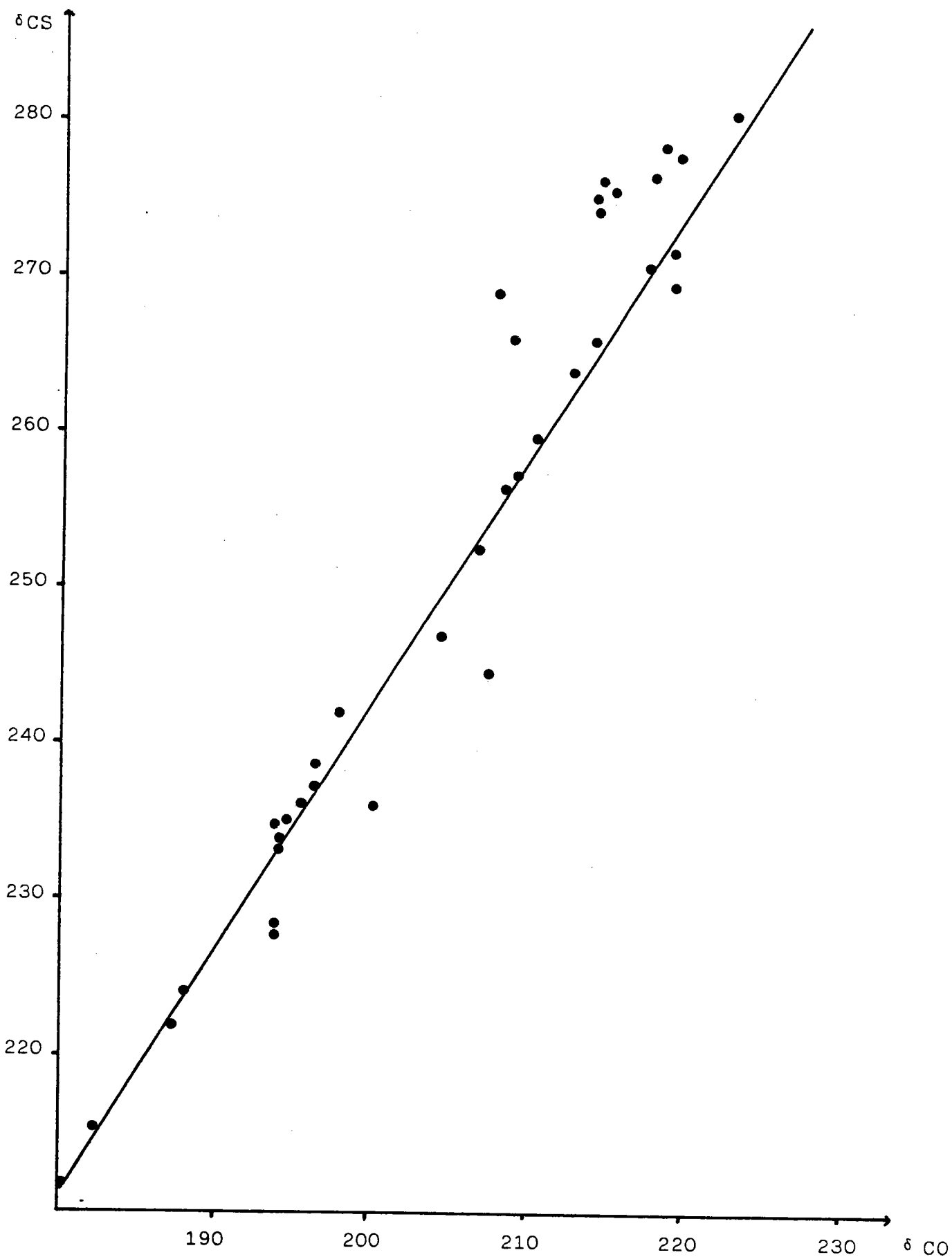


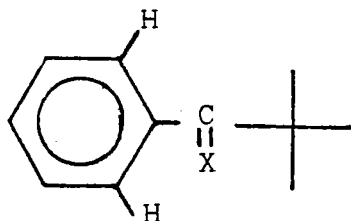
Figure I.5 : δCS en fonction de δCO et droite de PEDERSEN.

● les 36 thiocétones (1 à 36)

Ce comportement particulier du thiocarbonyle dans un champ magnétique est particulièrement remarquable pour le composé 21b pour lequel nous avons trouvé $\delta_{CS} = 266$ ppm (cette valeur élevée est confirmée par les auteurs cités (6) qui obtiennent 263,8 ppm).

Ce déplacement chimique de 266 ppm est identique à celui observé pour la thiocétone 3b qui est elle totalement aliphatique. Or les transitions $n \rightarrow \pi^*$ (ou $\pi \rightarrow \pi^*$) en spectroscopie U.V.-visible se situent à 560 nm (ou 314 nm) pour le composé 21b (6) alors qu'on observe 515 nm (ou 232 nm) pour le composé 3b et 609 nm (ou 315 nm) pour la thiobenzophènone 24b (8).

En fait la t-butyl phényl thiocétone 21b constitue un bon exemple où l'effet stérique peut être mis en évidence. En effet la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de ce composé est très peu intense; la force d'oscillateur f associée à cette transition est de l'ordre de $0,06 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1}$ alors qu'elle est respectivement égale à 0,23 et 0,21 pour le benzaldéhyde et l'acétophènone, modèles plans. Cette baisse très nette de f provient pour une large part du défaut de planéité entre le phényle et le thiocarbonyle.



Le composé 21b présente ainsi des caractéristiques assez voisines des thiocétones aliphatiques avec, en particulier, un poids relativement important de la forme limite n ce qui explique son déplacement chimique particulier en RMN ^{13}C .

IV.2 Carbones en α du >C=X

En utilisant les valeurs portées dans les tableaux I.1 à I.4 nous avons calculé la grandeur

$$\Delta \delta_{\alpha} = \delta_{\alpha} \text{ CS} - \delta_{\alpha} \text{ CO}$$

pour ces carbones (un composé peut donner deux valeurs).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

- pour un carbone sp^2 d'un composé cyclique non aromatique (2 mesures) $\Delta\delta_\alpha = 12,75$
- pour un carbone sp^3 d'un composé cyclique non aromatique (12 mesures en excluant les cycles à 4 chaînons) $\Delta\delta_\alpha = 12,08$
- pour un carbone sp^2 d'un système aromatique ou hétéroaromatique (12 mesures) $\Delta\delta_\alpha = 10,41$
- pour un carbone sp^3 d'un système non cyclique (10 mesures) $\Delta\delta_\alpha = 9,99$
- pour un carbone d'un cycle à 4 chaînons (8 mesures) $\Delta\delta_\alpha = 4,26$

La valeur moyenne pour 36 mesures est $\Delta\delta_\alpha = 10,98$ en ne tenant pas compte du cas particulier d'un cycle à 4 chaînons. On obtient ainsi des valeurs plus précises que pour le $\Delta\delta$ du carbone du groupe (thio)carbonyle discuté précédemment. Toutefois il faut noter que les incertitudes restent élevées. Ainsi par rapport à la moyenne générale $\Delta\delta_\alpha = 10,98$, les composés 20 et 13 donnent $\Delta\delta_\alpha$ égal respectivement à 7 et 15,8 ppm (valeurs extrêmes).

IV.3 Carbones en β du >C=X .

Pour ces calculs nous avons systématiquement éliminé les méthyles portés par des cycles. En effet l'attribution de ces méthyles dans les cas d'une forme endo ou exo n'est pas simple et afin d'éviter des erreurs nous avons préféré ne pas tenir compte de toutes ces mesures. De même nous avons éliminé les valeurs de carbones cycliques qui pouvaient être à la fois en β ou en γ par rapport au C=X .

Nous avons obtenu (moyenne des mesures) :

- pour un carbone d'un système non aromatique (2 mesures : +0,2 et -0,1) $\Delta\delta_{\gamma} = +0,1$
- pour un carbone d'un système aromatique (7 mesures toutes négatives) $\Delta\delta_{\gamma} = -0,7$
- pour un carbone d'un système hétéroaromatique (5 mesures, toutes positives) $\Delta\delta_{\gamma} = +1$

IV.5 Cas des carbones des systèmes aromatiques ou hétéroaromatiques.

Ces carbones ont déjà été intégrés dans les calculs précédents (sauf pour les carbones en para, non traités) mais ils permettent de déduire des incréments pour les estimations des carbones de benzènes monosubstitués en utilisant la relation (17,23)

$$\delta C_i = 128,5 + \Delta C_i$$

- δC_i = déplacement chimique du carbone i (en ppm, référence TMS)
- 128,5 = déplacement chimique des carbones du benzène
- ΔC_i = incrément relatif au carbone i et dépendant du substituant.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I.6 et comparés à ceux déjà publiés (17,23).

On constate en premier lieu le bon accord entre nos résultats et ceux déjà connus. On remarque ensuite que si le remplacement d'un C=O par un C=S joue un rôle important sur le déplacement chimique du carbone aromatique porteur de ce groupement, par contre ce remplacement a une influence faible sur les carbones en ortho, méta ou para.

Ces paramètres, que nous avons déterminés, sont donc à ajouter à ceux déjà connus pour le benzène (24) et qui sont rappelés dans le tableau I.7 .

TABLEAU I.6 Incréments pour le calcul du déplacement chimique ^{13}C de benzènes monosubstitués. (i)

substituant	ΔC_1	ΔC_{ortho}	$\Delta C_{\text{méta}}$	ΔC_{para}	référence
- CO.t-Bu	+10,4	-0,3	-0,6	+2,3	15
	+ 9,6	-0,9	-0,9	+1,9	17
- CS.t-Bu	+22,9	-0,4	-3,6	-1	15
- CO.C ₆ H ₅	+ 9,1	+1,4	-0,3	+3,8	15
	+ 9,4	+1,7	-0,2	+3,6	23
- CS.C ₆ H ₅	+18,5	+1,2	-0,4	+3,5	15
- CO.Fu-2	+ 8,9	+0,8	0	+4,0	15
- CS.Fu-2	+18,2	+0,3	-0,4	+2,9	15
- CO.Th-2	+ 9,7	+0,6	0	+3,8	15
- CS.Th-2	+19	+0,3	-0,4	+2,8	15

(i) avec $\delta = 128,5$ ppm pour le benzène.

TABLEAU I.7 Incréments déjà connus (24) pour le calcul du déplacement chimique ^{13}C de benzènes monosubstitués⁽ⁱ⁾.



substituant	ΔC_1	ΔC_{ortho}	$\Delta C_{\text{méta}}$	ΔC_{para}
-H	0,0	0,0	0,0	0,0
-CH ₃	9,3	0,6	0,0	-3,1
-CH ₂ CH ₃	15,7	-0,6	-0,1	-2,8
-CH(CH ₃) ₂	20,1	-2,0	0,0	-2,5
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	14,2	-0,2	-0,2	-2,8
-C(CH ₃) ₃	22,1	-3,4	-0,4	-3,1
- 	15,1	-3,3	-0,6	-3,6
-CH ₂ Cl	9,1	0,0	0,2	-0,2
-CH ₂ Br	9,2	0,1	0,4	-0,3
-CF ₃	2,6	-3,1	0,4	3,4
-CH ₂ OH	13,0	-1,4	0,0	-1,2
- 	9,2	-3,1	-0,1	-0,5
-CH ₂ NH ₂	14,9	-1,6	-0,2	-2,0
-CH ₂ CN	1,6	-0,7	0,5	-0,7
-CH=CH ₂	7,6	-1,8	-1,8	-3,5
-C≡CH	-6,1	3,8	0,4	-0,2
-phényl	13,0	-1,1	0,5	-1,0
-F	35,1	-14,3	0,9	-4,4
-Cl	6,4	0,2	1,0	-2,0
-Br	-5,4	3,3	2,2	-1,0
-I	-32,3	9,9	2,6	-0,4
-OH	26,9	-12,7	1,4	-7,3
-O ⁻	39,6	-8,2	1,9	-13,6
-OCH ₃	30,2	-14,7	0,9	-8,1
-Ophényl	29,1	-9,5	0,3	-5,3
-OCOCH ₃	23,0	-6,4	1,3	-2,3
-NH ₂	19,2	-12,4	1,3	-9,5
-NHCH ₃	21,7	-16,2	0,7	-11,8
-N(CH ₃) ₂	22,4	-15,7	0,8	-11,8
-N(CH ₂ CH ₃) ₂	19,3	-16,5	0,6	-13,0

TABLEAU I.7 (suite)

substituant	ΔC_1	ΔC_{ortho}	$\Delta C_{méta}$	$-\Delta C_{para}$
-N(phényl) ₂	19,3	-4,4	0,6	-5,9
-NHCOCH ₃	11,1	-9,9	0,2	-5,6
-NHNH ₂	22,8	-16,5	0,5	-9,6
-N=N-phényl	24,0	-5,8	0,3	2,2
-N ⁺ ≡N	-12,7	6,0	5,7	16,0
-NC	-1,8	-2,2	1,4	0,9
-NCO	5,7	-3,6	1,2	-2,8
-NO	37,4	-7,7	0,8	7,0
-NO ₂	19,6	-5,3	0,8	6,0
-SH	2,2	0,7	0,4	-3,1
-SCH ₃	9,9	-2,0	0,1	-3,7
-SC(CH ₃) ₃	4,5	9,0	-0,3	0,0
-SO ₂ Cl	15,6	-1,7	1,2	6,8
-SO ₃ H	15,0	-2,2	1,3	3,8
-CHO	9,0	1,2	1,2	6,0
-COCH ₃	9,3	0,2	0,2	4,2
-COOH	2,4	1,6	-0,1	4,8
-COO ⁻	7,6	0,8	0,0	2,8
-COOCH ₃	2,1	1,2	0,0	4,4
-CONH ₂	5,4	-0,3	-0,9	5,0
-COCl	4,6	2,9	0,6	7,0
-CN	-16,0	3,5	0,7	4,3
-P(phényl) ₂	8,7	5,1	-0,1	0,0
-Si(CH ₃) ₃	13,4	4,4	-1,1	-1,1

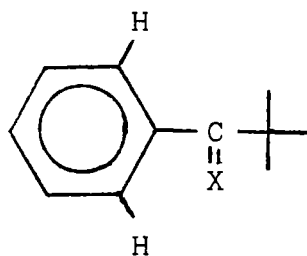
(i) avec $\delta = 128,5$ ppm pour le benzène

On constate , une fois encore, le comportement très particulier du système $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$ (R : alkyle ou aromatique). En effet si le ΔC_1 est voisin de celui de plusieurs groupements connus, l'influence de $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$ sur l'ensemble des carbones d'un cycle aromatique se distingue de tous les groupements connus.

Remarque

Certains auteurs (25) ont établi des relations quantitatives entre les résultats expérimentaux $\delta^{\circ}\text{C}$ méta ou $\delta^{\circ}\text{C}$ para et les constantes $\sigma^{\circ}_{\text{R}}$ (résonance) et $\sigma^{\circ}_{\text{I}}$ (effets inducteurs et polaires). La torsion du substituant peut également être prise en compte (26). Une telle approche sera discutée pour d'autres composés au chapitre III. Cependant, dans ce cas, nous n'avons pas assez d'exemples pour une étude quantitative et nous nous contenterons de quelques remarques qualitatives.

- Pour les diaryl cétones et thiocétones, le ΔC_p est compris entre 2,8 et 4 ppm. Il est toujours plus petit pour une thiocétone que pour la cétone correspondante. Compte tenu du fait que le thiocarbonyle se conjugue plus avec un cycle aromatique que le carbonyle (27), ce résultat peut paraître étonnant. Il s'explique par une torsion du groupe $\text{R}-\text{C}=\text{X}$ plus grande quand $\text{X}=\text{S}$.



Cette torsion plus grande est due à la proximité des atomes S et H en ortho.

On observe d'ailleurs le même phénomène quand on compare l'acétophène et la t.butyl phényl cétone, la différence d'encombrement venant de R dans ce cas.

- Dans le cas de la t.butyl phényl thiocétone, la torsion serait telle que l'effet mésomère semble complètement annulé.

($\Delta C_p = -1$). La valeur importante du ΔC_m (-3,6) rend compte d'un effet de champ dans l'espace, compatible avec ce phénomène. Ces torsions ont déjà été mises en évidence dans plusieurs exemples (28).

V- AUTRES COMPOSES THIOCARBONYLES.

Dans ce paragraphe nous avons regroupé des résultats publiés dans la littérature pour les comparer aux nôtres. Cependant nous voudrions insister sur le fait que ce sont les thiocétones, composés les plus simples, qui rendent le mieux compte du rôle du $>C=S$ (28b).

Outre les thiocétones, de nombreux composés thiocarbonylés ont été étudiés en RMN ^{13}C (17,23,29,30,31,32,33,34 et références citées).

On doit noter tout particulièrement les travaux de KALINOWSKI et al. (32) qui proposaient, dès 1974, une équation pour déterminer le déplacement chimique du carbone du thiocarbonyle connaissant celui du carbonyle correspondant :

$$\delta CS = 1,45. \delta CO - 46,5 \quad \text{équation de KALINOWSKI}$$

Cette équation, comme nous le constaterons, ne convient pas mieux que les précédentes pour déterminer le δCS des divers composés thiocarbonylés.

Nous avons regroupé dans les tableaux I.8 et I.9 les principaux résultats de la littérature concernant le système thiocarbonyle (ce choix que nous avons dû effectuer étant fonction des préoccupations de notre groupe de recherches). Nous avons ainsi recensé 18 composés du type $>C=X$ ($X = O, S$).

Sur la figure I.6 sont représentés les δCS en fonction des δCO correspondants pour ces composés. La droite proposée par KALINOWSKI et al. (32) y est figurée. On constate aisément qu'elle ne peut pas prétendre représenter l'ensemble des données.

TABLEAU I.8 $\delta^{13}\text{C}$ de composés (thio)carbonyles.

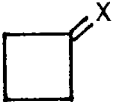
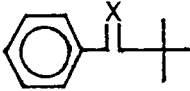
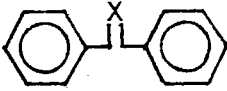
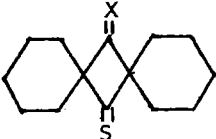
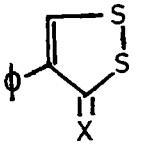

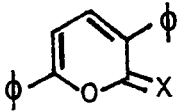
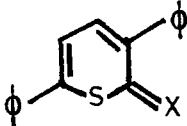
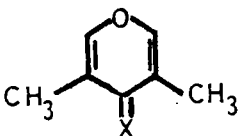
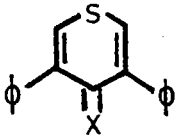
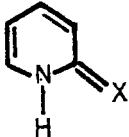
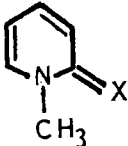
composés	X = O	X = S	$\Delta\delta = \delta\text{CS} - \delta\text{CO}$
$\text{CH}_3-\overset{\text{X}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	206,6	252,7	46,1
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \end{array}$	214,2	266,0	51,8
	207,9	269,0	61,1
	208,8	266,0	57,2
	196,3	238,7	42,4
$\text{CH}_3-\overset{\text{X}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}-\text{CH}_3$	170,7	234,1	63,4
$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{X}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}-\text{CH}_3$	164,5	226,2	61,7
$\text{CH}_3-\overset{\text{X}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	172,4	207,2	34,8
$\text{CH}_3-\overset{\text{X}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\phi$	168,3	200,4	32,1
	215,4	275,3	59,9

TABLEAU I.9 $\delta^{13}\text{C}$ de composés (thio)carbonylés hétérocycliques.

composés	X = O	X = S	$\Delta\delta = \delta\text{CS} - \delta\text{CO}$
	193,3	213,8	20,5
	194,1	213,3	19,2
	160,3	196,7	36,4
	184,3	203,7	19,4
	179,9	201,8	21,9
	182,3	202,2	19,9
	162,3	176,4	14,1
	161,8	180,2	18,4

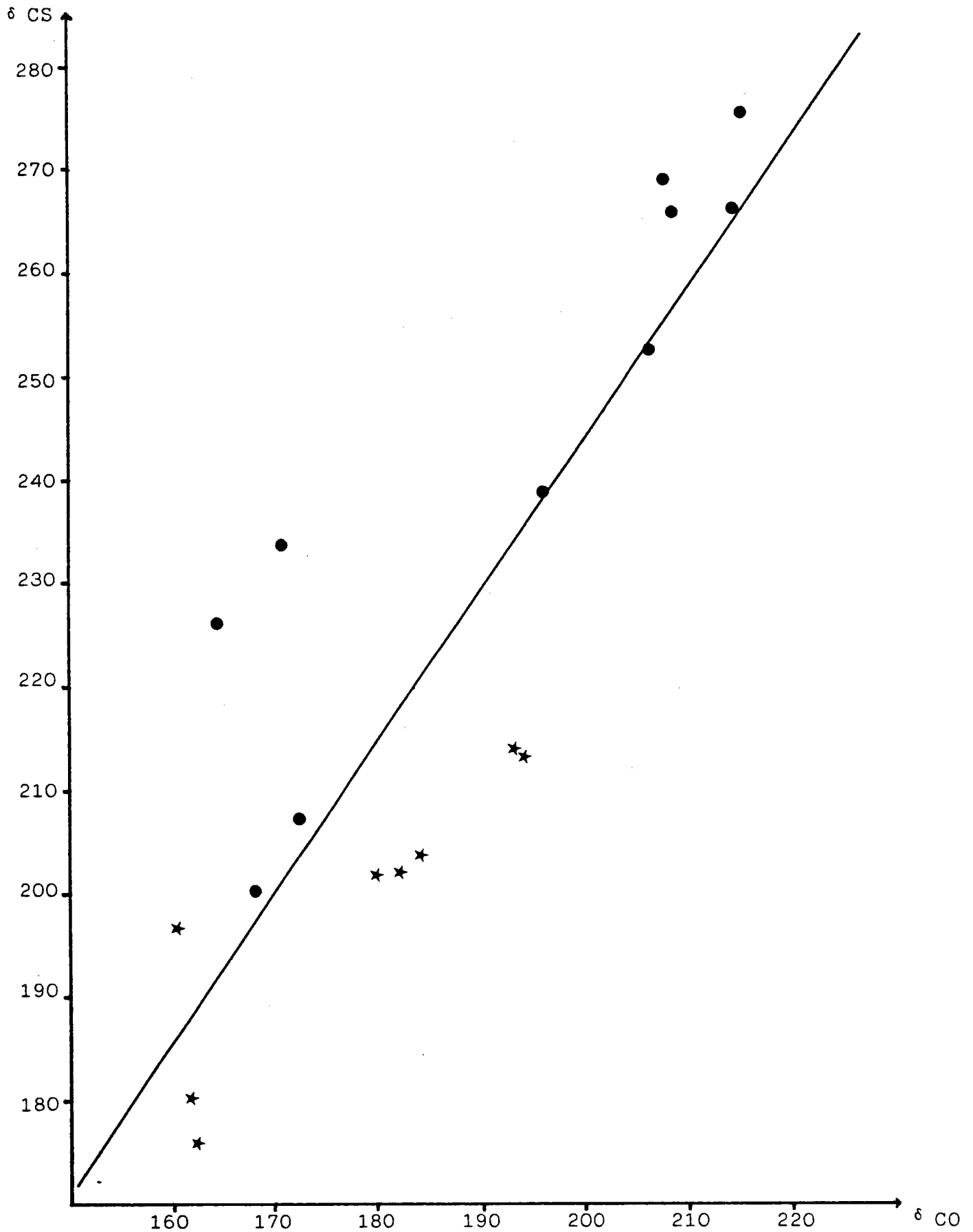


Figure I.6 : $\delta^{34}\text{S}$ en fonction de $\delta^{13}\text{C}$ pour les composés thiocarbonylés et droite de KALINOWSKI.

● composés du tableau I.8

★ composés hétérocycliques du tableau I.9

En appliquant à celles ci une régression linéaire selon le critère des moindres carrés, nous obtenons des valeurs proches de celles de KALINOWSKI :

$$\delta \text{ CS} = 1,38 \cdot \delta \text{ CO} - 33,3$$

mais le coefficient de corrélation est médiocre (0,854), les déviations standards sur les coefficients a et b élevées et l'erreur standard d'estimation dépasse les 15 ppm (16,8 ppm).

Il n'est pas possible d'obtenir une équation générale pour déterminer le $\delta \text{ CS}$ d'un système connaissant le $\delta \text{ CO}$ de l'homologue oxygéné .

L'examen des résultats des tableaux I.8 et I.9 montre :

1) que la plage de sortie des >C=S est grande par rapport aux >C=O correspondants. En effet pour les mêmes substituants nous avons :

$\delta \text{ CO}$ de 160 à 220 ppm

$\delta \text{ CS}$ de 170 à 280 ppm

A ce sujet il faut d'ailleurs corriger certaines valeurs parues dans des tables (exemple : tables BRUKER) qui donnent "thiocétones : de 190 à 200 ppm".

2) que la valeur publiée dans la littérature (34) pour le composé $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}\text{C}-\text{OH}$ ($\delta \text{ CS} = 194,5 \text{ ppm}$) est très certainement fausse. En effet les composés du type $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ donnent un $\delta \text{ CO}$ compris entre 194 et 200 ppm (29) (valeurs certaines) et il est donc vraisemblable que la valeur publiée (34) pour $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}\text{C}-\text{OH}$ corresponde en fait à un produit du type $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\parallel}}\text{C}-\text{SH}$.

VI- CONCLUSION

Pour les 36 thiocétones étudiées ou pour les 18 composés thiocarbonylés repris de la littérature, il est impossible de trouver une relation simple entre le δ CS et le δ CO du composé carbonylé correspondant, dont la précision soit acceptable.

Les figures I.5 et I.6 montrent qu'une certaine corrélation, au sens statistique, existe mais qu'elle est trop grossière pour pouvoir être exploitée.

Le résultat principal de nos travaux est de démontrer qu'il ne faut jamais comparer, du point de vue RMN ^{13}C , une thiocétone à la cétone correspondante et, par analogie, un >C=S à un >C=O .

En effet les différences entre les atomes de soufre et d'oxygène sont très importantes. Ceci est dû, à notre avis, à deux raisons principales :

- la polarisation et la polarisabilité très différentes du >C=O et du >C=S
- la taille de l'atome de soufre et le fait que le soufre soit un atome "mou" par rapport à l'oxygène.

Ce comportement est classique en RMN ^{13}C . En effet avec cette technique on ne peut pas classer des éléments par famille (halogène ou chalcogène) comme on le faisait dans une classification périodique. La différence de comportement est énorme entre un fluor, un chlore ou un brome; de même on retrouve cette différence entre un oxygène, un soufre ou un sélénium. Ceci fait actuellement l'objet d'une étude de notre laboratoire.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Les spectres RMN ^{13}C ont été réalisés sur un appareil BRUKER WP 60 opérant à 15,08 MHz. Les composés sont en solution à 25% dans CDCl_3 (cf. remarque) (sauf pour les composés 1 et 9), le TMS étant utilisé comme référence interne.

Avec des temps d'attente entre chaque impulsion de 3 à 5 secondes, le signal du δ CS est toujours peu intense (c'est le signal le moins intense pour un composé donné) et il est toujours nécessaire d'effectuer un nombre important d'accumulations (les spectres étant effectués en l'absence de tout agent favorisant la relaxation). La température de la sonde est fixée à 35 °C.

Les spectres des composés 1 ont été réalisés dans C_6D_6 et ceux des composés 9 dans CD_2Cl_2 à -70 °C.

Remarque.

Lors de l'enregistrement d'un spectre, la dilution joue un rôle important sur le déplacement chimique observé. Nous donnons ci-dessous à titre d'exemple deux mesures réalisées sur les mêmes produits :

cétone <u>4</u>	composé concentré	$\delta = 216,7$
	solution à 25%	$\delta = 218,0$
cétone <u>5</u>	composé concentré	$\delta = 216,7$
	solution à 25%	$\delta = 218,6$

Ceci peut expliquer certains écarts avec des valeurs publiées dans la littérature.

Préparations des thiocétones.

Elles ont été réalisées, dans le cadre de notre groupe de recherches (1) par C.G. ANDRIEU, D. PAQUER et M. VAZEUX que nous remercions. En dehors des préparations détaillées ci-dessous, nous indiquons entre parenthèse, après chaque thiocétone, la référence utilisée pour sa préparation.

La propanethione 1b est préparée par pyrolyse du propane-dithiol-2,2 (4,8). Les thiocétones 2b, 3b, 4b, 6b, 7b, 8b, 10b, 11b, 12b, 14b, 15b, 19b, 20b sont préparées par action du mélange gazeux HCl/H₂S sur les cétones correspondantes (3,8,9,10).

La thiocétone 5b est préparée selon la méthode (7). La cyclobutanethione 9b est préparée par thermolyse éclair du cyclobutanedithiol (2). Les thiocétones 13b, 17b, 18b sont obtenues par action du décasulfure de tétraphosphore sur les cétones correspondantes (11,12).

Les thiocétones 16b, 24b, 25b, 27b, 30b, 32b, 33b, 34b, 35b, 36b sont préparées selon les méthodes citées par les auteurs indiqués (5,18,19,13,14).

Mode opératoire pour les thiocétones aromatiques ou hétéroaromatiques 21b, 22b, 23b, 28b, 29b, 31b.

On agite à 20 °C. durant une heure, 1g de cétone, 3g de P₄S₁₀ et 100 cm³ de solvant (éther de pétrole pour la préparation du composé 28b, toluène pour les autres produits). Lorsqu'une coloration importante est observée (environ 1h) le mélange est refroidi, filtré et la solution obtenue lavée au carbonate de soude à 10% puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est ensuite distillé sous atmosphère inerte et le résidu, dissous dans de l'éther de pétrole, est chromatographié sur gel de silice toujours sous atmosphère inerte. L'élution est réalisée avec l'éther de pétrole et des mélanges éther de pétrole/benzène. On recueille la fraction colorée et le solvant est éliminé sous atmosphère inerte. Il est recommandé d'effectuer toutes les opérations précédentes dans

l'obscurité. Tous les composés isolés sont instables; compte tenu de la pureté nécessaire à nos mesures, les rendements observés sont faibles et de l'ordre de 15-20%.

Principales caractéristiques des composés :

21b liquide violet $\delta^1\text{H} = 1,38$ (s); 7,13 (m)

22b liquide bleu $\delta^1\text{H} = 1,60$ (s); 7,05 (m); 7,5 (m)

23b liquide rouge foncé I.R. ν CS = 1204 cm^{-1}

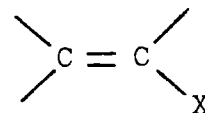
28b huile verte $\delta^1\text{H} = 6,36$ (m); 7,08 à 7,68 (m); 7,98 (m)

29b liquide bleu $\delta^1\text{H} = 7,05$ (m); 7,64 (m); 7,31 (m); 7,4 à 7,8 (m);
I.R. ν CS = 1191 cm^{-1}

31b solide vert F = 59 °C. ; $\delta^1\text{H} = 6,85$ (d) et 7,05 (d); 7,23 à 7,65 (m).

CHAPITRE II

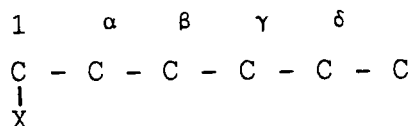
DEPLACEMENT CHIMIQUE EN RMN ^{13}C DES SYSTEMES



I- INTRODUCTION.

Une des préoccupations essentielles des spectroscopistes, après l'apparition de la RMN ^{13}C , a été de prévoir le déplacement chimique des carbones en fonction de leurs environnements. (Les mémoires dans ce domaine sont très nombreux, nous pouvons notamment citer les références 5,17,23,24,29 à 32,34 à 42).

Ces divers exemples montrent que, pour un enchaînement quelconque (carboné ou non)



l'influence d'un substituant X est

- forte à très forte sur le carbone porteur du groupe X et sur les carbones en α et β
- moyenne à faible sur les carbones γ et δ
- généralement nulle au delà de δ (sauf rares exceptions de composés fortement conjugués ou à structures particulières).

De même on constate également que

- l'influence des carbones α et β sera forte à très forte sur le déplacement chimique du carbone C1
- l'influence des carbones γ et δ sera moyenne à faible sur le déplacement chimique du carbone C1. Cependant il faut prêter une attention particulière aux cas des cycles et des composés aromatiques.
- l'influence des carbones au delà de δ sera nulle sur le déplacement chimique du carbone C1.

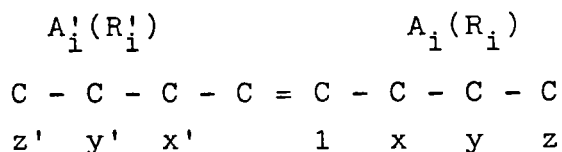
Dans ce domaine, les recherches sur les alcènes (substitués ou non) sont particulièrement importantes. En effet les carbones sp^2 sont souvent rencontrés en chimie organique et il est d'un grand intérêt de pouvoir estimer précisément leurs déplacements chimiques.

Dès 1971, ROBERTS et al. (44) ont indiqué une méthode permettant de prévoir les déplacements chimiques des carbones éthyléniques des alcènes en fonction de leurs environnements. Cette méthode a été ensuite améliorée par différents auteurs (45-47). Elle utilise des incréments simples, fonction de la nature et de la position des substituants, à ajouter à une valeur de base de 123,3 (δ C éthylène).

Cependant des termes correctifs améliorent la précision tout en compliquant les calculs. Les travaux publiés dans ce domaine peuvent être résumés par les valeurs des incréments mentionnées dans le tableau II.1. Nous appellerons cette méthode, méthode R.A. (méthode de ROBERTS améliorée).

Cette méthode donne généralement de bons résultats lorsqu'il n'y a pas de problème d'isomérisation Z/E. En effet la principale critique qui peut être adressée à cette méthode est qu'elle ne permet pas facilement de distinguer des isomères Z et E.

TABLEAU II.1 Paramètres pour le calcul du déplacement chimique d'un carbone éthylénique par la méthode de ROBERTS améliorée.



$$\delta_1 = 123,3 + \sum_i A_i(R_i) + \sum_{i'} A'_i(R'_i) + \text{termes correctifs}$$

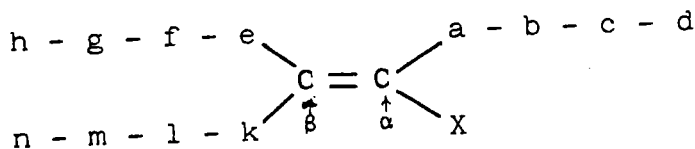
R _i	paramètres A' _i			↑	paramètres A _i			
	C	C	C		C = C	C	C	C
	z'	y'	x'		x	y	z	
C	+1,5	-1,8	-7,9		+10,6	+7,2	-1,5	
OH		-1	/		/	+6		
OR		-1	-39		+29	+2		
OAc			-27		+18			
COMe			+ 6		+15			
CHO			+13		+13			
COOH			+ 9		+ 4			
COOR			+ 7		+ 6			
CN			+15		-16			
Cl		+2	- 6		+ 3	-1		
Br		+2	- 1		- 8	0		
I			+ 7		-38			
C ₆ H ₅			-11		+12			

Termes correctifs

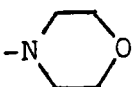
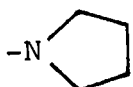
substituants xx' trans	0
substituants xx' cis	-1,1
substituants en x,x	-4,8
substituants en x',x'	+2,5
substituants en y,y	+2,3
toutes les autres interactions	0

Depuis 1980 notre laboratoire a entrepris de mettre au point une méthode fiable permettant de déterminer les déplacements chimiques des carbones éthyléniques (nommés α et β) d'alcènes substitués ou non (48).

La nomenclature que nous utiliserons dans la suite de ce texte est la suivante :



Les lettres a à n représentent des carbones porteurs d'hydrogène. La lettre X représente un substituant qui peut être du type :

X = -H	précédemment étudié (49)
-OH	ce travail
-OCH ₃	précédemment étudié (49,50)
-OCH ₂ CH ₃	ce travail
-OR (R groupe hydrocarboné)	ce travail
-OCOCH ₃	ce travail
-NH ₂	ce travail
	précédemment étudié (49,51)
	ce travail
-NR ₂ (R groupe hydrocarboné)	ce travail
-SCH ₃	précédemment étudié (49)
-SCH ₂ CH ₃	ce travail
-SR (R groupe hydrocarboné)	ce travail

II- RAISONS DU CHOIX DE LA RMN ^{13}C .

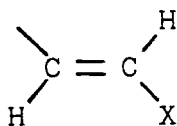
L'utilisation de la RMN ^{13}C pour l'étude des systèmes éthyléniques procède essentiellement de deux raisons :

- la possibilité de mettre au point une méthode simple, précise, permettant de déterminer les déplacements chimiques des carbones sp^2 .

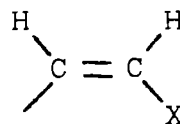
- la possibilité d'utiliser la RMN ^{13}C pour distinguer les formes isomères Z et E autour de la double liaison.

Cette seconde possibilité est particulièrement intéressante. En effet la détermination des formes isomères d'un composé éthylénique était, jusqu'à présent, souvent effectuée par RMN ^1H . Selon la structure du composé étudié on pouvait utiliser soit :

- la constante de couplage $J_{\text{H-H}}$ pour les composés possédant un hydrogène par carbone. On sait en effet qu'un couplage trans est plus élevé qu'un couplage cis.



$J_{\text{H-H}}$ entre 12 et 18 Hz

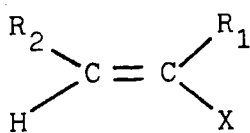


$J_{\text{H-H}}$ entre 6 et 11 Hz

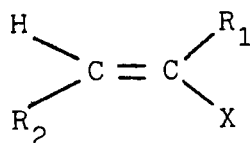
Cette méthode est fiable et peut toujours être utilisée. Elle n'est cependant applicable qu'aux composés possédant un hydrogène sur chaque carbone α et β .

- les calculs de STERNHELL et al. (52) ou de TOBEY (53) qui permettent de calculer, par addition d'incrémentes empiriques, le déplacement chimique de l'hydrogène éthylénique.

Ainsi pour



(E)



(Z)

R_1, R_2 : groupes alkyles.

les δ_H obtenus sont (24,52)

	E	Z
X = OR	4,35	4,27
NR ₂	4,16	4,27
SR	5,13	5,35
OCOR	5,07	4,84

Pour ces valeurs calculées, on constate le faible écart, en RMN ¹H, entre le déplacement chimique théorique d'une forme Z et celui d'une forme E. Ceci impose de posséder les deux isomères pour pouvoir conclure.

Mais surtout on note une erreur importante parmi nos quatre exemples. En effet le calcul indique, pour un éther d'énol, $\delta_E^H > \delta_Z^H$ or dans la réalité on constate exactement le contraire. Ce genre d'inversion se produisant également pour d'autres groupements (NH₂ par exemple), l'utilisation de ces règles pour l'attribution d'une structure Z ou E doit être déconseillée.

Ceci est la raison fondamentale de notre décision de choisir la RMN ¹³C pour l'attribution de ces formes isomères, l'autre raison étant que la méthode que nous avons développée s'applique toujours, qu'il existe ou non un hydrogène sur l'un des deux carbones sp².

III- METHODE DE CALCUL (METHODE P.S.)

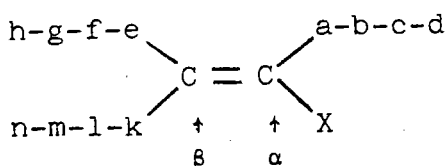
Les déplacements chimiques expérimentaux que nous avons utilisés ont été sélectionnés parmi les publications de différents laboratoires, dont le nôtre. A chaque fois nous avons choisi en priorité :

- les spectres enregistrés dans CDCl_3 comme solvant avec le TMS comme référence interne

- les travaux les plus récents.

Pour les calculs nous avons adopté les règles générales suivantes :

III.1 Mise en équation



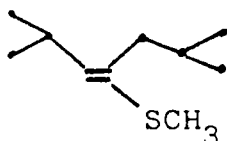
- Chaque carbone sp^3 apporte un incrément i (de a à n).

- Le substituant X permet de distinguer les carbones sp^2 α et β et apporte l'incrément de base x .

- Un cycle à 5 chaînons ou à 6 chaînons apporte un incrément z ou y respectivement.

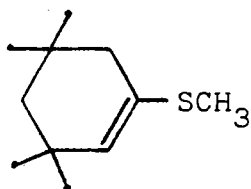
- La même équation est utilisée pour les C_α et C_β , les valeurs des incréments étant différentes.

Exemples :



$$\delta C_\alpha = x + a + b + 2c + e + 2f$$

$$\delta C_\beta = x + a + b + 2c + e + 2f$$



$$\delta C_{\alpha} = x + 2c + 2f + 2h + y$$

$$\delta C_{\beta} = x + 2c + 2f + 2h + y$$

(cf. remarque)

L'ensemble des équations obtenues à partir de tous les composés appartenant à la même série (même groupe X) permet de déterminer $x, y, z, a, b, c, d, e, f, g, h, k, l, m$ et n dans le meilleur des cas. Souvent les données expérimentales disponibles ne permettent d'obtenir que les valeurs d'un nombre restreint de paramètres. La méthode statistique utilisée est une régression linéaire multiple selon le critère des moindres carrés.

Remarque

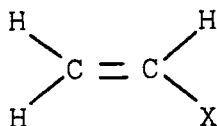
Nous avons légèrement modifié la méthode par rapport à sa version initiale (49-51). Désormais les paramètres z ou y représentent l'ensemble des carbones du cycle, les substituants situés sur ce cycle étant compté normalement en plus. Ceci ne modifie ni les valeurs, ni les déviations standards des incréments autres que z et y (54), mais apporte deux avantages :

- la mise en équation est simplifiée

- les paramètres sont maintenant indépendants. Ceci est important puisque désormais l'influence d'un cycle est connue avec une précision accrue et que le nombre d'équations utilisées pour calculer les différents paramètres correspond à la réalité. Il était précédemment artificiellement augmenté pour les paramètres a, b, c, d, e, f, g, h dans des proportions pouvant dépasser 100%. Ceci permet de mieux comprendre les déviations standards élevées sur certains paramètres qui étaient déterminés en fait à partir de peu de données expérimentales (voir par exemple les tableaux II.5 et II.11).

III.2 Rôle de la base (incrément x).

La base ou incrément x correspond théoriquement au composé le plus simple de chaque série.



Des valeurs expérimentales étaient connues dans plusieurs cas, mais pas dans tous. Le tableau II.2 résume les données expérimentales connues.

Il était alors envisageable de donner à x cette valeur expérimentale. Ceci présentait le grave inconvénient de ne déterminer x qu'à partir d'une seule valeur. Statistiquement on conférait au terme non substitué de la série un poids infini. Ceci entraînait certes une erreur nulle pour ce composé (qui de toute façon était connu) mais en contre partie diminuait forcément la précision des résultats pour les autres composés (ce que nous avons vérifié).

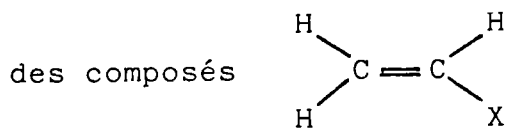
Nous avons donc considéré, lorsque cela était possible, x comme un paramètre parmi les autres (son rôle est cependant différent puisqu'il constitue le terme constant de la régression). La valeur de x obtenue ne doit pas être, bien entendu, très différente de la valeur expérimentale.

III.3 Composés exclus du calcul.

Tous les composés décrits, pour lesquels nous disposions des déplacements chimiques expérimentaux ont été introduits dans les équations.

Pour toutes les séries nous avons fait une seule exception : les produits comportant un ou plusieurs groupes t.butyle. En effet nous pensions que ce groupement pouvait fausser les calculs à cause de son encombrement stérique. Nous avons constaté toutefois que nos calculs donnent également de bons résultats avec les produits qui comportent ce groupement.

TABLEAU II.2 Déplacements chimiques des carbones éthyléniques



X	δC_{α}	δC_{β}	référence
H	123,0	123,0	(49)
OH	146,7	90,0	(55)
OCH ₃	153,2	84,1	(49)
OCH ₂ CH ₃	152,4	85,2	(37)
OCOCH ₃	141,2	96,6	(56)
NH ₂	139,2	84,3	(60)
SCH ₃	133,4	107,7	(49)
SCH ₂ CH ₃	132,7	109,7	(37)

IV- RESULTATS.

Dans les tableaux qui suivent nous avons porté

$\delta_{C_\alpha}^{exp}$: déplacement chimique du carbone α déterminé expérimentalement

$\delta_{C_\beta}^{exp}$: déplacement chimique du carbone β déterminé expérimentalement

$\delta_{C_\alpha}^{cal}$: déplacement chimique du carbone α déterminé par le calcul

$\delta_{C_\beta}^{cal}$: déplacement chimique du carbone β déterminé par le calcul

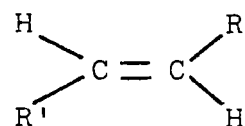
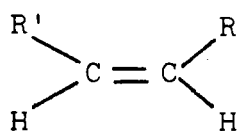
$$\Delta C_\alpha = \delta_{C_\alpha}^{exp} - \delta_{C_\alpha}^{cal}$$

$$\Delta C_\beta = \delta_{C_\beta}^{exp} - \delta_{C_\beta}^{cal}$$

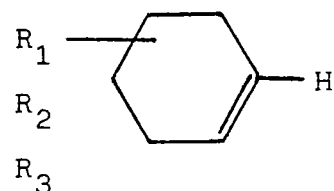
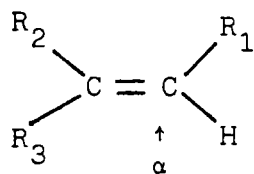
Les résultats sont discutés série par série sauf pour ce qui concerne les problèmes d'isomérisie Z/E qui seront traités dans un paragraphe particulier.

IV.1 Cas des alcènes.

Le mode de calcul de ROBERTS et al. (44) s'applique bien à des alcènes du type



mais il est difficile de l'appliquer à des isomères Z/E triplement substitués par des groupes R_1 , R_2 , R_3 ou à des cycles.



Ces calculs ont déjà été publiés (49). Les résultats obtenus sont donnés à titre comparatif dans le tableau II.3. Ces valeurs ont été mises en conformité avec la modification apportée à y et z.

TABLEAU II.3 Incréments pour les alcènes.

incrément	$N^{(i)}$	carbone α	carbone β
x		121,78	126,75
a	74	9,61	-8,24
b	54	6,57	-1,48
c	37	-0,69	-0,06
d	21	0,19	-0,20
e	58	-6,33	6,82
f	45	-1,02	5,57
g	30	0,25	-0,72
h	15	0,03	-0,02
k	74	-5,32	6,90
l	49	-1,84	5,76
m	28	1,14	-0,84
n	11	-0,71	1,26
$y^{(ii)}$	23	-5,00	0,04
$z^{(ii,iii)}$		(8,82)	(3,85)
coefficient corrélation		0,995	0,988

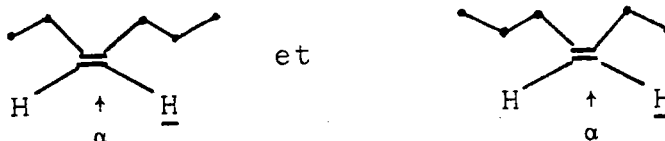
(i) nombre d'équations réellement utilisées

(ii) valeurs correspondant à la nouvelle définition des incréments y et z (54)

(iii) valeurs estimées (49).

Le nombre d'équations utilisées a été recalculé pour chaque incrément (57,58).

Les valeurs des paramètres résultent de 118 équations issues de 83 alcènes, un composé pouvant fournir deux équations; par exemple



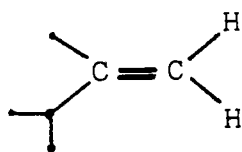
On constate les différences suivantes entre la valeur calculée et la valeur expérimentale :

	C_{α}	C_{β}
entre 0 et 1 ppm	95 résultats	71 résultats
1 et 2 ppm	21 "	24 "
2 et 3 ppm	1 "	20 "
3 et 4 ppm	1 "	1 "
au delà de 4 ppm	0 "	2 "

Remarques :

- Pour un carbone sp^2 substitué par deux hydrogènes, $>C=CH_2$, le système P.S. s'applique facilement à condition de prendre la moyenne des deux résultats possibles.

exemple :



$$\delta_{C_{\alpha}}^{exp} = 107,88$$

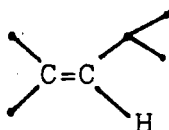
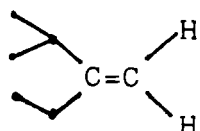
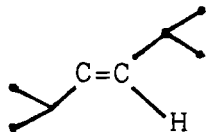
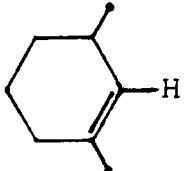
Les deux résultats possibles sont :

$$\delta_{C_{\alpha}}^{cal} = 121,78 + e + k + 2l = 106,45$$

$$\delta_{C_{\alpha}}^{cal} = 121,78 + e + 2f + k = 108,09$$

moyenne = 107,27

TABLEAU II.4 Comparaison des méthodes R.A et P.S pour les alcènes.

composé		δC_{α}	$\Delta\delta$	δC_{β}	$\Delta\delta$
	exp	133,0		128,9	
	R.A	137,3	-4,3	128,2	+0,7
	P.S	132,9	+0,1	129,3	-0,4
	exp	105,4		157,6	
	R.A	104,6	+0,8	163,6	-6,0
	P.S	105,8	-0,4	157,5	+0,1
	exp	134,9		134,9	
	R.A	139,1	-4,2	139,1	-4,2
	P.S	135,5	-0,6	134,0	+0,9
	exp	128,0		132,5	
	R.A	(i)	(i)	(1)	(i)
	P.S	128,0	0	132,2	+0,3

(i) méthode non prévue pour les cycles.

La méthode R.A. donne

$$\delta_{C_\alpha}^{cal} = 123,3 + 2x' + 2y' + \text{correction } x'x' = 106,4$$

- Les calculs sont plus précis pour un carbone du type α . Ainsi lorsque cela est possible, composés du type $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{H}$, il faut utiliser de préférence les incréments du type α pour les deux carbones.

Comparaison des méthodes R.A. et P.S.

Un exemple a déjà été donné précédemment. Nous voudrions donner quelques valeurs afin de comparer cette méthode à celle de ROBERTS et al. (44) qui était jusqu'ici largement adoptée. Dans tous les cas la méthode P.S. s'avère supérieure à la méthode R.A.. Les exemples indiqués dans le tableau II.4 sont des exemples moyens et non des cas extrêmes particulièrement favorables à notre méthode.

IV.2 Cas des éthers d'énol (X = OCH₃)

Ces calculs ont déjà été publiés (49), cependant nous avons repris les données originales (58) afin de déterminer les déviations standards des paramètres ainsi que l'erreur standard d'estimation.

Le tableau II.5 résume les résultats obtenus à partir de 28 données expérimentales pour δC_α et 31 pour δC_β .

On constate que certains paramètres, intervenant réellement dans peu d'équations, sont mal connus (ainsi d,g,h,m + n). Malgré ces réserves, les résultats obtenus sont très satisfaisants. Les différences constatées entre valeur calculée et valeur expérimentale sont :

	C_α	C_β
entre 0 et 1 ppm	21 résultats	15 résultats
1 et 2 ppm	7 "	9 "
2 et 3 ppm	0 "	1 "
3 et 4 ppm	0 "	4 "
4 et 4,5 ppm	0 "	2 "

TABLEAU II.5 Incrémentations pour les éthers d'énols (X = OCH₃)

incrémentations	N _α ⁽ⁱ⁾	pour C _α	σ ⁽ⁱⁱ⁾	N _β	pour C _β	σ ⁽ⁱⁱ⁾
x		154,16	0,98		83,02	2,33
a	14	7,29	0,90	17	-2,1	2,01
b	13	3,60	0,40	14	-0,14	0,83
c	7	0,62	0,45	7	0,74	0,91
d	2	2,12	1,06	2	-0,29	2,49
e	10	-6,18	0,75	10	8,67	1,80
f	8	-2,57	0,50	8	7,76	1,13
g	3	-2,04	0,90	3	2,09	2,09
h	2	3,79	1,32	2	-2,89	2,70
k	9	-7,50	0,74	12	20,88	1,65
l	5	-3,20	0,77	7	7,88	1,14
m+n ⁽ⁱⁱⁱ⁾	1	2,14	1,50	1	-5,18	3,33
z	3	7,09	1,18	3	8,45	2,84
y	6	1,46	0,96	6	8,54	2,33
coefficient de corrélacion		0,993			0,985	
σ _δ ⁽ⁱⁱ⁾		1,08			2,66	
écart moyen		0,55			1,54	

(i) : N_α, N_β nombres d'équations utilisées

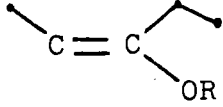
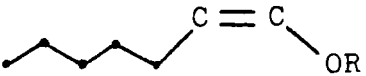
(ii) : σ = déviation standard des incréments calculés

σ_δ = erreur standard d'estimation des déplacements chimiques (en ppm)

(iii) : seule la somme m + n peut être calculée

L'erreur standard d'estimation est nettement plus faible pour δC_α , mais il faut noter que la plage couverte par δC_α est de 28,5ppm alors qu'elle est de 45,3 ppm pour δC_β .

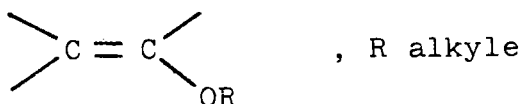
Comparaison avec la méthode de ROBERTS et al. (44)

	δC_α	$\Delta\delta$	δC_β	$\Delta\delta$
	exp 159,1		89,2	
	R.A 161,1	-2,0	86,6	+2,6
	P.S 158,9	+0,2	89,45	-0,25
	exp 145,6		106,6	
	R.A 142,6	+3	102,1	+4,5
	P.S 145,6	0	106,6	0

On constate la meilleure estimation obtenue avec le système P.S. Par ailleurs il est le seul utilisable pour les composés cycliques.

IV.3 Cas des éthers d'énol (X = OCH₂CH₃)

Ce cas sera traité en annexe II.1 dans le cadre plus général des composés



Cependant comme nous disposons des valeurs expérimentales pour 14 composés, toutes provenant de notre laboratoire (49,50), nous avons pu directement calculer quelques incréments. Le tableau II.6 résume les données expérimentales utilisées ainsi que les valeurs calculées. Le tableau II.7 indique les incréments et les grandeurs statistiques associées.

Les résultats semblent bons. Cependant il faut noter que 14 données servent à calculer 11 paramètres. Ceci est insuffisant et ce constate dans le tableau II.6. De façon générale en effet, lorsque $\Delta C_\alpha = \Delta C_\beta = 0$ ceci signifie simplement qu'un paramètre est ajusté pour faire coïncider valeur expérimentale et valeur calculée. Ceci se produit quand on ne dispose que du nombre minimum de données expérimentales nécessaires pour

TABLEAU II.6 Déplacements chimiques expérimentaux et calculés pour les éthers d'énol (X = OCH₂CH₃)

composés	$\delta_{C_\alpha}^{exp}$	$\delta_{C_\alpha}^{cal}$	ΔC_α	$\delta_{C_\beta}^{exp}$	$\delta_{C_\beta}^{cal}$	ΔC_β
	152,4	152,4	0,00	85,2	85,2	0,00
	160,0	159,98	0,02	81,1	80,93	0,17
	169,0	168,79	0,21	78,0	79,09	-1,09
	158,4	158,4	0,00	89,7	89,7	0,00
	156,6	156,83	-0,23	103,6	102,68	0,92
	153,7	153,7	0,00	106,6	106,6	0,00
	151,2	151,2	0,00	120,7	120,7	0,00
	154,9	154,68	0,22	93,6	93,35	0,25
	147,1	147,13	-0,03	114,5	116,01	-1,51
	154,6	154,6	0,00	92,9	92,9	0,00
	158,6	159,07	-0,47	93,1	92,44	0,66
	151,8	151,54	0,26	115,7	115,11	0,59
	154,8	154,8	0,00	100,5	100,5	0,00
	154,6	154,6	0,00	92,7	92,7	0,00

TABLEAU II.7 Incréments pour les éthers d'énol (X = OCH₂CH₃)

incrément	N ⁽ⁱ⁾	pour C _α	σ ⁽ⁱⁱ⁾	pour C _β	σ
x		152,40	0,39	85,20	1,32
a	6	7,58	0,51	-4,27	1,74
b	7	4,40	0,22	-0,92	0,76
c	3	-2,48	0,55	1,30	1,86
d+g ⁽ⁱⁱⁱ⁾	1	-0,07	0,47	-0,45	1,61
e	2	-5,98	0,46	9,69	1,56
f	2	0,13	0,47	7,15	1,61
h	1	2,41	0,82	-1,95	2,78
k	4	-7,54	0,30	22,67	1,02
l	1	-0,34	0,57	7,71	1,95
y	7	2,27	0,47	8,15	1,61
coefficient de corrélacion		0,999		0,999	
erreur standard		0,39		1,32	
écart moyen		0,11		0,37	
plage des δ		21,9		42,7	

(i) N : nombre d'équations utilisées

(ii) déviation standard des incréments calculés

(iii) seule la somme d+g peut être calculée

calculer certains paramètres. Une approche plus générale sera utilisée dans l'annexe II.1

IV.4 Cas des éthers d'énol (X = OR, R hydrocarboné)

Nous disposions à chaque fois de trop peu de composés (pour R donné) pour pouvoir utiliser cette méthode. Ces cas particuliers seront traités dans l'annexe II.1 de ce chapitre.

IV.5 Cas des énols

Il y a évidemment très peu de composés de ce type dont les déplacements chimiques en RMN ^{13}C aient été publiés. Les molécules plus complexes du type de celles publiées par KIRSCH et al. (59) ne pouvant pas rentrer, à ce stade de nos travaux, dans le cadre de nos équations.

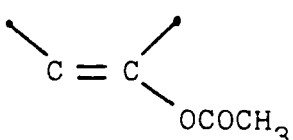
Nous avons utilisé les travaux de RIPOLL (55) pour calculer quelques incréments des énols. Le tableau II.8 résume les résultats obtenus.

IV.6 Cas des acétates d'énol (X = OCOCH₃)

Pour ces produits nous disposions de déplacements chimiques de 12 composés issus de la publication citée (56). Ceci nous a permis de déterminer certains paramètres.

Les tableaux II.9 et II.10 donnent les valeurs expérimentales utilisées et les incréments calculés.

Comparaison des méthodes R.A et P.S.

		δC_{α}	$\Delta\delta$	δC_{β}	$\Delta\delta$
	exp	145,7		110,8	
	R.A	142,9	+2,8	97,9	+12,9
	P.S.	145,9	-0,2	110,1	+ 0,7

A ce stade nous ne souhaitons pas multiplier les exemples. On constate une nouvelle fois la meilleure fiabilité de la méthode P.S. .

TABLEAU II.8 Enols

A) Déplacements chimiques expérimentaux et calculés

composés	$\delta_{C_\alpha}^{exp}$	$\delta_{C_\alpha}^{cal}$	ΔC_α	$\delta_{C_\beta}^{exp}$	$\delta_{C_\beta}^{cal}$	ΔC_β
	146,7	147,70	-1,00	90,0	90,55	-0,55
	140,4	139,40	1,00	98,8	98,26	0,54
	143,7	142,71	0,99	103,2	102,66	0,54
	133,4	134,4	-1,00	109,8	110,34	-0,54

B) Incréments

incréments	N	pour C_α	σ	pour C_β	σ
x		147,7	1,73	90,55	0,95
e	2	-5,00	2,00	12,10	1,10
k	2	-8,30	2,00	7,70	1,10
coefficient de corrélation		0,979		0,997	
erreur standard d'estimation		2,0		1,1	
écart moyen		1,0		0,55	

N : nombre d'équations utilisées

 σ : déviation standard

TABEAU II.9 Déplacements chimiques expérimentaux et calculés pour les acétates d'énol (X = OCOCH₃)

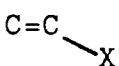
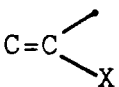
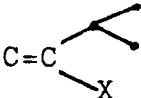
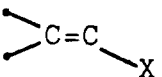
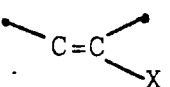
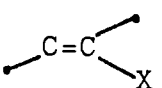
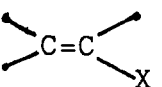
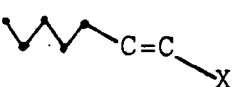
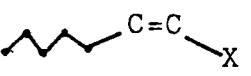
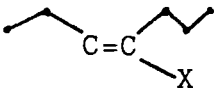
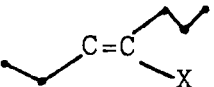
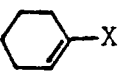
composés	$\delta_{C_\alpha}^{exp}$	$\delta_{C_\alpha}^{cal}$	ΔC_α	$\delta_{C_\beta}^{exp}$	$\delta_{C_\beta}^{cal}$	ΔC_β
	141,2	141,95	-0,75	96,6	97,62	-1,02
	152,8	151,88	0,92	101,2	100,88	0,32
	160,9	160,9	0,00	98,6	98,6	0,00
	130,2	129,46	0,74	116,3	115,28	1,02
	145,7	145,87	-0,17	110,8	110,10	0,70
	145,2	145,37	-0,17	110,0	109,3	0,70
	138,8	139,37	-0,57	116,8	118,52	-1,72
	135,5	135,5	0,00	113,5	113,5	0,00
	134,0	134,0	0,00	112,8	112,8	0,00
	147,9	147,9	0,00	119,0	119,0	0,00
	147,5	147,5	0,00	117,2	117,2	0,00
	148,4	148,4	0,00	113,0	113,0	0,00

TABLEAU II.10 Incrémentes pour les acétates (X = OCOCH₃)

incrémentes	N ⁽ⁱ⁾	pour C _α	σ ⁽ⁱⁱ⁾	pour C _β	σ
x		141,95	0,94	97,62	1,52
a	7	9,92	0,94	3,25	1,52
b	3	4,51	0,67	-1,14	1,07
c	2	-2,04	1,85	3,39	2,98
e	5	-6,00	0,94	9,22	1,52
f+g+h (iii)	2	-0,45	1,54	6,65	2,48
k	5	-6,50	0,94	8,42	1,52
l	2	-0,35	2,18	5,65	3,51
m+n (iii)	1	-1,10	2,18	1,10	3,51
y	1	6,45	1,44	15,38	2,32
coefficient de corrélacion		0,999		0,995	
erreur standard		1,09		1,76	
écart moyen		0,28		0,46	
plage des δ		30,7		22,4	

(i) nombre d'équations utilisées

(ii) déviation standard des incréments

(iii) seule la somme peut être calculée.

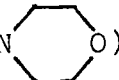
TABLEAU II.11 Incréments pour les énamines avec la morpholine

incrément	$N^{(i)}$	pour C_α	$\sigma^{(ii)}$	pour C_β	σ
x		147,15	0,65	84,12	1,35
a	7	4,41	0,66	0,06	1,37
b	9	4,41	0,45	1,17	0,93
c	6	-0,36	0,50	2,05	1,03
d	2	0,29	0,81	1,57	1,68
e	9	-5,96	0,62	13,40	1,28
f	6	-1,69	0,56	6,36	1,16
g	2	-1,35	0,85	-2,12	1,77
h	2	-0,93	1,02	-2,16	2,11
k	7	-6,31	0,45	23,64	0,94
l (iii)	1	-0,10	0,58	5,38	1,21
y	9	-0,65	0,72	15,58	1,48
z	3	5,02	0,81	13,00	1,69
coefficient de corrélation		0,995		0,966	
erreur standard d'estimation		0,76		1,58	
écart moyen		0,38		0,71	
plage des δ		20,9		48,4	

(i) nombre d'équations utilisées

(ii) déviation standard des incréments

(iii) cette valeur n'avait pas encore été calculée

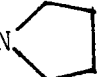
IV.7 Cas des énamines (X = )

Ces calculs avaient déjà été publiés (49) cependant nous avons repris les données originales (58) afin de déterminer les déviations standards des paramètres ainsi que l'erreur standard d'estimation. Le tableau II.11 résume les résultats obtenus à partir de 23 composés.

On constate à nouveau que quelques paramètres sont connus avec une forte imprécision, ce qui n'empêche pas la méthode d'être précise (du moins pour les composés étudiés). Ainsi les différences constatées entre valeur calculée et valeur expérimentale sont :

	C_{α}	C_{β}
entre 0 et 1 ppm	23 résultats	15 résultats
1 et 2 ppm	0 "	2 "
2 et 3 ppm	0 "	2 "

La méthode de ROBERTS et al. (44) ne s'appliquant pas à ces composés, aucune comparaison n'est possible.

IV.8 Cas des énamines (X = )

Nous disposons des valeurs expérimentales pour 10 composés (38,40,42) et nous avons pu calculer quelques incréments. Les tableaux II.12 et II.13 résument les données utilisées et les incréments calculés.

On constate que pour C_{α} les incréments calculés sont proches de ceux obtenus pour la morpholine (cf. tableau II.11), seule la valeur de la base x est à modifier. Les mêmes incréments peuvent être utilisés pour les énamines avec la morpholine et la pyrrolidine.

Nous avons essayé de traiter ensemble les 23 énamines avec la morpholine et les 10 énamines avec la pyrrolidine en utilisant les mêmes incréments mais deux bases différentes x_1 et x_2 (pour respectivement les composés avec la morpholine et la pyrrolidine).

TABLEAU II.12 Déplacements chimiques expérimentaux et calculés pour les énamines avec la pyrrolidine.

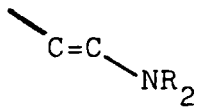
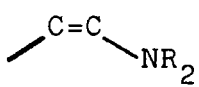
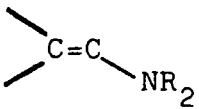
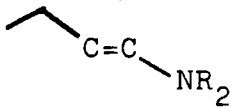
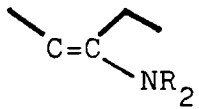
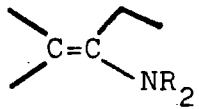
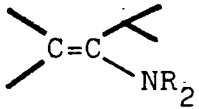
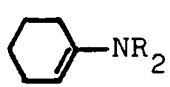
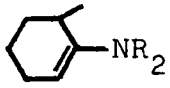
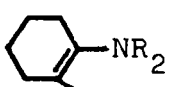
composés	$\delta_{C_\alpha}^{exp}$	$\delta_{C_\alpha}^{cal}$	ΔC_α	$\delta_{C_\beta}^{exp}$	$\delta_{C_\beta}^{cal}$	ΔC_β
	136,6	138,24	-1,64	92,3	90,50	1,80
	137,6	137,6	0,00	97,1	97,1	0,00
	135,0	133,36	1,64	114,8	116,59	-1,79
	135,2	135,2	0,00	100,6	100,6	0,00
	147,4	146,21	1,19	90,5	91,77	-1,27
	140,8	141,31	-0,51	117,5	117,87	-0,37
	144,6	145,28	-0,68	123,5	121,85	1,65
	142,6	142,83	-0,23	93,8	92,68	1,12
	147,5	146,82	0,68	95,0	96,64	-1,64
	137,5	137,94	-0,44	119,3	118,78	0,52

TABLEAU II.13 Incrémentes pour les énamines avec la pyrrolidine

incrémentes	$N^{(i)}$	pour C_α	$\sigma^{(ii)}$	pour C_β	σ
x		142,49	2,07	71,00	2,80
a	3	3,98	2,46	-2,70	3,33
b	4	3,97	1,44	3,97	1,95
e	6	-4,24	2,13	19,50	2,88
f	1	-3,04	2,13	10,10	2,88
k	5	-4,89	1,23	26,10	1,66
y	3	0,35	2,14	21,68	2,90
coefficient de corrélacion		0,980		0,995	
erreur standard d'estimation		1,66		2,25	
écart moyen		0,71		1,02	
plage des δ		12,5		33,0	

(i) nombre d'équations utilisées

(ii) déviation standard des incréments.

Les résultats obtenus furent satisfaisants, surtout pour C_α . Dans ce cas les écarts moyens sont :

	C_α	C_β
énamines avec la morpholine	0,42	0,90
énamines avec la pyrrolidine	0,73	1,53

Le cas de ces énamines sera repris dans l'annexe II.2 de ce chapitre.

IV.9 Cas des énamines ($X = NH_2$)

Pour ces énamines le problème est le même que celui mentionné pour les énols; les valeurs expérimentales sont rares. Nous avons utilisé le travail de thèse de LEBRUN (60) pour déterminer plusieurs incréments. Le tableau II.14 résume les résultats obtenus.

IV.10 Cas des énamines ($X = NR_2$, R hydrocarboné)

Ces cas seront traités dans l'annexe II.2 de ce chapitre.

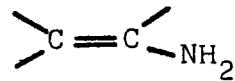
IV.11 Cas des vinylsulfures ($X = SCH_3$)

Ces calculs avaient déjà été publiés (49). Cependant nous avons repris les données originales (58) pour déterminer les grandeurs statistiques associées aux incréments.

Le tableau II.15 résume les résultats obtenus à partir de 29 composés. Avec la modification apportée à cette méthode, on constate que certains paramètres sont déterminés à partir de peu de données, ce qui n'était pas manifeste auparavant. Ceci explique leurs incertitudes très élevées. La précision sur les incréments de cycle y et z est notablement améliorée.

Comme toujours les estimations obtenues sont très bonnes. Les différences constatées entre valeur calculée et valeur expérimentale sont :

TABLEAU II.14 Enamines

A) Déplacements chimiques expérimentaux et calculés

composés	$\delta_{C_\alpha}^{\text{exp}}$	$\delta_{C_\alpha}^{\text{cal}}$	ΔC_α	$\delta_{C_\beta}^{\text{exp}}$	$\delta_{C_\beta}^{\text{cal}}$	ΔC_β
$\text{C}=\text{C}\text{NH}_2$	139,2	139,20	0,00	84,3	85,48	-1,18
$\diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{NH}_2$	130,5	130,50	0,00	96,3	95,12	1,18
$\diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \text{NH}_2$	131,7	132,60	-0,90	99,3	97,59	1,71
$\diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{NH}_2$	124,8	123,91	0,89	105,5	107,21	-1,71
$\text{C}=\text{C} \diagup \text{NH}_2$	147,3	146,41	0,89	82,9	83,43	-0,53
$\diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{NH}_2$	136,8	137,70	-0,90	93,6	93,07	0,53

B) Incréments

incréments	N	pour C_α	σ	pour C_β	σ
x		139,20	1,04	85,48	1,76
a	2	7,20	1,27	-2,05	2,15
e	2	-6,60	1,27	12,10	2,15
k	3	-8,70	1,04	9,63	1,76
coefficient de corrélation		0,995		0,988	
erreur standard d'estimation		1,27		2,15	
écart moyen		0,6		1,14	

N : nombre d'équations utilisées

 σ : déviation standard des incréments

TABLEAU II.15 Incréments pour les vinylsulfures (X = SCH₃)

incrément	N ⁽ⁱ⁾	pour C _α	σ ⁽ⁱⁱ⁾	pour C _β	σ
x		133,40	1,46	107,7	2,17
a	11	6,64	1,83	-1,41	2,71
b	12	6,30	0,68	1,34	1,01
c	12	-0,98	0,75	0,11	1,12
d	2	0,18	1,38	0,61	2,05
e	6	-8,30	1,06	10,11	1,58
f	8	-1,13	0,67	6,35	1,00
g	2	-0,57	1,44	-0,25	2,15
h	6	0,00	0,75	-0,76	1,12
k	11	-8,19	0,91	16,42	1,35
l	5	-1,58	0,79	6,40	1,17
z	4	4,98	1,73	12,64	2,57
y	13	1,37	1,60	9,33	2,39
coefficient de corrélacion		0,978		0,984	
erreur standard d'estimation		1,46		2,17	
écart moyen		0,78		1,28	
plage des δ		24,1		38,5	

(i) nombre d'équations utilisées

(ii) déviation standard des incréments

	C_α	C_β
entre 0 et 1 ppm	23 résultats	13 résultats
1 et 2 ppm	4 "	13 "
2 et 3 ppm	1 "	1 "
3 et 3,4 ppm	1 "	2 "

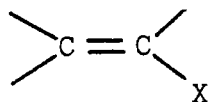
IV.12 Cas des vinylsulfures (X = SR, R hydrocarboné)

Ces cas seront traités dans l'annexe II.1 de ce chapitre.

V- APPLICATION A LA DETERMINATION DE LA STEREOISOMERIE Z/E.

Comme nous le signalions au début de ce chapitre, la RMN ^1H ne permet pas l'attribution d'une structure Z ou E à un alcène substitué, en particulier pour X = OCH_3 .

Des règles générales en RMN ^{13}C ont été énoncées pour l'attribution des structures Z ou E, applicables aux composés



où X = OMe, OEt, SMe, SEt, morpholine (49)

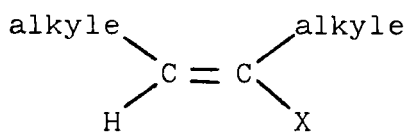
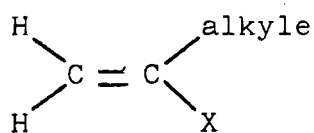
A partir des valeurs expérimentales publiées pour ces composés (58), nous avons essayé de réaliser une synthèse des résultats afin d'obtenir une méthode simple, générale, de prévision des structures Z/E pour X = OR, SR et NR_2 .

Les cas particuliers pour X = OH, OCOCH_3 et NH_2 seront discutés ensuite.

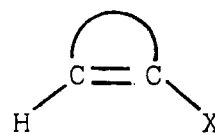
Dans ce qui suit nous distinguerons toujours

- les formes "type E" : ce sont les isomères E véritables ainsi que les composés ayant un H en cis du groupe X

"type E"



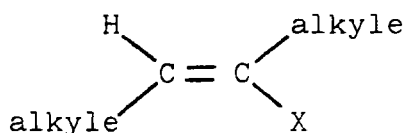
E



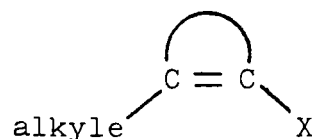
E

- les formes "type Z" : ce sont les isomères Z véritables ainsi que les composés cycliques ayant un groupe alkyle en cis du groupement X.

"type Z"



Z



E (pseudo Z)

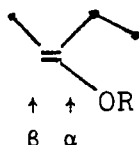
Les notations utilisées sont :

$$\Delta\delta_{\alpha} = \delta C_{\alpha} \text{ composé} - \delta C_{\alpha} \text{ alcène correspondant}$$

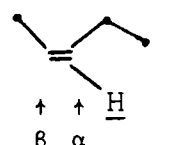
$$\Delta\delta_{\beta} = \delta C_{\beta} \text{ composé} - \delta C_{\beta} \text{ alcène correspondant}$$

exemple

Au composé



correspond l'alcène



Les données utilisées proviennent des références citées pour chaque série. Les déplacements chimiques des alcènes sont issus de la référence (58). Toutes ces données ne seront pas reproduites ici, seules les valeurs statistiques significatives seront indiquées dans un tableau de synthèse (tableau II.16).

V.1 Carbone α et $\Delta\delta_\alpha$

Le carbone α d'un produit auquel nous avons assigné une structure E a un déplacement chimique toujours supérieur (voir remarque) à celui du composé Z correspondant. Cette différence est faible mais constante et permet uniquement une confirmation.

De même la valeur moyenne du $\Delta\delta_\alpha$ pour les composés du "type E" et ceux du "type Z" n'a que peu de signification. Dans les séries étudiées, les domaines de variation du $\Delta\delta_\alpha$ des composés du type E et des composés du type Z se recoupent de telle façon que, pris isolément pour un composé, le $\Delta\delta_\alpha$ n'est pas un critère significatif (cf. tableau II.16).

On peut donc conclure que le déplacement chimique en RMN ^{13}C du carbone α , s'il permet de confirmer une hypothèse (on a toujours $\delta_{\text{C}\alpha}^{\text{E}} > \delta_{\text{C}\alpha}^{\text{Z}}$, sauf remarque), ne permet pas d'attribuer une structure Z ou E à un composé si on ne dispose que d'un seul isomère.

Remarque.

Nous n'avons constaté que deux exceptions à cette règle : les énamines cétoniques avec la pipéridine et les énamines aldéhydiques avec la pyrrolidine. Cependant le faible nombre de mesures concernées (2 isomères seulement chaque fois) est insuffisant et ne permet pas de conclure.

V.2 Carbones β et $\Delta\delta_\beta$

Les résultats sont beaucoup plus significatifs. Il existe une différence importante entre le déplacement chimique du carbone β de la forme Z et celui de la forme E. ($\delta_{\text{C}\beta}(\text{Z}) > \delta_{\text{C}\beta}(\text{E})$). De plus cette différence est retrouvée au niveau de la valeur $\Delta\delta_\beta$.

Pour les structures du type E, $\Delta\delta_\beta$ a une valeur moyenne (tableau II.16) toujours largement supérieure, en valeur absolue, à celui de la forme Z correspondante. De plus les différences entre les valeurs observées pour un composé E et un composé Z ou pseudo Z sont telles qu'elles peuvent permettre d'attribuer la bonne struc-

TABLEAU II.16 Comparaison des $\Delta\delta_\alpha$ et $\Delta\delta_\beta$







X	type	$\Delta\delta_\alpha$ moyen				$\Delta\delta_\beta$ moyen			
		type E ^(a)	σ ^(b)	type Z	σ	type E	σ	type Z	σ
-SMe	acyclique cétonique	7,4 (7)	0,74	5,3 (7)	0,56	-8,6 (7)	1,17	2,0 (7)	2,67
-SMe	cyclique cétonique	7,2 (14)	0,58	5,3 (5)	1,36	-9,1 (14)	1,15	-0,3 (5)	0,24
-SMe	aldéhydique	10,4 (1)				-15,3 (1)			
-SEt	acyclique cétonique	5,9 (2)	0,95	3,6 (3)	0,77	-4,7 (2)	2,0	6,4 (3)	2,43
-SEt	cyclique cétonique	4,8 (3)	0,03			-6,2 (3)	3,03		
-SEt	aldéhydique	9,7 (1)				-13,3 (1)			
-N 	acyclique cétonique	18,7 (6)	1,32	15,8 (2)	1,55	-25,4 (5)	1,43	-6,4 (2)	2,65
-N 	cyclique cétonique	19,4 (11)	1,35	18,6 (3)	1,56	-27,9 (11)	3,18	-10,1 (3)	0,95
-N 	cétonique	15,5 (4)	1,67	13,8 (3)	2,20	-33,7 (4)	2,88	-11,0 (3)	4,86
-N 	aldéhydique	21,9 (2)	0,71	23,8 (2)	1,98	-40,9 (2)	1,76	-31,9 (2)	7,70
-N 	cétonique	19,5 (3)	1,68	20,2 (1)		-28,7 (3)	4,68	-11,7 (1)	

TABLEAU II.16 (suite)

X	type	$\Delta\delta_{\alpha}$ moyen				$\Delta\delta_{\beta}$ moyen			
		type E	σ	type Z	σ	type E	σ	type Z	σ
-N 	cétonique	20,7 (2)	2,54			-33,9 (2)	1,56		
-N Et ₂	cétonique	16,7 (2)	2,19			-32,7 (2)	5,80		
-OMe	cétonique acyclique	25,9 (11)	3,19	23,3 (5)	2,98	-33,4 (11)	0,76	-19,7 (7)	2,52
-OMe	cétonique cyclique	29,1 (9)	1,54	26,6 (3)	1,23	-35,1 (9)	1,94	-18,9 (3)	1,39
-OMe	aldéhydique	31,8 (3)	1,38	31,4 (3)	0,20	-38,2 (3)	0,76	-33,0 (3)	1,06
-OEt	cétonique acyclique	24,7 (5)	2,43	24,3 (2)	1,27	-32,8 (5)	0,98	-19,2 (2)	1,20
-OEt	cétonique cyclique	27,1 (6)	1,46	24,7 (2)	1,27	-34,2 (6)	2,18	-18,1 (2)	1,63
-OEt	aldéhydique	29,1 (1)				-37,3 (1)			

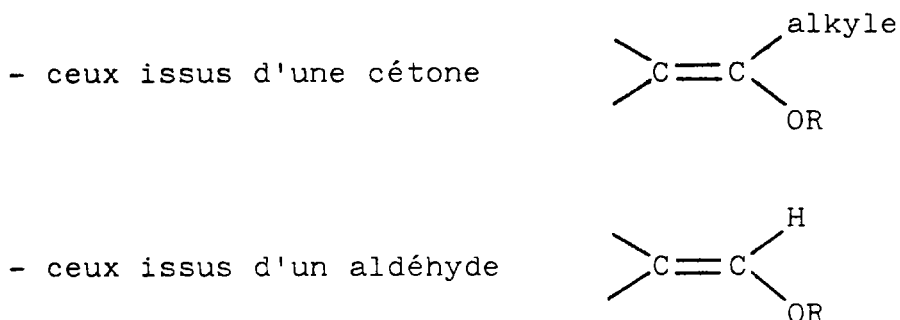
(a) le nombre entre parenthèses indique le nombre de composés de ce type étudiés

(b) écart type.

ture, même si on ne dispose que d'un seul isomère. Dans ce cas les domaines de variation ne se recoupent pas.

V.3 Remarque.

Dans le tableau II.16 nous avons distingué les produits par série en classant par exemple les composés du type $X = OR$ en deux grandes catégories :



Cette distinction a aussi été faite pour les énamines.

Les chiffres du tableau II.17 reprennent les précédents en limitant les catégories et en permettant d'attribuer une structure Z ou E à un composé même si on ne possède qu'un seul des deux isomères.

V.4 Discussion.

Les résultats précédents ne doivent pas faire croire que pour tous les systèmes du type >C=C<_X on a toujours $\delta C_\beta(Z) > \delta C_\beta(E)$.

La distinction entre les deux isomères dépend en fait de la nature du groupe X. Ceci est bien illustré par les systèmes où $X = OH$ (ou NH_2) et $X = OCOCH_3$.

a) Cas où $X = OH$ (ou NH_2)

Le même raisonnement pouvant s'appliquer à ces deux groupements, nous ne traiterons que le cas de $X = OH$. Lorsque on compare les déplacements chimiques des énols et des éthers d'énol,

TABLEAU II.17 Attribution d'une structure Z ou E avec le $\Delta\delta_{\beta}$

X	composé	$\Delta\delta_{\beta}$	$\Delta\delta_{\beta}$
	type	type E	type Z
SR	cétonique	- 8,3 (26)	2,1 (15)
SR	aldéhydique	-14,3 (2)	/
OR	cétonique	-34,0 (31)	-19,2 (14)
OR	aldéhydique	-38,0 (4)	-33,0 (3)
NR ₂	cétonique	-29,2 (27)	- 9,7 (9)
NR ₂	aldéhydique	-39,3 (4)	-27,1 (4)

Les nombres entre parenthèses indiquent le nombre de composés étudiés.

on constate une différence importante pour l'attribution des formes Z et E. Pour discuter ce problème nous avons choisi un enchaînement carboné commun à tous les composés, à savoir (tableau II.18):



On constate que :

- pour X = OH (ou NH₂)

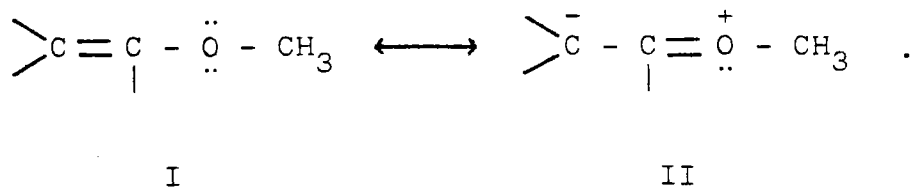
$$\underline{\delta C_{\beta}(E) > \delta C_{\beta}(Z)} \quad \text{et} \quad |\Delta \delta_{\beta}(Z)| > |\Delta \delta_{\beta}(E)| ; \quad \delta C_{\alpha}(E) > \delta C_{\alpha}(Z)$$

- pour X = OR (ou NR₂)

$$\underline{\delta C_{\beta}(Z) > \delta C_{\beta}(E)} \quad \text{et} \quad |\Delta \delta_{\beta}(E)| > |\Delta \delta_{\beta}(Z)| ; \quad \delta C_{\alpha}(E) > \delta C_{\alpha}(Z)$$

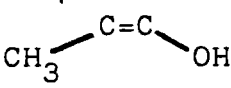
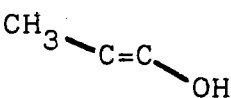
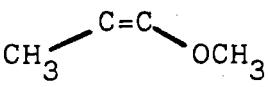
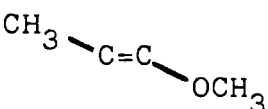
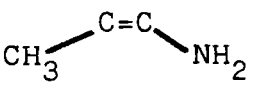
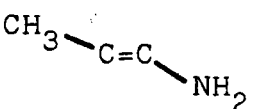
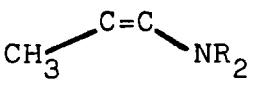
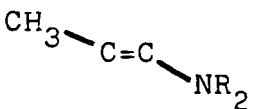
Il y a donc une différence importante au niveau du comportement du carbone β .

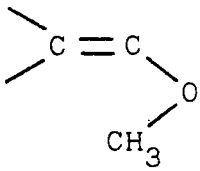
Cette différence peut s'expliquer et renseigne sur la conformation précise dans l'espace des éthers d'énol. En effet pour un système du type éther d'énol on a (par exemple)



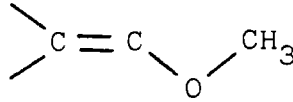
Or on connaît les trois rotamères possibles pour un produit de ce type :

TABLEAU II.18 Isomérisie Z-E pour X = OH, OCH₃, NH₂, NR₂

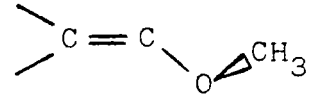
composé	type	δC_α	$\Delta\delta_\alpha$	δC_β	$\Delta\delta_\beta$
	Z	140,4	25,2	98,8	-35,6
	E	143,7	28,5	103,2	-31,2
	Z	146,4	31,2	100,2	-34,2
	E	147,5	32,3	96,0	-38,4
	Z	130,5	15,3	96,3	-38,1
	E	131,7	16,5	99,3	-35,1
	Z	140,0	24,8	107,5	-26,9
	E	141,0	25,8	95,8	-38,6



s.cis
ou syn

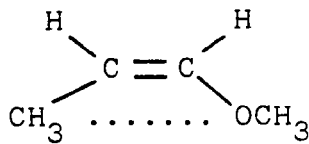


s.trans
ou anti

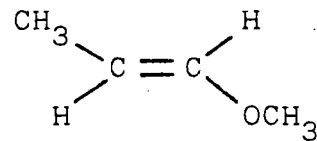


gauche

Pour le système éther d'énol, il est très probable que les pourcentages du rotamère gauche augmentent pour une forme Z par rapport à la forme E (du fait de la gêne stérique).



Z



E

Ceci signifie que la contribution de la forme moins conjuguée (gauche) augmente (pour Z) et donc que la représentation II devient moins importante. En conséquence le carbone β de la forme Z est donc moins négatif (c'est à dire plus positif) que celui correspondant de la forme E. Ceci explique que dans ce cas

$$\delta C_{\beta} (Z) > \delta C_{\beta} (E)$$

Ce phénomène ne joue pas pour les énols où l'encombrement du groupe OH est bien moindre que celui de OCH₃. Par ailleurs on sait que pour un énol (61) la forme anti est prédite comme étant la plus stable en solution d'après un calcul CNDO/2 et que la forme syn est prévue comme étant la plus stable, en phase gazeuse, par d'autres méthodes de calcul (62 - 66), mais que dans tous les cas la forme gauche est très défavorisée du fait du faible encombrement stérique des énols. Ainsi pour les énols on observe

$$\delta C_{\beta} (E) > \delta C_{\beta} (Z)$$

soit l'inverse des éthers d'énol.

En conclusion , pour les composés où X = OH ou NH₂, il est nécessaire de disposer des deux stéréoisomères Z et E pour pouvoir faire une attribution par RMN ¹³C du fait du faible écart séparant ces deux formes. Ceci ne porte pas préjudice à notre méthode, l'attribution des structures Z ou E à ces composés étant très facile.

b) cas des acétates. (X = OCOCH₃)

Les déplacements chimiques des carbonés α et β des acétates ainsi que les Δδ_α et Δδ_β figurent dans le tableau II.19. On constate qu'en moyenne nous avons

<u>Δδ_α</u>	E		Z	
		écart type		écart type
type aldéhydique	19,8 (2)	2,19	20,1 (2)	0,42
type cétonique	18,9 (5)	2,62	19,6 (3)	1,41

<u>Δδ_β</u>	E		Z	
		écart type		écart type
type aldéhydique	-26,1 (2)	0,49	-25,7 (2)	1,06
type cétonique	-13,5 (5)	0,72	-15,6 (3)	0,53

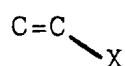
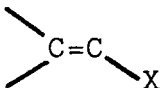
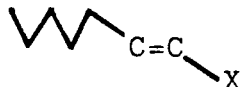
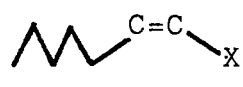
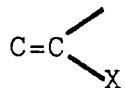
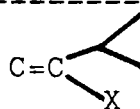
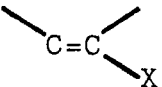
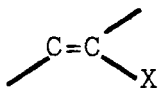
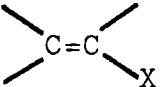
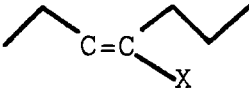
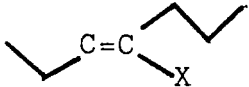
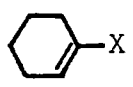
Ainsi pour les composés du type aldéhydique il est impossible d'attribuer une forme Z ou E, par RMN ¹³C, du fait des très faibles différences observées. Ceci ne prêche pas à conséquence car les couplages en RMN ¹H sont suffisants dans ces cas.

Pour les acétates du type cétonique, on peut par contre utiliser la RMN ¹³C. En effet on a toujours

$$\Delta\delta_{\beta}(Z) > \Delta\delta_{\beta}(E) \quad (\text{en valeur absolue})$$

De plus la différence est telle qu'il est possible d'attribuer une stéréoisomérisie même si on ne possède qu'un seul des deux isomères.

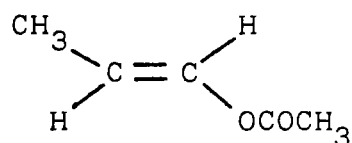
TABLEAU II.19 Isomérisie Z-E pour les acétates d'énol (X = OCOCH₃)

composé	type	δC_{α}	$\Delta \delta_{\alpha}$	δC_{β}	$\Delta \delta_{\beta}$
	E aldéhydique	141,2	18,2	96,6	-26,4
	Z aldéhydique	130,2	20,4	116,3	-24,9
	E aldéhydique	135,5	21,3	113,5	-25,7
	Z aldéhydique	134,0	19,8	112,8	-26,4
	E cétonique	152,8	18,4	101,2	-14,0
	E cétonique	160,9	14,9	98,6	-12,7
	E cétonique	145,7	21,5	110,8	-13,4
	Z cétonique	145,2	19,8	110,0	-15,4
	Z cétonique	138,8	20,9	116,8	-16,2
	E cétonique	147,9	18,7	119,0	-12,9
	Z cétonique	147,5	18,1	117,2	-15,2
	E cétonique	148,4	21,0	113,0	-14,4

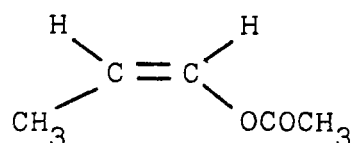
Par ailleurs pour ces produits on constate, comme pour les énols, que

$$\delta C_{\beta} (E) > \delta C_{\beta} (Z)$$

Ceci est probablement dû à un phénomène proche de celui déjà proposé. En effet le groupe $OCOCH_3$ est électroattracteur et tend donc à rendre le carbone β plus positif.



E



Z

Il est très vraisemblable que la forme Z corresponde à nouveau à un système moins plan que la forme E et que, de ce fait, les transferts électroniques soient plus difficiles pour cette forme Z que pour la forme E. Comme $OCOCH_3$ est électroattracteur, on a donc $\delta C_{\beta} (E) > \delta C_{\beta} (Z)$.

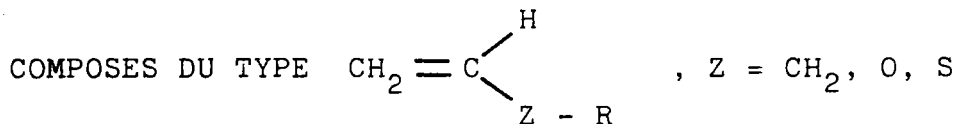
VI- CONCLUSION

La méthode que nous avons utilisée et développée dans ce chapitre permet de déterminer les déplacements chimiques des carbones vinyliques avec une grande précision. Cette méthode est simple d'emploi, fiable et facilement évolutive. En effet, dès publication de nouvelles données expérimentales, il est possible de les utiliser pour calculer de nouveaux paramètres ou affiner ceux déjà connus. Ceci permet d'obtenir une banque de données de plus en plus complète.

Un système informatisé existe déjà (58) pour, à partir de la formule développée, calculer les estimations des déplacements chimiques des carbones éthyléniques. Il est possible d'informatiser de même le calcul, encore fastidieux, des nouveaux incréments.

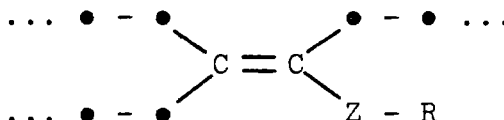
L'intérêt de cette méthode est accru puisque nous avons montré que la RMN ^{13}C est particulièrement bien adaptée à la détermination des structures de type Z ou E des composés vinyliques. Selon le cas, la connaissance (ou l'estimation) du déplacement chimique du carbone β suffit, en général, à préciser la stéréoisomérisation.

CHAPITRE II - ANNEXE I



I- INTRODUCTION.

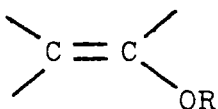
Nous avons examiné dans le chapitre II les déplacements chimiques expérimentaux et calculés des systèmes du type



avec R fixé et des substituants alkyles variables sur les carbones éthyléniques.

Il nous a semblé intéressant d'étendre nos résultats à des composés pour lesquels R est variable et ainsi de couvrir une gamme plus importante de composés.

Si nous prenons à titre d'exemple le cas des éthers d'énol



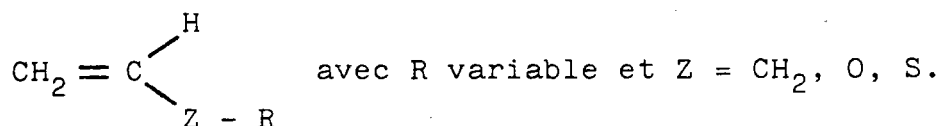
nous constatons effectivement une légère différence entre les déplacements chimiques expérimentaux d'un même système pour R = Me et R = Et. Il nous a semblé inutile de faire des séries de calculs pour toutes les valeurs possibles de R. Aussi avons nous choisi de déterminer l'influence de ce groupement R et de pouvoir ainsi prévoir les déplacements chimiques de nombreux produits en utilisant

les incréments calculés pour $R = CH_3$ et des termes correctifs (tenant compte de la nature de R) que nous allons déterminer dans cette annexe.

II. RESULTATS.

Pour ce travail nous avons utilisé :

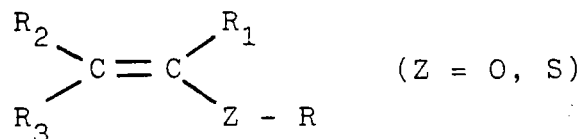
- Les systèmes très simples du type



Le système avec $Z = CH_2$ étant ici traité uniquement à titre comparatif. Les valeurs expérimentales utilisées (travaux de KALABIN et al. (37) pour $Z = O, S$ (67) et les références 46, 49, 50 et 51 pour $Z = CH_2$) sont portées dans le tableau II.20. Dans celui-ci nous avons également indiqué

- la somme $\Sigma = \delta C_\alpha + \delta C_\beta$
- l'écart E entre cette somme et sa valeur moyenne dans une série.

- Les systèmes du type



dont nous disposons (49,50) avec R_1, R_2, R_3 variables et $R = Me$ ou Et . Ces composés permettent de comparer directement l'influence d'un groupe éthyle à celle d'un groupe méthyle.

II.1 Pour Z fixé, $\delta C_\alpha + \delta C_\beta = \text{constante}$.

Les résultats expérimentaux du tableau II.20 montrent que, pour une valeur de Z donnée ($Z = CH_2, O, S$) et pour un même

TABLEAU II.20 Valeurs expérimentales des composés $\text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\underset{\text{Z}-\text{R}}{\text{C}}}$

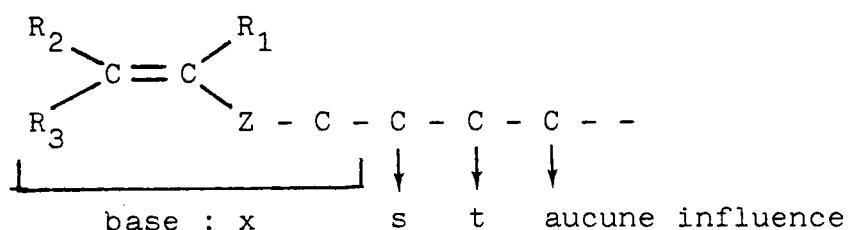
R	Z = CH ₂				Z = O				Z = S			
	δC_α	δC_β	Σ	E	δC_α	δC_β	Σ	E	δC_α	δC_β	Σ	E
Me	140,2	112,8	253,0	-0,1	153,3	85,1	238,4	0,6	133,4	107,7	241,1	-2,3
Et	139,0	114,5	253,5	0,4	152,1	85,7	237,8	0,0	132,7	109,7	242,4	-1,0
Pr	139,2	114,2	253,4	0,3	152,2	85,6	237,8	0,0	133,0	109,6	242,6	-0,8
Bu	139,2	114,2	253,4	0,3	152,2	85,6	237,8	0,0	133,0	109,5	242,5	-0,9
-CH ₂ -CH ₂ -(CH ₃) ₂	139,3	114,1	253,4	0,3	152,2	85,6	237,8	0,0	133,3	109,4	242,7	-0,7
-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	137,8	115,4	253,2	0,1	151,1	87,4	238,5	0,7	132,0	111,8	243,8	0,4
i.Pr	137,8	115,1	252,9	-0,2	150,5	87,5	238,0	0,2	132,0	112,0	244,0	0,6
t.Bu	136,1	116,5	252,6	-0,5	146,2	90,6	236,8	-1,0	130,2	115,7	245,9	2,5
-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₃	135,9	116,5	252,4	-0,7	146,0	90,6	236,6	-1,2	129,9	115,6	245,5	2,1
cyclohexyle	-	-	-	-	150,5	87,5	238,0	0,2	131,9	111,5	243,4	0,0
Σ moyen			253,1				237,8				243,4	
écart type			0,39				0,61				1,47	

enchaînement carboné (seul R est variable), la somme $\delta C_\alpha + \delta C_\beta$ est une constante. L'écart type constaté est très faible. Ce résultat, qui n'avait jamais été mentionné, est intéressant car il suffit de savoir calculer δC_α pour en déduire aussitôt δC_β .

II.2 Calcul de δC_α et δC_β

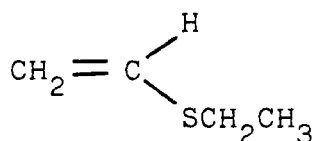
Pour déterminer l'influence de R sur δC_α (ou δC_β) nous avons utilisé trois incréments x, s, t :

- x correspond à la base de notre système (R = CH₃)
- s, t sont des incréments de substitution relatifs à R.



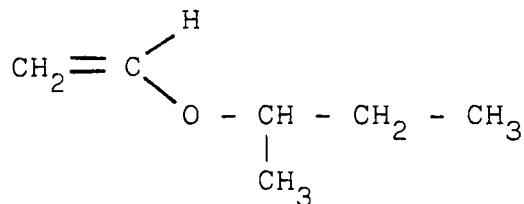
En effet l'examen du tableau II.20 montre que l'influence sur le carbone α (ou β) est nulle au delà de t (voir les groupes propyle et butyle) et qu'il est inutile de faire intervenir un incrément hypothétique u.

Exemples :



$$\delta C_\alpha = x + s$$

$$\delta C_\beta = x + s$$



$$\delta C_\alpha = x + 2s + t$$

$$\delta C_\beta = x + 2s + t$$

Calculs.

Deux approches ont été utilisées.

a) Régression linéaire multiple.

La valeur de la base x n'est pas imposée. Elle est calculée comme un simple incrément mais évidemment sa valeur ne doit pas être trop différente de δC_α (ou δC_β) pour $R = \text{Me}$.

Les incréments calculés sont indiqués dans le tableau II.21. Ils ont été obtenus à partir des données du tableau II.20 en excluant comme d'habitude les groupes à fort encombrement stérique (t.butyle, $\begin{array}{c} | \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \end{array}$) et le cyclohexyle dont le cas sera traité à part. La précision obtenue est satisfaisante.

b) Calcul direct de s .

En utilisant les données disponibles (58) pour les composés $\begin{array}{c} > \text{C} = \text{C} < \\ & \text{X} \end{array}$ où $X = \text{OEt}$ et SEt et en les comparant à celles où $X = \text{OMe}$ et SMe (49), on accède par simple soustraction au paramètre s pour $Z = \text{O}$ et $Z = \text{S}$.

On ne peut pas obtenir ainsi l'incrément t , mais on utilise une plus grande variété de composés (13 composés pour $X = \text{OEt}$ et 8 composés pour $X = \text{SEt}$).

Nous avons obtenu les valeurs moyennes suivantes de s (l'écart type correspondant étant indiqué entre parenthèses) :

	C_α	C_β
$Z = \text{O}$	-0,93 (0,33)	0,69 (0,39)
$Z = \text{S}$	-1,50 (0,42)	2,10 (1,58)

L'accord semble assez médiocre avec les résultats précédents. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'ici nous avons imposé la valeur de x . Il faut cependant noter que les divergences constatées ne sont que de l'ordre de 0,4 ppm.

Pour des raisons de commodité d'usage, il est préférable de s'imposer la valeur de la base x (qui peut être calculée par la méthode P.S). Les résultats étant plus précis pour C_α , nous

TABLEAU II.21 Incréments x, s et t (régression linéaire multiple).

	Z = CH ₂		Z = O		Z = S	
	C _α	C _β	C _α	C _β	C _α	C _β
x	140,24	112,97	153,30	84,78	133,57	107,65
σ (x)	0,06	0,23	0,17	0,31	0,19	0,06
s	-1,25	1,18	-1,29	1,32	-0,86	2,15
σ (s)	0,04	0,16	0,12	0,21	0,13	0,04
t	0,14	0,00	0,16	-0,25	0,17	-0,21
σ (t)	0,04	0,15	0,11	0,20	0,11	0,03
coefficient de corrélation	0,998	0,974	0,987	0,963	0,957	0,999
erreur standard d'estimation	0,07	0,27	0,20	0,36	0,23	0,07
écart moyen	0,04	0,15	0,12	0,21	0,15	0,04
plage des δ	2,4	2,6	2,8	2,4	1,5	4,3

σ (.) : déviation standard de l'incrément considéré.

proposons le jeu suivant de paramètres, rendant le mieux compte de toutes les données expérimentales :

<u>pour δC_α</u>	Z = 0	s = -0,9	t = 0,2
	Z = S	s = -1,5	t = 0,2

Le déplacement chimique du carbone C_β est facilement obtenu à partir de la relation $\delta C_\alpha + \delta C_\beta = \text{constante}$ dans une même série.

Remarque :

Pour δC_β on pourrait aussi utiliser les valeurs suivantes de s et t

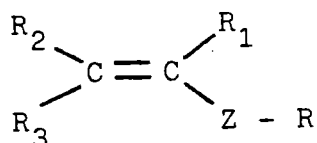
<u>pour δC_β</u>	Z = 0	s = 0,7	t = -0,1
	Z = S	s = 2,1	t = -0,1

Cas du groupe cyclohexyle.

D'après le tableau II.20, on constate que les déplacements chimiques trouvés pour ce groupe (Z = 0, S) sont tout à fait comparables à ceux du groupe isopropyle. On peut donc utiliser pour R = cyclohexyle le système $\delta C = \text{base} + 2s$.

III- CONCLUSION.

Les résultats du chapitre II permettaient de prévoir δC_α et δC_β des carbones éthyléniques de systèmes du type



pour Z = 0, S et R = CH₃

Les résultats de cette annexe permettent d'étendre les calculs précédents aux systèmes pour lesquels R est variable, en utilisant

- une valeur de la base (valeur obtenue pour R = CH₃)
- des incréments s et t.

On peut ainsi prévoir les déplacements chimiques des systèmes pour lesquels

- R = groupement aliphatique (Et, Pr, Bu, i.Pr, t.Bu etc.)
- R = cyclohexyle.

Il faut enfin noter que la précision est bien plus grande pour C_α que pour C_β .

IV- APPLICATIONS ET PROSPECTIVES.

Dans le chapitre III nous montrerons que le déplacement chimique du carbone C-2 d'un thiophène substitué en position 2 (noté δC_2^{2T}) est corrélé linéairement au δC_α du système éthylénique $CH_2=CHX$ portant le même substituant X.

$$\delta C_2^{2T} = a. \delta C_\alpha + b$$

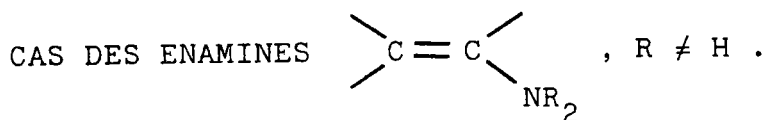
Par exemple, compte tenu du fait que le δC_2^{2T} du méthylthio-2 thiophène est connu, on peut prédire les δC_2^{2T} de divers alkylthio-2 thiophènes en appliquant les règles précédentes et en connaissant le coefficient a.

$$\delta C_2^{2T} (X = SR) = \delta C_2^{2T} (X = SMe) + a. \Sigma (\text{incréments s et t})$$

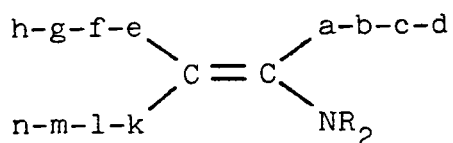
A ce jour, les spectres de RMN ^{13}C des composés ci-dessous ne sont pas décrits. Notre méthode permet toutefois de prévoir ces déplacements chimiques, compte tenu de ceux du méthylthio-2 thiophène. Les valeurs utilisées sont $\delta C_2^{2T} (X = SMe) = 137,6$ ppm et $a = 1,33$. Les valeurs prévues de $\delta C_2^{2T} (X = SR)$ sont

- R = Et	$\delta (X=SR) = 137,6 + 1,33.(-1,5)$	= 135,6
- R = Pr	$\delta (X=SR) = 137,6 + 1,33.(-1,5 + 0,2)$	= 135,9
- R = i.Pr	$\delta (X=SR) = 137,6 + 1,33.(-3)$	= 133,6
- R = Bu	$\delta (X=SR) = 137,6 + 1,33.(-1,5 + 0,2)$	= 135,9
- R = t.Bu	$\delta (X=SR) = 137,6 + 1,33.(-4,5)$	= 131,6
- R = cyclohexyle	$\delta (X=SR) = 137,6 + 1,33.(-3)$	= 133,6

CHAPITRE II - ANNEXE 2



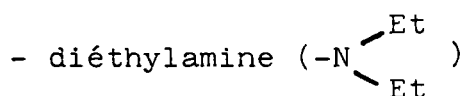
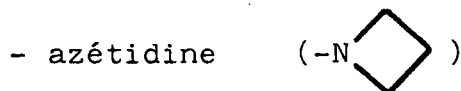
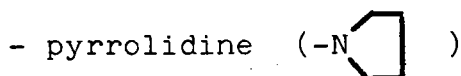
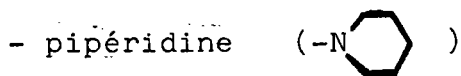
Dans le chapitre II nous avons proposé des valeurs d'incrémentes pour les énamines avec la morpholine et la pyrrolidine. Il était intéressant, en dehors du problème des calculs pour un système du type



de pouvoir prévoir les déplacements chimiques d'une énamine quelconque à partir du calcul du déplacement chimique des carbones éthyléniques de la morpholino-énamine, pour laquelle nous possédons de nombreuses valeurs d'incrémentes.

Nous proposons donc, dans cette annexe, un système qui permet de déterminer les δC_α et δC_β d'une énamine à partir des incrémentes calculés pour la morpholine, en ajoutant simplement un terme correctif.

Les énamines avec les groupes NR_2 suivants ont été examinées :



Résultats.

Les valeurs expérimentales comparatives utilisées (38, 40,42) sont portées dans le tableau II.22 .

En comparant à chaque fois les mesures pour une série donnée d'énamines avec celles des morpholino-énamines correspondantes nous obtenons :

- pour la pipéridine (4 composés)

$$\delta C_{\alpha} = \delta C_{\alpha}^{\text{morpholine}} + 0,7$$

$$\delta C_{\beta} = \delta C_{\beta}^{\text{morpholine}} - 0,8$$

- pour la pyrrolidine (13 composés)

$$\delta C_{\alpha} = \delta C_{\alpha}^{\text{morpholine}} - 2,9$$

$$\delta C_{\beta} = \delta C_{\beta}^{\text{morpholine}} - 6,3$$

- pour l'azétidine (2 composés)

$$\delta C_{\alpha} = \delta C_{\alpha}^{\text{morpholine}} + 0,9$$

$$\delta C_{\beta} = \delta C_{\beta}^{\text{morpholine}} - 3,9$$

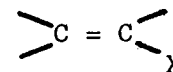
- pour la diéthylamine (2 composés)

$$\delta C_{\alpha} = \delta C_{\alpha}^{\text{morpholine}} - 3,1$$

$$\delta C_{\beta} = \delta C_{\beta}^{\text{morpholine}} - 2,6$$

Cependant les termes correctifs que nous indiquons sont peu précis pour les déplacements chimiques des carbones C_{β} . Pour la pipéridine ceci a peu d'importance, les variations des déplacements chimiques étant faibles. Pour les autres énamines, l'imprécision est de l'ordre de 2 à 3 ppm.

TABLEAU II.22 Comparaison des δC_α et δC_β pour diverses énamines



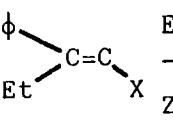
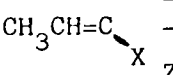
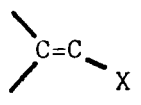
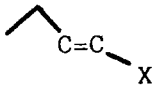
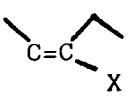
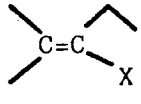
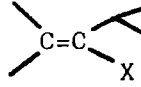
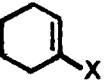

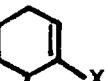
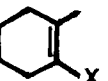
composés	Morpholine		Pipéridine				Pyrrolidine				Azétidine				diéthylamine				
	δC_α	δC_β	δC_α	$\Delta\alpha$	δC_β	$\Delta\beta$	δC_α	$\Delta\alpha$	δC_β	$\Delta\beta$	δC_α	$\Delta\alpha$	δC_β	$\Delta\beta$	δC_α	$\Delta\alpha$	δC_β	$\Delta\beta$	
	E	138,3	131,2					136,7	-1,6	117,3	-13,9								
	Z	135,7	120,8					134,2	-1,5	113,5	-7,3								
	E	141,0	95,8					136,6	-4,4	92,3	-3,5								
	Z	140,0	107,5					137,6	-2,4	97,1	-10,4								
		135,9	123,5					135,0	-0,9	114,8	-8,7								
		139,5	103,5					135,2	-4,3	100,6	-2,9								
		150,9	97,7					147,4	-3,5	90,5	-7,2								
		144,2	121,6					140,8	-3,4	117,5	-4,1								
		147,2	125,2					144,6	-2,6	123,5	-1,7								

TABLEAU II.22 (suite)

composés	Morpholine		Pipéridine			Pyrrolidine				Azétidine				diéthylamine				
	δC_α	δC_β	δC_α	$\Delta\alpha$	δC_β	$\Delta\beta$	δC_α	$\Delta\alpha$	δC_β	$\Delta\beta$	δC_α	$\Delta\alpha$	δC_β	$\Delta\beta$	δC_α	$\Delta\alpha$	δC_β	$\Delta\beta$
	145,8	100,1	146,3	0,5	100,0	-0,1	142,6	-3,2	93,8	-6,3	146,3	0,5	94,6	-5,5	142,5	-3,3	98,8	-1,3
	151,7	97,8	151,9	0,2	96,8	-1,0	148,5	-3,2	92,8	-5,0	153,1	1,4	95,6	-2,2	148,8	-2,9	93,9	-3,9
	150,9	101,9	151,7	0,8	101,4	-0,5	147,5	-3,4	95,0	-6,9								
	140,4	123,5	141,7	1,3	122,0	-1,5	137,5	-2,9	119,3	-4,2								
moyenne				0,7		-0,78		-2,87		-6,32		0,95		-3,85		-3,1		-2,6
écart type				0,47		0,61		1,05		3,34		0,64		2,33		0,28		1,84

$\Delta\alpha = \delta C_\alpha$ énamine - δC_α morpholino-énamine

$\Delta\beta = \delta C_\beta$ énamine - δC_β morpholino-énamine

CHAPITRE III

ETUDE DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ^{13}C DES FURANNES, THIOPHENES

ET SELENOPHENES MONOSUBSTITUES.

I- INTRODUCTION.

Un axe important de recherche dans notre laboratoire est l'étude de la synthèse et de la réactivité de composés hétérocycliques en série oxygénée, soufrée et sélénée. La RMN ^{13}C est une méthode d'analyse essentielle dans ce cas pour vérifier ou déterminer les structures des composés obtenus. Cependant l'analyse d'un spectre nécessite souvent une estimation des déplacements chimiques de certains carbones, seule possibilité pour une interprétation complète. Pouvoir disposer de méthodes permettant d'estimer les déplacements chimiques des carbones en série hétérocyclique est donc nécessaire.

Les spectres RMN ^{13}C de furannes, thiophènes et sélénophènes substitués en position 2 ou 3 ont été décrits par GRONOWITZ et al. (68-71). Ces spectres ayant été enregistrés dans les mêmes conditions, nous avons décidé d'utiliser ces résultats pour essayer de prévoir l'influence d'un substituant sur les déplacements chimiques des carbones hétérocycliques (71b).

Pour obtenir ces estimations deux types de méthodes sont envisageables :

- des méthodes paramétriques, ne nécessitant que la connaissance d'un nombre variable de coefficients.
- des méthodes analogiques, cherchant des corrélations avec les déplacements chimiques de composés simples.

Nous avons appliqué ces deux approches pour les furannes, thiophènes et sélénophènes monosubstitués.

II- CALCUL DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES PAR UNE METHODE PARAMETRIQUE.

II.1 Choix de la méthode.

Ces dix dernières années de nombreux auteurs ont essayé de relier les paramètres de réactivité, initialement conçus pour s'appliquer aux constantes d'équilibre ou de vitesse de réaction, avec des propriétés spectroscopiques, telles que le déplacement chimique dû à la présence d'un substituant en RMN ^{13}C . Si une telle corrélation existait, il serait alors possible de prédire de façon satisfaisante l'influence d'un substituant quelconque sur un équilibre ou une cinétique de réaction en mesurant simplement un déplacement chimique.

Les méthodes développées sont souvent des extensions de l'équation de HAMMETT et font intervenir deux paramètres. En RMN ^{13}C deux modèles de ce type ont été particulièrement utilisés.

TAFT et al. (72) ont suggéré que, pour un carbone donné, la différence de déplacement chimique entre le composé substitué et non substitué peut s'écrire

$$\Delta\delta = \rho_I \cdot \sigma_I + \rho_R \cdot \sigma_R$$

σ_I , σ_R : constantes relatives au substituant

ρ_I , ρ_R : constantes caractéristiques du carbone étudié.

σ_R doit être choisie dans une des quatre séries définies par TAFT et al.: σ_R° , $\sigma_{R(\text{BA})}^+$, σ_R^+ , σ_R^- .

Les travaux récents appliquant ce modèle utilisent les constantes σ_R° (73-76).

SWAIN et LUPTON (77) avaient estimé que les nombreuses séries de constantes σ existantes pouvaient être réduites à deux séries de constantes appelées F et R. La variation de déplacement chimique due à un substituant s'écrivait alors

$$\Delta\delta = f.F + r.R$$

f, r constantes caractéristiques du carbone étudié
F, R constantes correspondant au substituant étudié.

L'objectif de ces traitements était moins de donner une meilleure approximation des déplacements chimiques qu'une quelconque autre combinaison de constantes σ , que de tenter de séparer les effets inductifs (constantes F, σ_I) et mésomères (constantes R, σ_R).

Ces méthodes utilisant deux paramètres ne permettent de rendre compte que des déplacements chimiques des carbones éloignés du substituant (68,73-76). SMITH et PROULX (78) ont repris le modèle F-R et ont ajouté un troisième paramètre Q. Ce paramètre Q avait été précédemment introduit pour tenir compte de "l'effet ortho" dans les fluorobenzènes (79):

$$Q = \frac{P}{I \cdot r^3}$$

P : polarisabilité de la liaison C-X

I : 1^{er} potentiel d'ionisation de l'élément X (F, Cl, Br, I, H)

r : longueur de la liaison C-X

Le déplacement chimique d'un carbone s'écrit alors

$$\delta = a.F + b.R + c.Q + d$$

F, R, Q : paramètres caractéristiques du substituant

a, b, c, d : paramètres liés au carbone étudié.

Le paramètre Q, nombre sans dimension, peut être considéré comme semi-empirique et être calculé pour des substituants autres



que les halogènes. Cette méthode F.R.Q rend compte de façon acceptable des déplacements chimiques ^{13}C , ^1H , ^{19}F , ^{77}Se (78,80).

Pour les composés étudiés, GRONOWITZ et al. (68) ont appliqué une corrélation F.R simple en excluant les carbones substitués, ceux dont les déplacements chimiques sont justement les plus perturbés, et en se limitant à la moitié des substituants. SMITH et PROULX (78) ont calculé les paramètres a,b,c,d pour les carbones de certains de ces hétérocycles en utilisant le modèle F.R.Q . Nous avons donc choisi cette méthode pour compléter leurs résultats.

II.2 Application de la méthode F.R.Q .

Les furannes, thiophènes, sélénophènes substitués en position 2 ou 3 se prêtent bien à une telle paramétrisation :

- Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés dans les mêmes conditions (acétone deutérée comme solvant et TMS comme référence)
- Les mêmes substituants ont été étudiés dans chaque série et leur nombre est suffisant
 - 15 pour le thiophène 2X et le sélénophène 2X
 - 14 pour le furanne 2X
 - 13 pour le thiophène 3X
 - 12 pour le furanne 3X et le sélénophène 3X
- Les substituants étudiés regroupent les différents types possibles d'effets inducteurs et mésomères. TAFT et al.(7) ont indiqué que pour obtenir un résultat statistiquement valable il fallait un jeu minimum de substituants des différents types. Cette condition est ici largement remplie.
- Les paramètres F,R,Q pour de nombreux substituants sont connus.

Les déplacements chimiques des carbones étudiés sont indiqués dans le tableau III.1. La notation utilisée pour désigner les

TABLEAU III.1 Déplacements chimiques des furannes, thiophènes et sélénophènes monosubstitués. (i)

carbone (ii)	H	OCH ₃	SCH ₃	F	Cl	Br	I	CH ₃	CH ₂ OH	CHO	COCH ₃	COOH	COOCH ₃	CN	NO ₂
C ₂ ^{2F}	143,6	163,1	148,2	-	136,7	122,3	88,5	152,7	155,7	154,3	153,8	145,9	145,7	126,9	153,7
C ₃ ^{2F}	110,4	79,9	114,4	-	107,0	113,4	120,8	106,3	107,8	122,4	118,2	119,1	118,7	123,4	114,5
C ₄ ^{2F}	110,4	111,8	112,2	-	113,0	112,2	113,4	111,1	111,0	113,6	113,2	112,9	112,9	112,6	112,6
C ₅ ^{2F}	143,6	133,8	145,7	-	143,4	145,7	148,7	141,7	142,8	149,5	147,9	147,9	147,8	149,4	146,9
C ₂ ^{3F}	143,6	124,2	141,9	-	140,0	142,2	145,3	140,2	-	153,1	149,3	149,6	-	151,6	146,0
C ₃ ^{3F}	110,4	151,5	120,2	-	116,5	100,2	64,2	120,5	-	129,9	129,1	120,5	-	98,7	-
C ₄ ^{3F}	110,4	104,9	113,2	-	112,3	114,0	116,7	112,9	-	107,5	109,2	110,9	-	112,0	106,6
C ₅ ^{3F}	143,6	143,2	144,8	-	144,6	145,0	146,7	143,5	-	146,2	145,5	145,4	-	145,8	144,8
C ₂ ^{2T}	125,6	167,4	137,6	166,5	129,7	112,0	73,6	139,8	146,0	144,9	145,5	134,7	134,4	110,0	151,2
C ₃ ^{2T}	127,3	104,2	131,5	108,0	127,4	130,7	137,6	125,9	125,1	137,4	133,4	134,2	134,2	138,6	129,9
C ₄ ^{2T}	127,3	125,5	128,1	124,7	129,6	128,4	129,7	127,5	127,2	129,2	128,9	128,5	128,8	128,7	128,4
C ₅ ^{2T}	125,6	112,4	128,6	114,9	125,3	128,2	132,5	123,7	125,3	135,6	134,4	133,5	133,6	134,2	134,7
C ₂ ^{3T}	125,6	97,3	119,3	104,2	120,9	123,4	129,9	121,3	-	138,0	133,5	133,9	-	137,1	129,2
C ₃ ^{3T}	127,3	159,8	135,0	159,2	125,7	110,0	80,8	138,2	-	144,1	143,7	134,8	-	111,4	149,7
C ₄ ^{3T}	127,3	119,9	128,4	117,8	128,1	130,1	135,5	130,1	-	125,6	127,4	128,7	-	129,6	123,1
C ₅ ^{3T}	125,6	125,6	127,1	126,4	127,5	127,6	128,7	126,1	-	128,5	127,6	127,3	-	129,1	128,9

TABLEAU III.1 (suite)

carbone	H	OCH ₃	SCH ₃	F	Cl	Br	I	CH ₃	CH ₂ OH	CHO	COCH ₃	COOH	COOCH ₃	CN	NO ₂
C ₂ ^{2S}	131,0	172,9	144,2	171,4	133,7	115,3	75,9	146,4	154,0	151,1	151,9	140,1	140,7	111,4	161,3
C ₃ ^{2S}	129,8	106,4	131,9	110,9	130,1	133,8	140,8	128,1	126,1	140,3	135,7	136,7	136,4	141,3	132,7
C ₄ ^{2S}	129,8	127,8	130,3	126,0	129,5	130,6	132,0	129,6	129,3	131,6	131,4	131,0	130,9	130,5	130,1
C ₅ ^{2S}	131,0	117,8	133,2	121,5	131,7	134,4	138,4	129,0	130,3	141,5	140,4	139,8	139,6	141,0	142,4
C ₂ ^{3S}	131,0	98,7	122,7	-	124,9	127,6	133,4	125,1	-	146,2	140,8	140,9	-	144,1	136,1
C ₃ ^{3S}	129,8	160,6	136,2	-	125,9	110,6	78,8	139,8	-	146,8	146,2	137,3	-	113,8	147,6
C ₄ ^{3S}	129,8	124,1	131,1	-	130,3	132,8	137,7	132,8	-	127,2	129,5	131,0	-	130,9	124,8
C ₅ ^{3S}	131,0	129,3	131,8	-	132,3	133,2	134,0	130,5	-	133,6	132,1	132,2	-	134,8	133,8

- (i) références (68-70)

- (ii) la notation utilisée pour un carbone est : C_i^{jF}, C_i^{jT}, C_i^{jS}

i : numéro du carbone étudié

j : numéro du carbone portant le substituant

F : furanne, T : thiophène, S : sélénophène

carbones est indiquée à la fin de ce tableau. Le tableau III.2 donne les valeurs des paramètres F,R,Q utilisés. Pour certains substituants ces valeurs n'étaient pas disponibles.

Les paramètres a,b,c,d à attribuer à chaque carbone sont obtenus par une régression linéaire multiple. Le programme de calcul, fourni en annexe II, permet d'obtenir les paramètres, leurs déviations standards, le coefficient de corrélation, l'erreur standard d'estimation des déplacements chimiques ainsi que la moyenne des écarts entre les déplacements chimiques expérimentaux et ceux calculés.

SMITH et PROULX (78) avaient déjà calculé les coefficients a,b,c,d ,mais sans leurs déviations standards, pour les furannes 2X et 3X, le thiophène 2X et le sélénophène 2X. Nos résultats pour ces composés sont parfois très différents des leurs. Aussi avons nous utilisé un autre procédé d'optimisation, la méthode du Simplexe, mais sans parvenir à retrouver leurs résultats. Ceci est détaillé dans l'annexe I.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau III.3. On constate, sans surprise, que l'influence du substituant est très importante sur le déplacement chimique du carbone substitué, $\Delta\delta$ entre 75 et 97 ppm, et très faible, $\Delta\delta$ entre 3 et 6 ppm, pour les carbones en méta par rapport au carbone substitué.

Les coefficients de corrélation calculés sont en général supérieurs à 0,9 , y compris pour les carbones en position ortho. Les plus mauvaises valeurs sont obtenues pour les carbones en position méta, mais l'influence du substituant sur ces positions étant très faible, les écarts moyens enregistrés sont peu importants. Ce qui n'est pas le cas pour les carbones substitués. De bons coefficients de corrélation n'empêchent pas d'obtenir des erreurs standards d'estimation entre 4,8 et 7,8 ppm.

Les paramètres a,b,c calculés devraient permettre d'étudier la transmission des effets inductifs et mésomères dus au substituant. En effet indiquer les valeurs de ces paramètres avec deux décimales, sans préciser leurs déviations standards, ainsi que le font SMITH et PROULX (78), peut inciter à penser que ces

TABLEAU III.2 Valeurs des paramètres F, R, Q

substituant	F ⁽ⁱ⁾	R ⁽ⁱ⁾	Q ⁽ⁱⁱ⁾
H	0	0	2,28
OCH ₃	0,413	-0,500	0,54
SCH ₃	0,332	-0,186	/
F	0,708	-0,336	1,04
Cl	0,690	-0,161	2,55
Br	0,727	-0,176	3,16
I	0,672	-0,197	3,98
CH ₃	-0,052	-0,141	1,77
CH ₂ OH	/	/	/
CHO ⁽ⁱⁱ⁾	-0,759	0,279	2,40
COCH ₃	0,534	0,202	2,34
COOH	0,552	0,140	/
COOCH ₃	/	/	/
CN	0,847	0,184	3,55
NO ₂	1,109	0,155	1,80

(i) : référence 77

(ii) : référence 78

TABLEAU III.3 Coefficients a, b, c et d

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	σ_δ	écart moyen	$\Delta\delta$	N
C ₂ ^{2F}	-1,98	40,70	-22,65	197,0	3,91	9,00	2,26	5,7	0,975	6,0	3,8	74,6	10
C ₃ ^{2F}	-1,00	31,40	8,01	93,6	1,70	3,90	0,98	2,5	0,986	2,6	1,7	43,5	10
C ₄ ^{2F}	0,22	1,17	0,32	111,6	0,72	1,65	0,41	1,0	0,485	1,1	0,7	3,2	10
C ₅ ^{2F}	0,19	12,40	2,83	138,5	0,77	1,80	0,40	1,1	0,979	1,2	0,7	15,7	10
C ₂ ^{3F}	-1,33	25,75	3,58	136,3	0,57	1,32	0,33	0,8	0,996	0,9	0,6	28,9	10
C ₃ ^{3F}	8,55	45,17	-28,10	183,6	6,97	14,80	3,68	8,9	0,969	7,8	5,1	87,3	9
C ₄ ^{3F}	-0,70	-6,77	3,59	101,9	1,24	2,86	0,72	1,8	0,903	1,9	1,0	11,8	10
C ₅ ^{3F}	-0,06	1,48	0,84	142,9	0,53	1,22	0,31	0,8	0,829	0,8	0,5	3,5	10
C ₂ ^{2T}	3,10	36,77	-29,00	201,2	4,62	10,71	2,56	6,4	0,975	7,3	5,3	93,8	11
C ₃ ^{2T}	-1,77	22,57	7,46	112,3	1,60	3,71	0,89	2,2	0,983	2,5	1,5	34,4	11
C ₄ ^{2T}	-0,13	2,15	1,07	125,7	0,63	1,47	0,35	0,9	0,859	1,0	0,6	5,0	11
C ₅ ^{2T}	1,18	23,71	3,17	121,0	1,60	3,72	0,89	2,2	0,965	2,5	0,7	23,2	11
C ₂ ^{3T}	-1,79	35,93	5,87	113,2	1,15	2,65	0,63	1,6	0,993	1,8	1,2	40,7	11
C ₃ ^{3T}	1,87	37,71	-25,62	192,5	3,08	7,14	1,71	4,3	0,986	4,8	3,5	79,0	11
C ₄ ^{3T}	-1,90	-3,90	4,83	116,2	1,64	3,81	0,91	2,3	0,902	2,6	1,5	17,7	11
C ₅ ^{3T}	0,86	2,79	0,53	126,0	0,55	1,27	0,30	0,8	0,835	0,9	0,5	3,5	11
C ₂ ^{2S}	3,63	42,77	-31,06	211,2	4,20	9,60	2,30	5,8	0,982	6,6	4,6	97,0	11

TABLEAU III.3 (suite)

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	σ_δ	écart moyen	$\Delta\delta$	N
C ₂ ²⁵	-1,70	22,33	7,67	114,4	1,57	3,60	0,87	2,2	0,984	2,5	1,6	34,9	11
C ₃ ²⁵	-0,68	2,43	1,12	127,8	0,63	1,50	0,35	0,9	0,878	1,0	0,7	6,0	11
C ₄ ²⁵	2,31	25,30	3,00	127,2	1,70	3,80	0,90	2,3	0,965	2,6	1,7	24,6	11
C ₅ ²⁵	-1,52	44,28	5,51	119,6	1,03	2,38	0,60	1,5	0,995	1,6	1,0	47,5	10
C ₂ ³¹	-0,61	41,21	-25,05	192,7	3,57	8,24	2,07	5,2	0,982	5,5	4,0	81,8	10
C ₃ ³¹	-1,56	-7,58	4,00	120,6	1,44	3,33	0,83	2,1	0,892	2,2	1,3	13,6	10
C ₄ ³¹	0,82	3,39	1,04	129,7	0,58	1,35	0,34	0,8	0,908	0,9	0,6	5,5	10

- la notation utilisée pour les carbones est celle du tableau III.1
- a,b,c,d : paramètres
- $\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c, \sigma_d$: déviation standard pour a,b,c,d
- r : coefficient de corrélation
- σ_δ : erreur standard d'estimation des déplacements chimiques (en ppm)
- $\Delta\delta$: plage des déplacements chimiques (écart, en ppm, entre les deux déplacements chimiques les plus éloignés)
- N : nombre de substituants étudiés

coefficients sont connus avec une bonne précision. Nos calculs montrent malheureusement qu'il n'en est rien. Au contraire, les incertitudes sur a, b et c sont très élevées, souvent de l'ordre de grandeur de la valeur obtenue. Le coefficient a est particulièrement incertain.

Pour être sûrs que ces imprécisions n'étaient pas accidentelles et dues au jeu de données utilisées, nous avons recalculé, à partir des déplacements chimiques expérimentaux indiqués dans les publications originales, les valeurs des paramètres a, b, c, d pour les séries suivantes :

- éthylènes monosubstitués (36)
- fluorobenzènes substitués en position para (81)
- toluènes substitués en position ortho (78)
- pyridines substituées en position ortho (82)

Nous retrouvons en général des valeurs voisines pour les paramètres, le coefficient de corrélation et l'écart moyen, de celles indiquées pour ces composés par SMITH et PROULX (78). Dans chaque cas les déviations standards pour les coefficients a, b, c, d sont élevées et comparables à celles obtenues pour nos composés.

Les tableaux III.9 à III.12 du paragraphe II.3 donnent les valeurs calculées pour ces familles avec parfois un jeu légèrement réduit de substituants, ce qui ne modifie guère les résultats obtenus avec le jeu complet disponible.

En résumé, la méthode F.R.Q utilisée ici ne permet pas de rendre compte des données expérimentales avec une précision suffisante, n'indique souvent qu'un ordre de grandeur des paramètres a, b, c et surtout ne tient compte dans notre cas que d'un nombre restreint de substituants, ceux pour lesquels F, R et Q sont connus.

Disposant d'un jeu homogène de données expérimentales, nous avons essayé d'améliorer cette méthode.

II.3 Optimisation des paramètres.

Notre objectif est de déterminer, par itération, les paramètres F, R, Q, pour les 15 substituants du tableau III.2, rendant le mieux compte des déplacements chimiques des carbones des furannes, thiophènes et sélénophènes monosubstitués.

a) Méthode utilisée.

Etape I : A partir des substituants pour lesquels les paramètres F,R,Q sont connus (entre 9 et 11 suivant les composés), on calcule pour chaque atome de carbone de l'hétérocycle les constantes a,b,c,d. Les carbones en méta du substituant ne sont pas pris en compte dans le processus d'optimisation, leurs déplacements chimiques étant peu modifiés. Ces valeurs initiales de a,b,c,d sont celles du tableau III.3 du paragraphe précédent.

Etape II : Les constantes F et R semblant fiables puisque obtenues à partir de multiples déterminations expérimentales sur les constantes de HAMMETT (77), on détermine Q pour les substituants dont on connaît F et R en utilisant les valeurs a,b,c,d calculées précédemment. Pour chaque carbone d'un hétérocycle comportant le substituant étudié, on obtient une valeur

$$Q = \frac{\delta - a.F - b.R - d}{c}$$

δ étant le déplacement chimique du carbone.

La valeur de Q choisie est la moyenne des valeurs obtenues. Les résultats sont indiqués dans le tableau III.4.

Etape III : Les paramètres F,R,Q sont désormais connus pour 13 substituants. On recalcule a,b,c,d pour tous les carbones à partir de ces nouvelles valeurs.

Etape IV : En appliquant une régression linéaire multiple, on détermine pour les 15 substituants de nouvelles valeurs

TABLEAU III.4 Première optimisation du paramètre Q

substituant	$Q_{\text{usuel}}^{(a)}$	Q_{moyen}	$\sigma^{(b)}$	$N^{(c)}$
H	2,28	2,27	0,26	16
OCH ₃	0,54	0,48	0,09	14
SCH ₃	/	2,48	0,55	16
F	1,04	0,71	0,20	7
Cl	2,55	2,46	0,13	16
Br	3,16	3,07	0,12	16
I	3,98	4,19	0,12	16
CH ₃	1,77	2,00	0,17	13
CHO	2,40	2,35	0,14	13
COCH ₃	2,34	2,38	0,17	16
COOH	/	2,70	0,19	16
CN	3,55	3,30	0,17	16
NO ₂	1,80	2,04	0,12	15

(a) référence 78

(b) σ : écart type sur Q moyen

(c) N: nombre de carbones étudiés

de F,R,Q à partir des déplacements chimiques et des valeurs de a,b,c,d obtenues précédemment.

Etape V : Disposant de l'ensemble des paramètres F,R,Q nécessaires, on détermine, en utilisant tous les déplacements chimiques disponibles, des valeurs de a,b,c,d s'appliquant à l'ensemble des données expérimentales.

Etape VI : On recommence les étapes IV et V pour améliorer l'accord valeurs expérimentales-valeurs calculées. On s'arrête lorsque les écarts enregistrés entre deux itérations deviennent sans signification.

Ce processus d'optimisation par itération nécessite le calcul de 72 paramètres a,b,c,d et 45 paramètres F,R,Q, soit au total 117 paramètres, à partir de 242 déplacements chimiques. La convergence est rapide.

b) Résultats.

Les tableaux III.5 et III.6 indiquent les valeurs optimisées des paramètres F,R,Q et a,b,c,d.

Les paramètres F,R,Q sont désormais calculés pour l'ensemble des substituants et leurs déviations standards connues. L'étude du tableau III.5 montre que, sauf pour F, les nouvelles valeurs de R et Q sont peu différentes des valeurs habituelles. Les incertitudes sur ces deux paramètres sont faibles. La constante F diffère parfois sensiblement des anciennes valeurs et sa déviation standard est élevée. Ceci s'explique puisque le paramètre correspondant a est en général beaucoup plus faible que b et c, comme constaté sur le tableau III.6.

L'étude de ce tableau montre que, pour les carbones ayant subi le processus d'optimisation, le coefficient de corrélation est très élevé. Ainsi pour les carbones substitués, ce coefficient est toujours égal à 0,999; les écarts moyens pour ces carbones porteurs

TABLEAU III.5 Valeurs optimisées des paramètres F, R, Q

substituant	F ⁽ⁱ⁾	R ⁽ⁱ⁾	Q ⁽ⁱ⁾	F optimisé	R optimisé	Q optimisé	σ_F	σ_R	σ_Q
H	0	0	2,28	-0,551	-0,113	2,432	0,251	0,017	0,035
OCH ₃	0,413	-0,500	0,54	1,018	-0,510	0,578	0,114	0,007	0,016
SCH ₃	0,332	-0,186	/	-0,260	-0,075	2,168	0,407	0,027	0,057
F	0,708	-0,336	1,04	1,190	-0,386	0,801	0,392	0,017	0,040
Cl	0,690	-0,161	2,55	0,742	-0,155	2,419	0,160	0,010	0,022
Br	0,727	-0,176	3,16	0,917	-0,160	3,045	0,132	0,009	0,018
I	0,672	-0,197	3,98	1,373	-0,206	4,331	0,125	0,008	0,017
CH ₃	-0,052	-0,141	1,77	-1,049	-0,147	1,928	0,146	0,009	0,020
CH ₂ OH	/	/	/	-0,200	-0,076	1,808	0,166	0,011	0,020
CHO	-0,759	0,279	2,40	0,339	0,315	2,426	0,129	0,008	0,018
COCH ₃	0,534	0,202	2,34	0,245	0,211	2,279	0,105	0,007	0,014
COOH	0,552	0,140	/	0,189	0,160	2,570	0,099	0,006	0,014
COOCH ₃	/	/	/	0,406	0,146	2,565	0,048	0,003	0,006
CN	0,847	0,184	3,55	0,495	0,107	3,404	0,217	0,014	0,030
NO ₂	1,109	0,155	1,80	1,970	0,209	2,107	0,145	0,008	0,017

(i) références 77, 78

σ_F , σ_R , σ_Q : déviations standards des paramètres F, R, Q optimisés

TABLEAU III.6 Coefficients a, b, c, d optimisés

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	σ_δ	écart moyen	$\Delta\delta$	N
C_2^{2F}	-3,21	37,27	-22,24	198,4	0,40	1,43	0,38	1,0	0,999	1,1	0,7	74,6	14
C_3^{2F}	-1,96	30,67	8,34	93,7	0,60	2,16	0,58	1,5	0,991	1,7	1,0	43,5	14
C_4^{2F}	0,62	1,81	0,25	111,5	0,26	0,93	0,25	0,6	0,759	0,7	0,5	3,2	14
C_5^{2F}	-0,02	12,27	2,94	138,5	0,24	0,86	0,23	0,6	0,990	0,7	0,3	15,7	14
C_2^{3F}	-1,32	25,21	3,89	135,6	0,21	0,75	0,20	0,5	0,998	0,6	0,4	28,9	12
C_3^{3F}	4,36	36,52	-26,38	181,4	0,51	1,58	0,40	1,0	0,999	1,0	0,7	87,3	11
C_4^{3F}	-1,47	-5,87	3,49	102,7	0,57	2,07	0,55	1,4	0,919	1,6	1,1	11,8	12
C_5^{3F}	0,33	1,89	0,75	143,0	0,21	0,76	0,20	0,5	0,894	0,6	0,4	3,5	12
C_2^{2T}	1,64	35,96	-27,99	200,5	0,33	1,21	0,31	0,8	0,999	1,0	0,7	93,8	15
C_3^{2T}	-1,77	21,72	7,23	113,3	0,49	1,79	0,46	1,2	0,992	1,4	0,8	34,4	15
C_4^{2T}	0,04	2,40	1,02	125,8	0,24	0,89	0,23	0,6	0,896	0,7	0,4	5,0	15
C_5^{2T}	0,59	22,62	3,39	121,0	0,33	1,21	0,31	0,8	0,993	1,0	0,6	23,2	15

TABLEAU III.6 (suite)

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	σ_δ	écart moyen	$\Delta\delta$	N
C_2^{3T}	-1,33	34,12	5,95	112,8	0,59	2,15	0,54	1,4	0,993	1,7	0,9	40,7	13
C_3^{3T}	1,03	36,58	-24,52	191,4	0,38	1,38	0,35	0,9	0,999	1,1	0,7	79,0	13
C_4^{3T}	-1,92	-2,97	4,59	117,1	0,53	1,93	0,48	1,3	0,960	1,5	1,1	17,7	13
C_5^{3T}	0,76	2,53	0,55	125,9	0,17	0,63	0,16	0,4	0,936	0,5	0,3	3,5	13
C_2^{2S}	1,67	41,53	-29,79	210,4	0,50	1,84	0,47	1,2	0,999	1,5	1,0	97,0	15
C_3^{2S}	-1,27	21,60	7,48	114,9	0,37	1,37	0,35	0,9	0,996	1,1	0,8	34,9	15
C_4^{2S}	-0,21	2,88	1,07	127,8	0,24	0,88	0,22	0,6	0,916	0,7	0,5	6,0	15
C_5^{2S}	1,33	23,97	3,35	126,8	0,26	0,96	0,25	0,6	0,996	0,8	0,5	24,6	15
C_2^{3S}	-1,50	43,16	6,26	117,5	0,83	3,01	0,80	2,1	0,989	2,3	1,2	47,5	12
C_3^{3S}	-0,43	39,10	-24,78	193,8	0,48	1,72	0,46	1,2	0,999	1,3	1,0	81,8	12
C_4^{3S}	-1,71	-5,98	3,90	121,1	0,54	1,95	0,52	1,3	0,940	1,5	1,0	13,6	12
C_5^{3S}	0,71	3,00	1,08	129,5	0,21	0,75	0,20	0,5	0,953	0,6	0,4	5,5	12

Les notations utilisées sont celles du tableau III.3

du substituant variant entre 0,7 et 1 ppm. L'amélioration est considérable par rapport aux résultats non optimisés (tableau III.3).

Les nouveaux paramètres a,b,c,d diffèrent relativement peu des précédents, mais ils sont connus avec une précision très supérieure; leurs déviations standards étant en moyenne 5 fois plus faibles pour a et 3 fois plus faibles pour b,c et d que précédemment.

Les déplacements chimiques des carbones en position méta, bien que non utilisés dans le processus d'optimisation, sont eux aussi mieux estimés avec les nouveaux paramètres.

En résumé, pour les 323 déplacements chimiques disponibles, les écarts constatés entre les valeurs calculées et les données expérimentales sont :

- inférieurs à 1 ppm dans 251 cas (77,7%)
- compris entre 1 et 2 ppm dans 59 cas (18,3%)
- supérieurs à 2 ppm dans 13 cas (4%)

Seuls 4 déplacements chimiques (1,2%) sont estimés avec une erreur supérieure à 3 ppm, un seul étant connu avec une incertitude supérieure à 5 ppm (5,48 ppm). Les écarts supérieurs à 3 ppm sont tous obtenus pour des carbones situés en ortho par rapport au substituant SCH₃. L'influence de ce groupement est mal paramétrée par de telles méthodes, ce qui avait déjà été constaté par TAFT et al. (72).

Le tableau III.7 compare les résultats des méthodes F.R (utilisée par GRONOWITZ et al.(68)), F.R.Q et F.R.Q optimisée.

Le modèle développé dans ce paragraphe rend mieux compte de l'ensemble des données expérimentales. Un tel modèle, adapté à une famille de composés, est en général peu transposable à d'autres séries (72,75). Cependant, nos paramètres différant relativement peu des paramètres usuels, nous avons essayé de les appliquer à d'autres composés aromatiques ou éthyléniques.

TABLEAU III.7 Comparaison des modèles F-R, F-R-Q et F-R-Q optimisé.

carbone	Modèle F-R ⁽ⁱ⁾			Modèle F-R-Q			Modèle F-R-Q optimisé		
	r	σ	N	r	σ	N	r	σ	N
C ₂ ^{2F}	/	/	/	0,975	6,0	10	0,999	1,1	14
C ₃ ^{2F}	0,93	5,4	7	0,986	2,6	10	0,991	1,7	14
C ₄ ^{2F}	0,57	0,6	7	0,485	1,1	10	0,759	0,7	14
C ₅ ^{2F}	0,97	1,4	7	0,979	1,2	10	0,990	0,7	14
C ₂ ^{3F}	0,97	2,2	7	0,996	0,9	10	0,998	0,6	12
C ₃ ^{3F}	/	/	/	0,969	7,8	9	0,999	1,0	11
C ₄ ^{3F}	/	/	/	0,903	1,9	10	0,919	1,6	12
C ₅ ^{3F}	0,85	0,6	7	0,829	0,8	10	0,894	0,6	12
C ₂ ^{2T}	/	/	/	0,975	7,3	11	0,999	1,0	15
C ₃ ^{2T}	0,93	4,5	8	0,983	2,5	11	0,992	1,4	15
C ₄ ^{2T}	0,93	0,6	8	0,859	1,0	11	0,896	0,7	15
C ₅ ^{2T}	0,99	1,6	8	0,965	2,5	11	0,993	1,0	15
C ₂ ^{3T}	0,97	3,3	8	0,993	1,8	11	0,993	1,7	13
C ₃ ^{3T}	/	/	/	0,986	4,8	11	0,999	1,1	13
C ₄ ^{3T}	0,78	3,0	8	0,902	2,6	11	0,960	1,5	13

TABLEAU III.7 (suite)

carbone	Modèle F-R ⁽ⁱ⁾			Modèle F-R-Q			Modèle F-R-Q optimisé		
	r	σ	N	r	σ	N	r	σ	N
C ₅ ^{3T}	0,93	0,4	9	0,835	0,9	11	0,936	0,5	13
C ₂ ^{2S}	/	/	/	0,982	6,6	11	0,999	1,5	15
C ₃ ^{2S}	0,93	4,6	8	0,984	2,5	11	0,996	1,1	15
C ₄ ^{2S}	0,87	0,9	8	0,878	1,0	11	0,916	0,7	15
C ₅ ^{2S}	0,99	1,6	8	0,965	2,6	11	0,996	0,8	15
C ₂ ^{3S}	0,98	3,4	7	0,995	1,6	10	0,989	2,3	12
C ₃ ^{3S}	/	/	/	0,982	5,5	10	0,999	1,3	12
C ₄ ^{3S}	0,64	2,5	7	0,892	2,2	10	0,940	1,5	12
C ₅ ^{3S}	0,89	0,9	7	0,908	0,9	10	0,953	0,6	12

(i) référence 68

r : coefficient de corrélation

 σ : déviation standard en ppm

N : nombre de substituants étudiés

II.4 Application du modèle F.R.Q optimisé à d'autres composés éthyléniques ou aromatiques monosubstitués.

Les paramètres F.R.Q optimisés ont été utilisés pour déterminer les coefficients a,b,c,d des carbones des séries suivantes :

- éthylènes monosubstitués (36)
- fluorobenzènes substitués en para (81)
- toluènes substitués en ortho (78)
- pyridines substituées en ortho (82)

Le tableau III.8 résume les substituants, dont les paramètres optimisés sont connus, disponibles pour chacune de ces familles.

Les tableaux III.9 à III.12 permettent de comparer les résultats obtenus avec les paramètres usuels et ceux optimisés.

A l'exception du carbone 5 pour les pyridines substituées en ortho, les nouvelles valeurs des paramètres F,R,Q permettent :

- une diminution notable des déviations standards des coefficients a,b,c,d
- une amélioration sensible du coefficient de corrélation
- une meilleure représentation des déplacements chimiques, les écarts moyens étant plus faibles.

Ainsi sur les 175 déplacements chimiques étudiés dans ce paragraphe, 116 (66,3%) sont mieux estimés avec les paramètres F,R,Q optimisés. 121 écarts (69,1%) sont inférieurs à 1 ppm et 18 (10,3%) supérieurs à 2 ppm contre respectivement 104 (59,4%) et 42 (24%) avec les anciens paramètres. De plus un seul écart est supérieur à 5 ppm au lieu de 6.

II.5 Conclusion.

La méthode F.R.Q optimisée permet de rendre compte de façon précise des déplacements chimiques des furannes, thiophènes et sélénophènes monosubstitués. Sa généralisation à d'autres com-

TABLEAU III.8 Substituants étudiés.

substituant	éthylènes (a)	fluoro benzènes (b)	toluènes (c)	pyridines (d)
H	X	X	X	X
OCH ₃	X	X	X	X
F		X	X	X
Cl	X	X	X	X
Br	X	X	X	X
I	X	X	X	
CH ₃	X	X	X	X
CHO	X	X	X	X
COCH ₃	X	X	X	X
CN	X	X	X	X
NO ₂	X	X	X	

(a) : éthylènes monosubstitués (36)

(b) : fluorobenzènes substitués en para (81)

(c) : toluènes substitués en ortho (78)

(d) : pyridines substituées en ortho (82)

TABLEAU III.9 Comparaison des méthodes F-R-Q optimisée et F-R-Q pour les éthylènes monosubstitués.

A) F-R-Q optimisé

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	σ_δ	écart moyen	$\Delta\delta$
C $_\alpha$	-1,50	-28,03	21,26	13,3	0,84	3,01	0,78	2,1	0,996	2,2	1,4	68,6
C $_\beta$	3,17	-38,43	-9,76	92,5	0,56	2,02	0,52	1,4	0,997	1,5	1,1	53,4

B) F-R-Q

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	σ_δ	écart moyen	$\Delta\delta$
C $_\alpha$	-1,55	-29,06	21,48	14,1	3,36	7,77	1,95	4,9	0,978	5,2	3,3	68,6
C $_\beta$	3,60	-38,72	-9,45	91,7	1,01	2,33	0,58	1,5	0,997	1,6	0,9	53,4

Les notations utilisées sont celles du tableau III.3

TABLEAU III.10 Comparaison des méthodes F-R-Q optimisée et F-R-Q pour les fluorobenzènes substitués en para.

A) F-R-Q optimisé

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	σ_δ	écart moyen	$\Delta\delta$
C ₁	-0,18	-9,24	-0,84	-33,4	0,19	0,69	0,17	0,4	0,989	0,5	0,3	9,1
C ₂	-0,64	1,29	-0,86	14,4	0,14	0,50	0,12	0,3	0,957	0,4	0,2	3,5
C ₃	1,92	-4,57	-6,40	12,7	0,43	1,56	0,38	1,0	0,992	1,2	0,8	25,1
C ₄	-2,96	-16,50	20,02	-48,2	0,79	2,86	0,69	1,9	0,996	2,1	1,4	69,3

B) F-R-Q

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	σ_δ	écart moyen	$\Delta\delta$
C ₁	-0,27	-9,88	-0,72	-33,6	0,52	1,21	0,29	0,7	0,971	0,8	0,5	9,1
C ₂	-0,32	1,72	-0,94	14,3	0,43	0,99	0,24	0,6	0,855	0,7	0,5	3,5
C ₃	2,62	-3,91	-6,75	13,4	1,46	3,38	0,81	2,0	0,967	2,3	1,4	25,1
C ₄	-4,30	-16,67	20,85	-49,13	3,43	7,95	1,90	4,8	0,975	5,4	3,9	69,3

Les notations sont celles du tableau III.3
Le carbone 1 est celui portant le fluor.

TABLEAU III.11 Comparaison des méthodes F-R-Q optimisée et F-R-Q pour les toluènes substitués en ortho.

A) F-R-Q optimisé

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	σ_δ	écart moyen	$\Delta\delta$
C ₁	-2,00	6,92	4,09	128,2	0,41	1,49	0,36	1,0	0,986	1,1	0,7	17,1
C ₂	3,80	11,68	-17,46	174,1	1,14	4,10	1,00	2,7	0,990	3,1	2,0	60,4
C ₃	-2,12	5,52	6,84	113,2	0,81	2,92	0,71	1,9	0,975	2,2	1,5	29,3
C ₄	0,61	-1,17	0,13	125,8	0,16	0,59	0,14	0,4	0,858	0,4	0,3	2,1
C ₅	0,32	14,33	0,79	127,3	0,26	0,94	0,23	0,6	0,990	0,7	0,5	13,3
C ₆	0,84	2,94	-0,61	132,0	0,17	0,61	0,15	0,4	0,935	0,5	0,3	3,7

B) F-R-Q

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	σ_δ	écart moyen	$\Delta\delta$
C ₁	-2,92	6,50	4,41	127,5	1,01	2,35	0,56	1,4	0,972	1,6	0,9	17,1
C ₂	5,65	12,00	-18,37	175,3	3,23	7,49	1,79	4,5	0,972	5,1	3,7	60,4
C ₃	-3,22	4,30	7,31	112,3	1,84	4,25	1,02	2,5	0,957	2,9	1,8	29,3
C ₄	0,44	-1,57	0,18	125,9	0,41	0,95	0,23	0,7	0,665	0,6	0,5	2,1
C ₅	0,70	15,60	0,61	127,6	0,46	1,06	0,25	0,6	0,989	0,7	0,5	13,3
C ₆	0,76	2,69	-0,62	132,1	0,63	1,47	0,35	0,9	0,635	1,0	0,6	3,7

Les notations sont celles du tableau III.3
Le carbone 1 est celui portant le groupement méthyle.

TABLEAU III.12 Comparaison des méthodes F-R-Q optimisée et F-R-Q pour les pyridines substituées en ortho.

A) F-R-Q optimisé

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	$\sigma\delta$	écart moyen	$\Delta\delta$
C ₂	2,51	-6,47	11,64	14,2	1,62	6,08	1,70	4,2	0,966	3,2	1,9	30,5
C ₃	1,64	5,99	-7,83	88,7	0,55	2,08	0,58	1,5	0,992	1,1	0,7	18,7
C ₄	-1,53	1,70	-0,14	56,3	0,62	2,33	0,65	1,6	0,799	1,2	0,7	5,4
C ₅	-0,56	-10,74	-0,90	70,9	0,65	2,45	0,69	1,7	0,957	1,3	0,8	11,4
C ₆	0,11	1,55	-1,55	47,2	0,33	1,24	0,35	0,9	0,919	0,7	0,3	3,7

B) F-R-Q

carbone	a	b	c	d	σ_a	σ_b	σ_c	σ_d	r	$\sigma\delta$	écart moyen	$\Delta\delta$
C ₂	1,62	-2,55	10,19	17,7	3,29	9,06	2,34	5,2	0,956	3,6	2,4	30,5
C ₃	3,44	8,92	-8,59	90,1	2,14	5,89	1,52	3,4	0,960	2,4	1,4	18,7
C ₄	-1,41	1,88	0,02	55,8	1,45	3,97	1,03	2,3	0,631	1,6	1,0	5,4
C ₅	-0,65	-12,11	-0,54	70,3	0,95	2,60	0,67	1,5	0,973	1,0	0,6	11,4
C ₆	1,20	3,10	-1,90	47,8	0,46	1,27	0,33	0,7	0,952	0,5	0,3	3,7

Les notations sont celles du tableau III.3
Le carbone C₂ est le carbone portant le substituant.

posés aromatiques semble possible. Malheureusement le processus itératif employé ne permet plus d'affirmer que les effets inductifs et mésomères restent différenciés, ce qui était déjà fortement contesté pour le modèle F.R.Q (75). La notation F,R,Q pour les paramètres, conservée ici par commodité, n'a plus de signification réelle. Ceci peut être constaté par le fait que F et R ne sont plus nuls pour l'hydrogène. Il est donc illusoire d'utiliser les valeurs relatives des paramètres a,b,c pour étudier la transmission de l'effet inductif ou mésomère du substituant sur les différents carbones.

Un traitement mathématique plus complexe, utilisant les techniques de l'analyse factorielle (analyse en composantes principales) devrait permettre de déterminer, pour un jeu de déplacements chimiques donné, le nombre de paramètres nécessaires et suffisants à attribuer à chaque substituant. Cependant les résultats obtenus, fondés sur les valeurs relatives des vecteurs propres de la matrice des données, ne sont pas toujours sans ambiguïté. Ainsi pour rendre compte des déplacements chimiques des carbones substitués en ortho, il faut toujours 3 paramètres, 2 pouvant parfois suffire pour les carbones éloignés (73,74,83,84).

De telles méthodes, souvent très précises, sont lourdes à utiliser et nécessitent la connaissance de nombreux paramètres, pas toujours connus. Elles sont peu évolutives. Une détermination statistiquement valable des paramètres d'un nouveau substituant nécessite la connaissance d'au moins dix déplacements chimiques influencés de façon significative par celui ci.

Il est donc nécessaire de pouvoir utiliser d'autres méthodes, tirant parti des analogies existant entre les composés étudiés et des composés de référence simples.

III- CALCUL DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES PAR CORRELATION AVEC DES COMPOSES PORTANT LE MEME SUBSTITUANT.

III.1 Choix des composés de référence.

GRONOWITZ et al. (69) ont indiqué qu'il existait une bonne corrélation entre les déplacements chimiques des carbones substitués dans les thiophènes et ceux du carbone correspondant en série benzénique monosubstituée.

MACIEL (85), dès 1965, a constaté une corrélation linéaire relativement satisfaisante entre les déplacements chimiques des carbones vinyliques et ceux des carbones C1 et C ortho des composés benzéniques monosubstitués correspondants.

Nous avons donc cherché, de façon systématique, s'il existait des corrélations linéaires simples entre les déplacements chimiques des carbones des furannes, thiophènes et sélénophènes monosubstitués et ceux des séries éthyléniques et benzéniques correspondantes, pour lesquelles de nombreux déplacements chimiques sont connus (17,86). Ceux utilisés pour établir nos corrélations sont indiqués dans le tableau III.13.

GRONOWITZ et al. (68,70) ayant constaté des analogies entre les déplacements chimiques dans les séries homologues, nous avons aussi essayé de relier les déplacements chimiques des composés hétérocycliques étudiés à ceux des carbones des thiophènes substitués en 2, composés pour lesquels le plus de données sont disponibles.

III.2 Résultats.

La méthode mathématique utilisée est la régression linéaire selon les moindres carrés.

Quelque soit la série utilisée comme référence, nous avons constaté qu'il n'y a pas de corrélation satisfaisante pour les carbones en méta du substituant. Ces carbones étant très peu influencés par celui ci, la valeur du déplacement chimique de ces

TABLEAU III.13 Déplacements chimiques des carbones éthyléniques et benzéniques monosubstitués^(a).

substituant	C _α ^(b)	C _β	C ₁	C _o	C _m	C _p
H	123,0	123,0	128,5	128,5	128,5	128,5
OCH ₃	153,2	84,1	159,9	114,1	129,5	120,8
SCH ₃	133,4	107,7	138,6	126,8	128,8	125,0
F	/	/	163,3	115,6	129,9	124,0
Cl	126,1	117,4	134,7	128,9	129,8	126,6
Br	115,6	122,1	123,0	131,9	130,2	126,9
I	85,4	130,5	96,5	138,5	131,5	129,5
CH ₃	134,4	115,2	137,8	129,3	128,5	125,6
CH ₂ OH	139,1	113,7	140,5	127,5	128,5	127,5
CHO	136,4	136,0	137,1	129,8	129,1	134,0
COCH ₃	138,5	129,3	137,6	128,6	128,5	132,7
COOH	128,0	131,9	130,6	130,0	128,5	133,6
COOCH ₃	128,7	129,9	130,6	129,6	128,6	133,0
CN	107,7	137,8	113,1	132,1	129,1	132,4
NO ₂	144,7	121,5	148,7	123,7	129,4	134,3

(a) les déplacements chimiques proviennent des références 17,86. Ils ont été mesurés dans CDCl₃ avec la TMS comme référence.

(b) C_α carbone substitué en série éthylénique
 C₁, C_o, C_m, C_p : carbones respectivement substitué, ortho, méta ou para en série benzénique.

carbones dans les composés non substitués est une approximation acceptable (86b).

Les tableaux III.14 à III.16 indiquent les corrélations à utiliser et les principaux paramètres calculés.

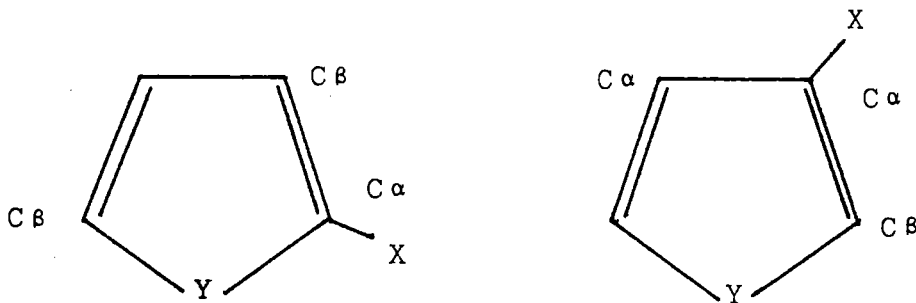
Le carbone référence dont le déplacement chimique doit être utilisé est indiqué en colonne 2. Pour un substituant X donné, le déplacement chimique δ_X d'un carbone hétérocyclique est obtenu à partir de celui du carbone de référence concerné $\delta_{R,X}$ par la relation

$$\delta_X = A \cdot \delta_{R,X} + B$$

a) Corrélation avec les composés vinyliques.

Cette corrélation est nette pour les carbones 2 et 3 des composés hétérocycliques. Il existe une relation avec C_α pour le carbone substitué, avec C_β pour l'autre carbone. Les coefficients de corrélation sont assez bons mais les erreurs standards restent élevées.

Pour les autres carbones les coefficients de corrélation sont plus faibles mais les erreurs standards meilleures, les déplacements chimiques de ces carbones étant moins modifiés par le substituant ($\Delta\delta$ entre 11 et 25 ppm). Les schémas ci-dessous résument les corrélations à utiliser.



Y : O, S, Se

X : substituant

TABLEAU III.14 Corrélations avec les composés vinyliques.

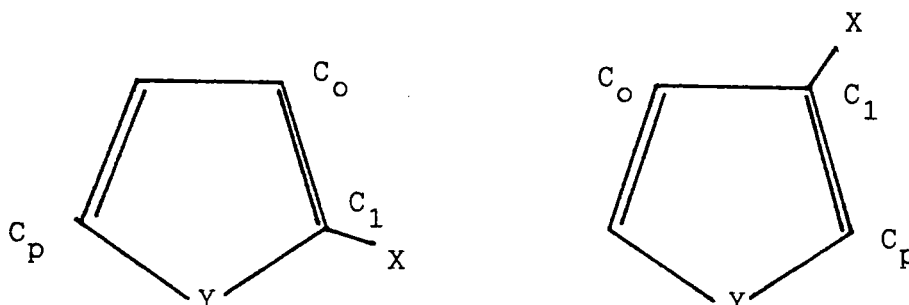
carbone étudié	carbone corrélé	A	B	σ (A)	σ (B)	r	$\sigma\delta$	E	$\Delta\delta$	N
C ₂ ^{2F}	C _{α}	1,09	2,1	0,09	11,2	0,965	5,3	4,2	74,6	14
C ₃ ^{2F}	C _{β}	0,74	22,9	0,08	10,0	0,934	4,1	2,4	43,5	14
C ₅ ^{2F}	C _{β}	0,28	111,5	0,03	3,9	0,928	1,6	1,0	15,7	14
C ₂ ^{3F}	C _{β}	0,49	83,8	0,05	5,8	0,956	2,3	1,8	28,9	12
C ₃ ^{3F}	C _{α}	1,22	-38,7	0,06	7,7	0,989	3,5	2,7	87,3	11
C ₄ ^{3F}	C _{α}	-0,15	130,6	0,03	4,3	0,828	2,0	1,5	11,8	12
C ₂ ^{2T}	C _{α}	1,33	-38,2	0,04	5,1	0,995	2,4	1,8	93,8	14
C ₃ ^{2T}	C _{β}	0,57	60,2	0,07	8,1	0,928	3,3	1,8	34,4	14
C ₅ ^{2T}	C _{β}	0,41	78,8	0,06	7,0	0,901	2,9	2,0	23,2	14
C ₂ ^{3T}	C _{β}	0,73	36,6	0,05	5,7	0,980	2,3	1,8	40,7	12
C ₃ ^{3T}	C _{α}	1,17	-18,5	0,05	7,0	0,989	3,2	2,3	79,0	12
C ₄ ^{3T}	C _{α}	-0,19	151,8	0,03	4,1	0,880	1,9	1,4	15,6	12
C ₂ ^{2S}	C _{α}	1,43	-45,9	0,03	4,2	0,997	2,0	1,4	97,0	14
C ₃ ^{2S}	C _{β}	0,60	59,4	0,06	7,3	0,946	3,0	1,9	34,9	14
C ₅ ^{2S}	C _{β}	0,44	81,6	0,06	7,6	0,898	3,1	2,1	24,6	14
C ₂ ^{3S}	C _{β}	0,85	27,8	0,07	8,3	0,970	3,3	2,6	47,5	12
C ₃ ^{3S}	C _{α}	1,19	-20,2	0,07	9,5	0,981	4,4	3,6	81,8	12
C ₄ ^{3S}	C _{α}	-0,17	152,3	0,03	4,3	0,853	2,0	1,5	13,6	12

Les notations des carbones sont celles des tableaux III.1 et III.13
A = pente ; B = ordonnée à l'origine
 σ (A), σ (B) = déviation standard de A, B
r = coefficient de corrélation
 $\sigma\delta$ = erreur standard d'estimation; E = écart moyen
 $\Delta\delta$ = plage des déplacements chimiques des carbones étudiés
N = nombre de substituants étudiés.

b) Corrélation avec les composés benzéniques.

Comme précédemment, quelque soit l'hétéroatome, le carbone benzénique à utiliser dans les corrélations ne dépend que du site substitué. Les coefficients de corrélation sont médiocres, les erreurs standards élevées. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les relations entre carbones substitués en série hétérocyclique et benzénique.

Les schémas ci-dessous résument les corrélations à utiliser.



Y : O, S, Se

X : substituant

c) Corrélation avec les composés thiophéniques substitués en position 2.

Ces corrélations fournissent les meilleurs résultats. Ceci était escompté pour les séries furannes et sélénophènes substituées en position 2. Le déplacement chimique de chaque carbone de ces séries peut être relié à celui du carbone homologue en série thiophénique (mais pour le carbone en méta, C₄, la corrélation est médiocre, $r = 0,75$ et $0,9$).

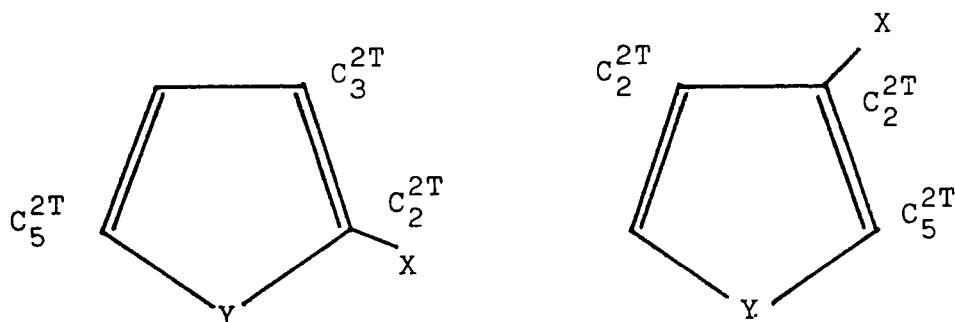
Pour les séries substituées en position 3, les coefficients de corrélation sont bons sauf pour les carbones C₄. Pour ces carbones, les écarts moyens constatés restent faibles; leurs déplacements chimiques étant assez peu influencés par le substituant.

Les schémas suivants résument les corrélations à utiliser :

TABLEAU III.15 Corrélations avec les composés benzéniques.

carbone étudié	carbone corrélé	A	B	$\sigma(A)$	$\sigma(B)$	r	$\sigma\delta$	E	$\Delta\delta$	N
C ₂ ^{2F}	C ₁	1,16	- 11,9	0,14	19,1	0,920	7,8	6,7	74,6	14
C ₃ ^{2F}	C _o	1,67	-102,2	0,35	45,5	0,806	6,8	5,9	43,5	14
C ₅ ^{2F}	C _p	0,85	35,2	0,16	20,1	0,845	2,3	1,7	15,7	14
C ₂ ^{3F}	C _p	1,59	- 61,4	0,24	31,1	0,902	3,4	2,4	28,9	12
C ₃ ^{3F}	C ₁	1,34	- 59,9	0,11	13,9	0,973	5,4	4,6	87,3	11
C ₄ ^{3F}	C _o	0,48	49,5	0,11	13,9	0,814	2,1	1,6	11,8	12
C ₂ ^{2T}	C ₁	1,38	- 50,7	0,09	12,2	0,973	5,6	4,6	93,8	15
C ₃ ^{2T}	C _o	1,47	- 58,8	0,20	26,0	0,894	4,7	4,1	34,4	15
C ₅ ^{2T}	C _p	1,55	- 72,0	0,19	24,8	0,913	3,0	2,1	23,2	15
C ₂ ^{3T}	C _p	2,53	-201,6	0,34	44,2	0,912	5,2	4,1	40,7	13
C ₃ ^{3T}	C ₁	1,18	- 26,7	0,10	13,9	0,961	6,3	5,1	79,0	13
C ₄ ^{3T}	C _o	0,67	41,5	0,07	8,4	0,951	1,5	1,1	17,7	13
C ₂ ^{2S}	C ₁	1,46	- 55,9	0,10	14,0	0,969	6,4	5,1	97,0	15
C ₃ ^{2S}	C _o	1,49	- 59,2	0,20	25,8	0,899	4,6	3,9	34,9	15
C ₅ ^{2S}	C _p	1,64	- 77,9	0,18	23,0	0,932	2,8	2,1	24,6	15
C ₂ ^{3S}	C _p	2,79	-229,1	0,34	43,7	0,934	4,8	3,4	47,5	12
C ₃ ^{3S}	C ₁	1,27	- 36,7	0,14	18,2	0,947	7,4	6,3	81,8	12
C ₄ ^{3S}	C _o	0,55	60,0	0,10	13,5	0,855	2,0	1,5	13,6	12

Les notations des carbones sont celles des tableaux III.1 et III.13
 Les notations des paramètres sont celles du tableau III.14



Y : O, S, Se

X : substituant

III.3 Comparaison des différentes corrélations.

Le tableau III.17 indique les coefficients de corrélation supérieurs à 0,9. Ceux obtenus par la méthode F.R.Q optimisée ont été ajoutés à titre comparatif.

Pour les carbones substitués, il existe une bonne corrélation avec les carbones correspondants des séries de référence. Nous les avons représentées sur les figures III.1 à III.3 pour le carbone C_3^{2T} qui est un cas moyen intéressant particulièrement notre laboratoire.

Les corrélations avec les séries benzéniques et éthyléniques ne s'appliquent pratiquement qu'aux carbones C2 et C3. Les résultats les plus médiocres sont obtenus avec la série benzénique, coefficient de corrélation maximum de 0,973. A titre d'exemple les figures III.4 à III.6 donnent les corrélations applicables au carbone C_2^{3T} .

L'écart moyen constaté sur l'ensemble des déplacements chimiques des 18 carbones étudiés (les carbones en méta étant exclus) est de

- 1,7 ppm en utilisant les thiophènes substitués en 2
- 2,1 ppm en utilisant les composés vinyliques
- 3,7 ppm en utilisant les composés benzéniques.

TABLEAU III.16 Corrélations avec les composés thiophéniques substitués en position 2.

carbone étudié	carbone corrélé	A	B	$\sigma(A)$	$\sigma(B)$	r	$\sigma\delta$	E	$\Delta\delta$	N
C ₂ ^{2F}	C ₂ ^{2T}	0,83	32,7	0,05	7,1	0,976	4,3	3,4	74,6	14
C ₃ ^{2F}	C ₃ ^{2T}	1,27	- 52,5	0,04	5,3	0,994	1,3	1,0	43,5	14
C ₅ ^{2F}	C ₅ ^{2T}	0,64	63,0	0,04	5,1	0,982	0,9	0,7	15,7	14
C ₂ ^{3F}	C ₅ ^{2T}	1,09	3,8	0,10	13,4	0,957	2,3	1,8	28,9	12
C ₃ ^{3F}	C ₂ ^{2T}	0,91	- 2,4	0,02	3,2	0,997	1,9	1,4	87,3	11
C ₄ ^{3F}	C ₂ ^{2T}	-0,12	126,4	0,02	3,1	0,848	1,9	1,5	11,8	12
C ₂ ^{3T}	C ₅ ^{2T}	1,55	- 74,3	0,13	17,0	0,962	3,5	2,6	40,7	13
C ₃ ^{3T}	C ₂ ^{2T}	0,87	16,1	0,02	3,2	0,996	2,1	1,7	79,0	13
C ₄ ^{3T}	C ₂ ^{2T}	-0,16	149,0	0,03	3,4	0,891	2,2	1,7	17,7	13
C ₂ ^{2S}	C ₂ ^{2T}	1,06	- 2,6	0,02	2,7	0,998	1,7	1,2	97,0	15
C ₃ ^{2S}	C ₃ ^{2T}	1,01	1,5	0,02	2,7	0,997	0,8	0,5	34,9	15
C ₅ ^{2S}	C ₅ ^{2T}	1,03	1,7	0,03	3,7	0,995	0,8	0,6	24,6	15
C ₂ ^{3S}	C ₅ ^{2T}	1,82	-103,8	0,19	25,2	0,947	4,3	3,4	47,5	12
C ₃ ^{3S}	C ₂ ^{2T}	0,90	13,5	0,04	4,7	0,992	2,8	2,3	81,8	12
C ₄ ^{3S}	C ₂ ^{2T}	-1,13	147,4	0,02	3,2	0,868	1,9	1,4	13,6	12

Les notations des carbones sont celles du tableau III.1

Les notations des paramètres sont celles du tableau III.14

TABLEAU III.17 Coefficients de corrélation supérieurs à 0,9

	C_α	C_β	C_1	C_o	C_p	C_2^{2T}	C_3^{2T}	C_5^{2T}	F-R-Q (i)
C_2^{2F}	0,965		0,920			0,976			0,999
C_3^{2F}		0,934					0,994	0,954	0,991
C_5^{2F}		0,923					0,978	0,982	0,990
C_2^{3F}		0,956			0,902		0,941	0,957	0,998
C_3^{3F}	0,989		0,973			0,997			0,999
C_4^{3F}									0,919
C_2^{2T}	0,995		0,973			/			0,999
C_3^{2T}		0,928					/	0,949	0,992
C_5^{2T}		0,901			0,913		0,949	/	0,993
C_2^{3T}		0,980			0,912		0,950	0,962	0,993
C_3^{3T}	0,989		0,961			0,996			0,999
C_4^{3T}			0,920	0,951					0,960
C_2^{2S}	0,997		0,969			0,998			0,999
C_3^{2S}		0,946					0,997	0,950	0,996
C_5^{2S}					0,932		0,928	0,995	0,996
C_2^{3S}		0,970			0,934		0,911	0,947	0,989
C_3^{3S}	0,981		0,947			0,992			0,999
C_4^{3S}									0,940

(i) méthode F-R-Q optimisée

(ii) les notations utilisées sont celles des tableaux III.1 et III.13

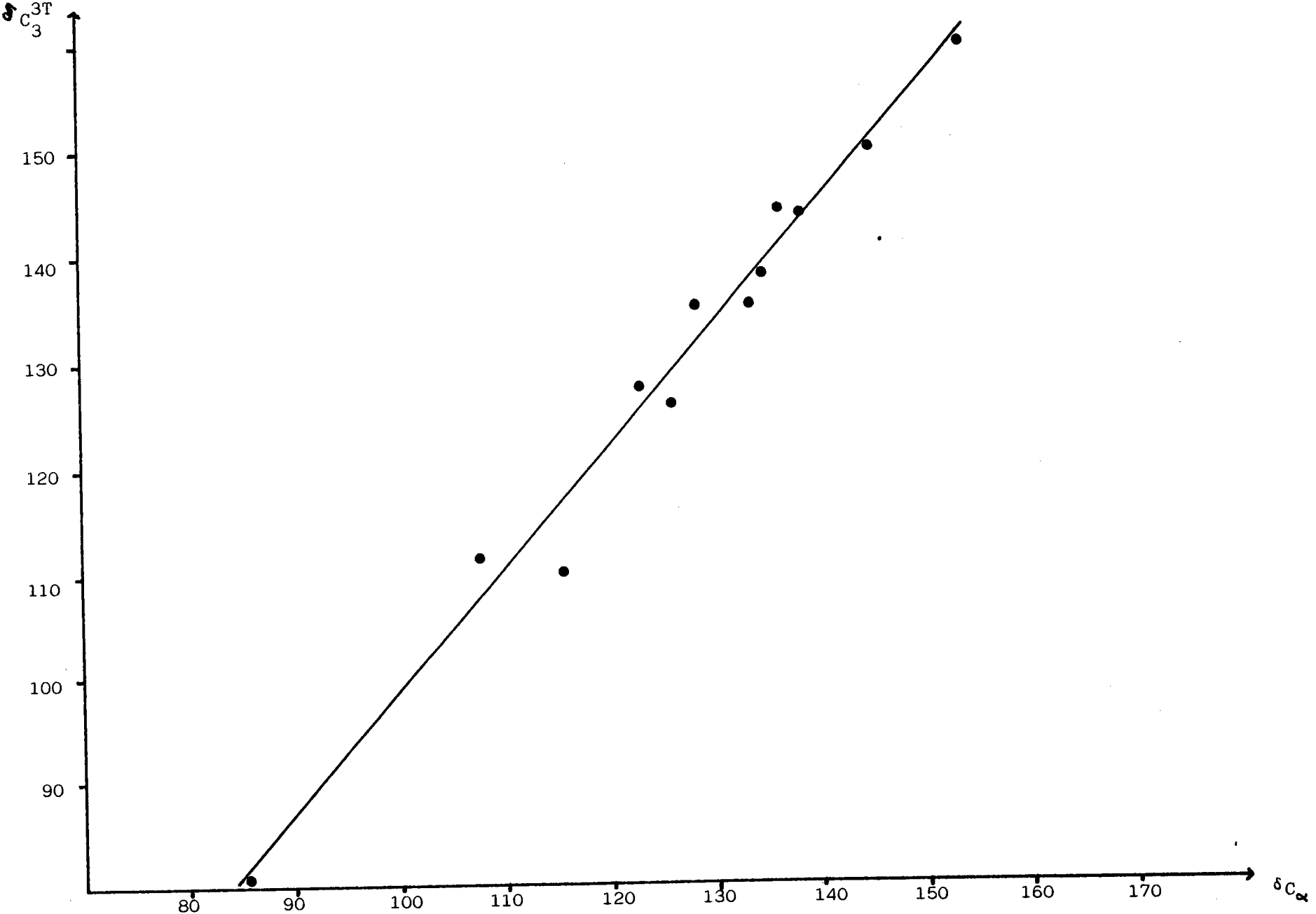


Figure III.1 : $\delta_{C_3}^{3T}$ en fonction de δ_{C_α} et droite des moindres carrés.

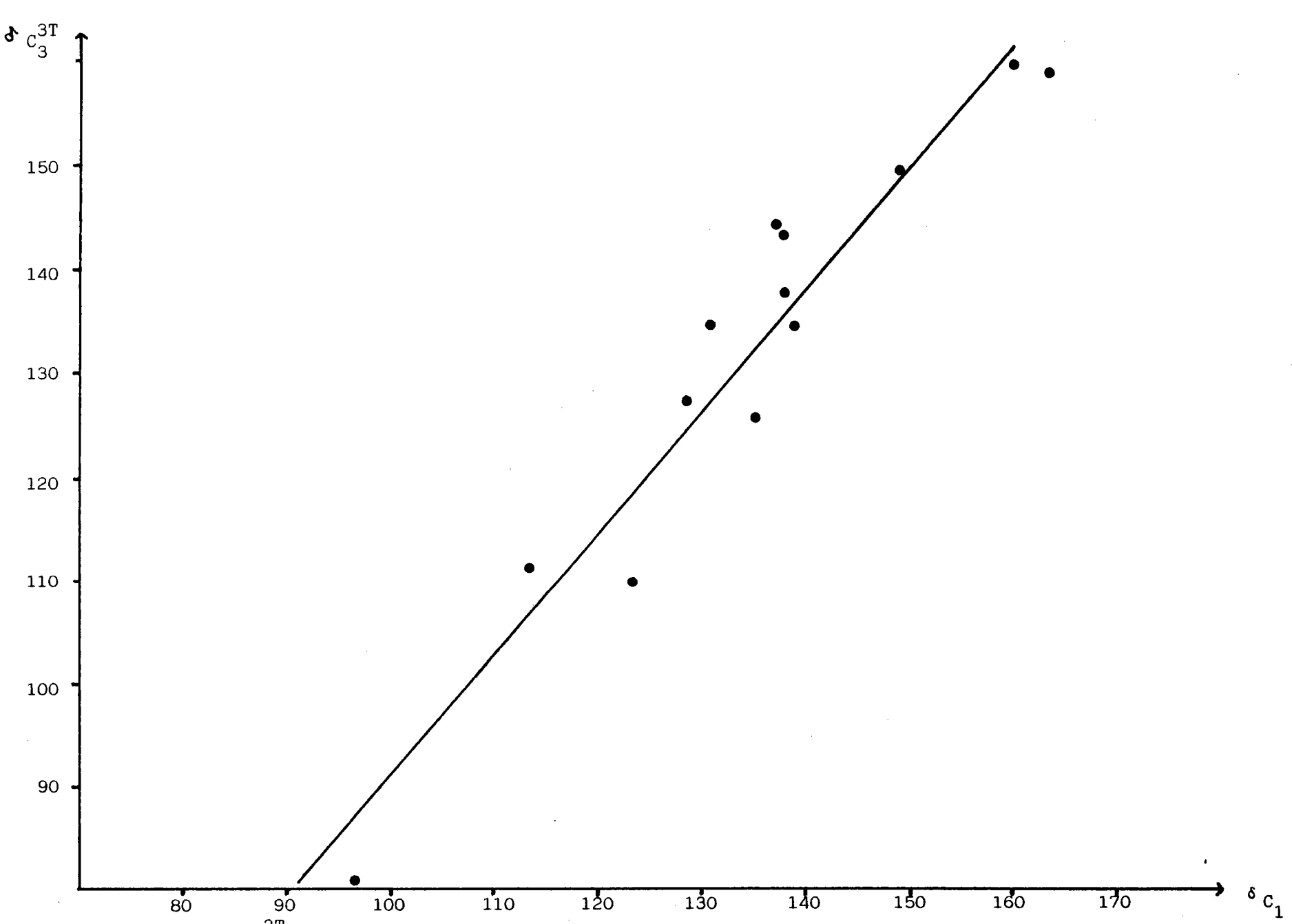


Figure III.2 : δC_3^{3T} en fonction de δC_1 et droite des moindres carrés.

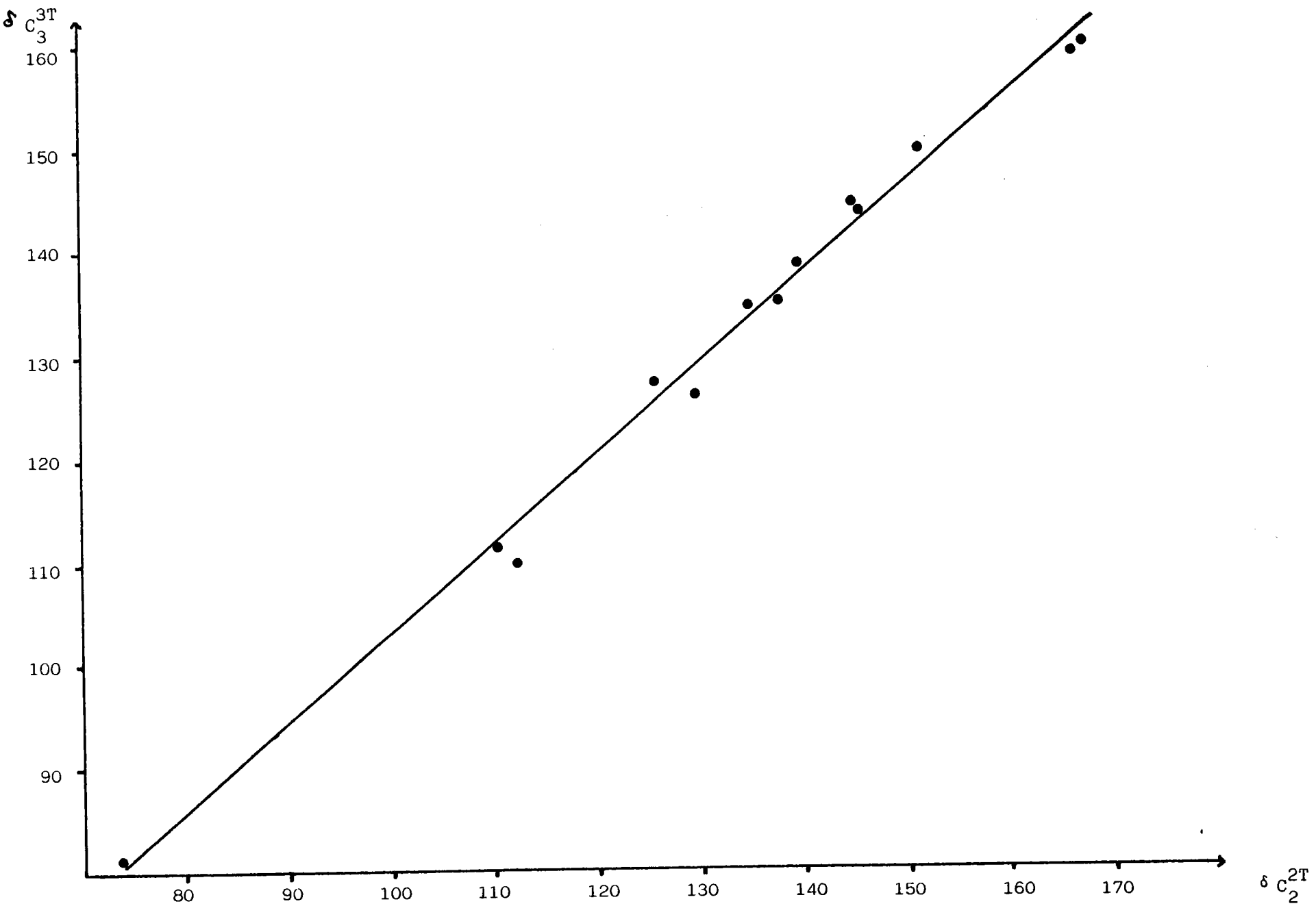


Figure III.3 : δC_3^{3T} en fonction de δC_2^{2T} et droite des moindres carrés.

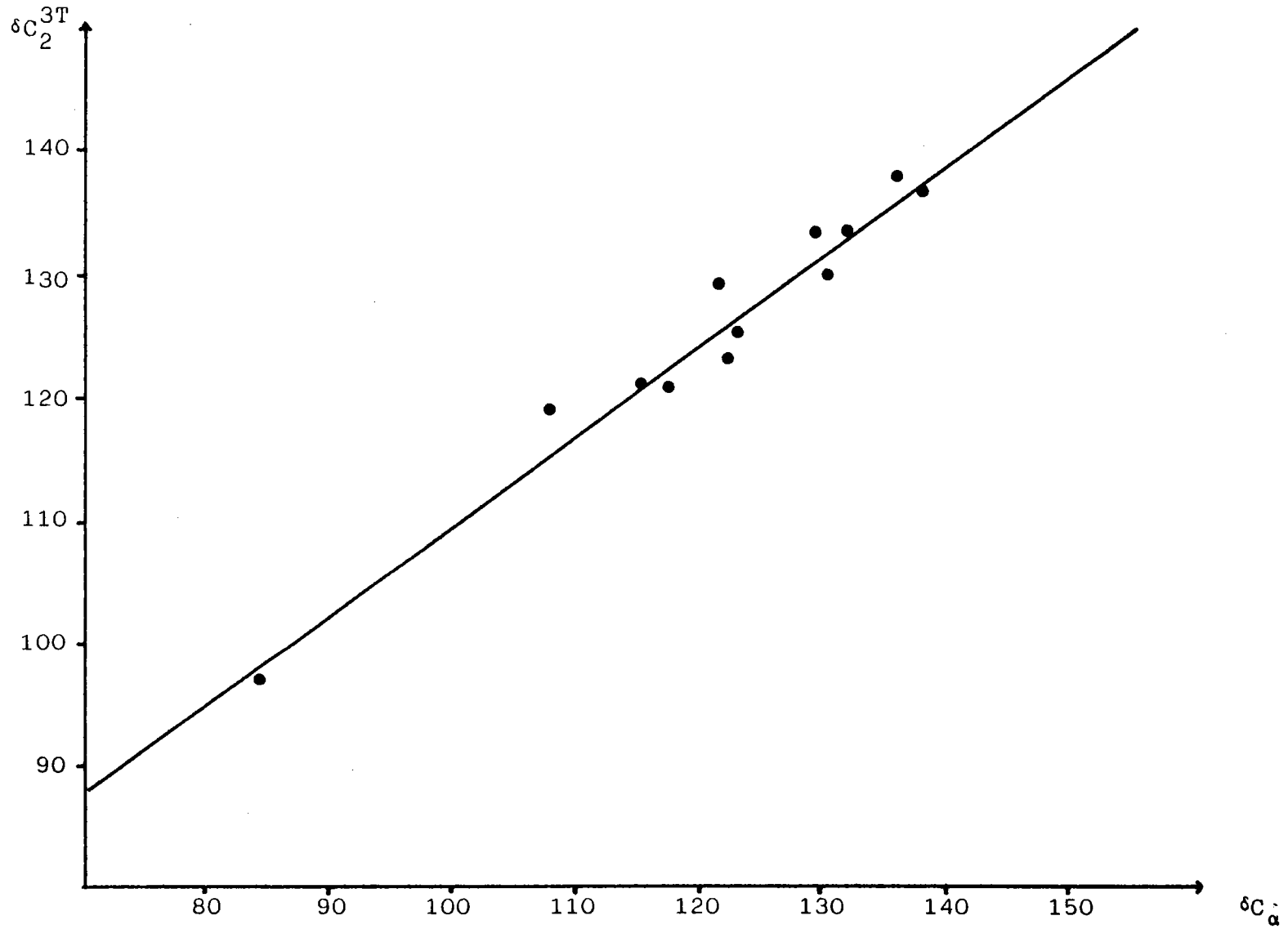


Figure III.4 : δC_2^{3T} en fonction de δC_α et droite des moindres carrés.

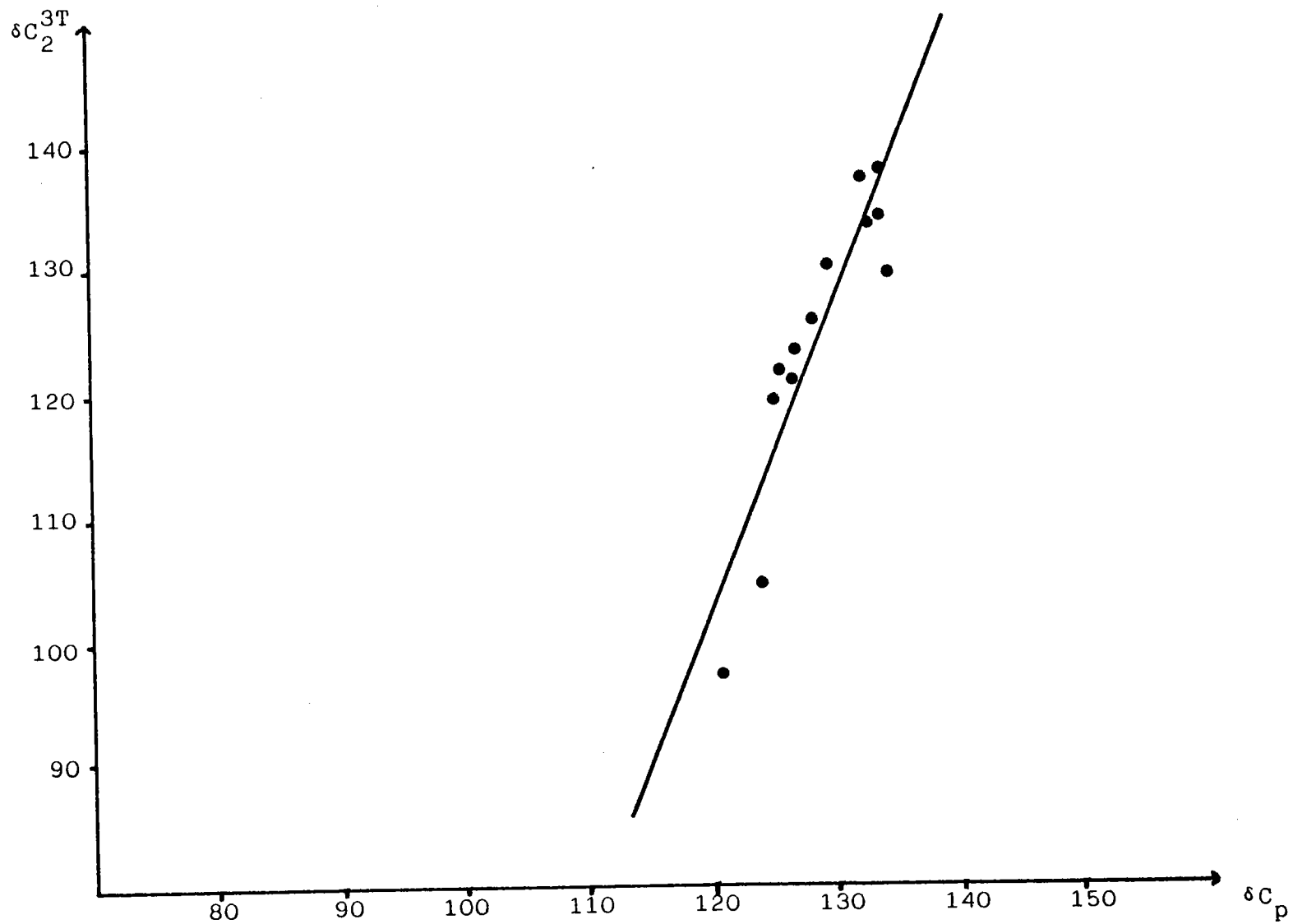


Figure III.5 : δC_2^{3T} en fonction de δC_p et droite des moindres carrés.

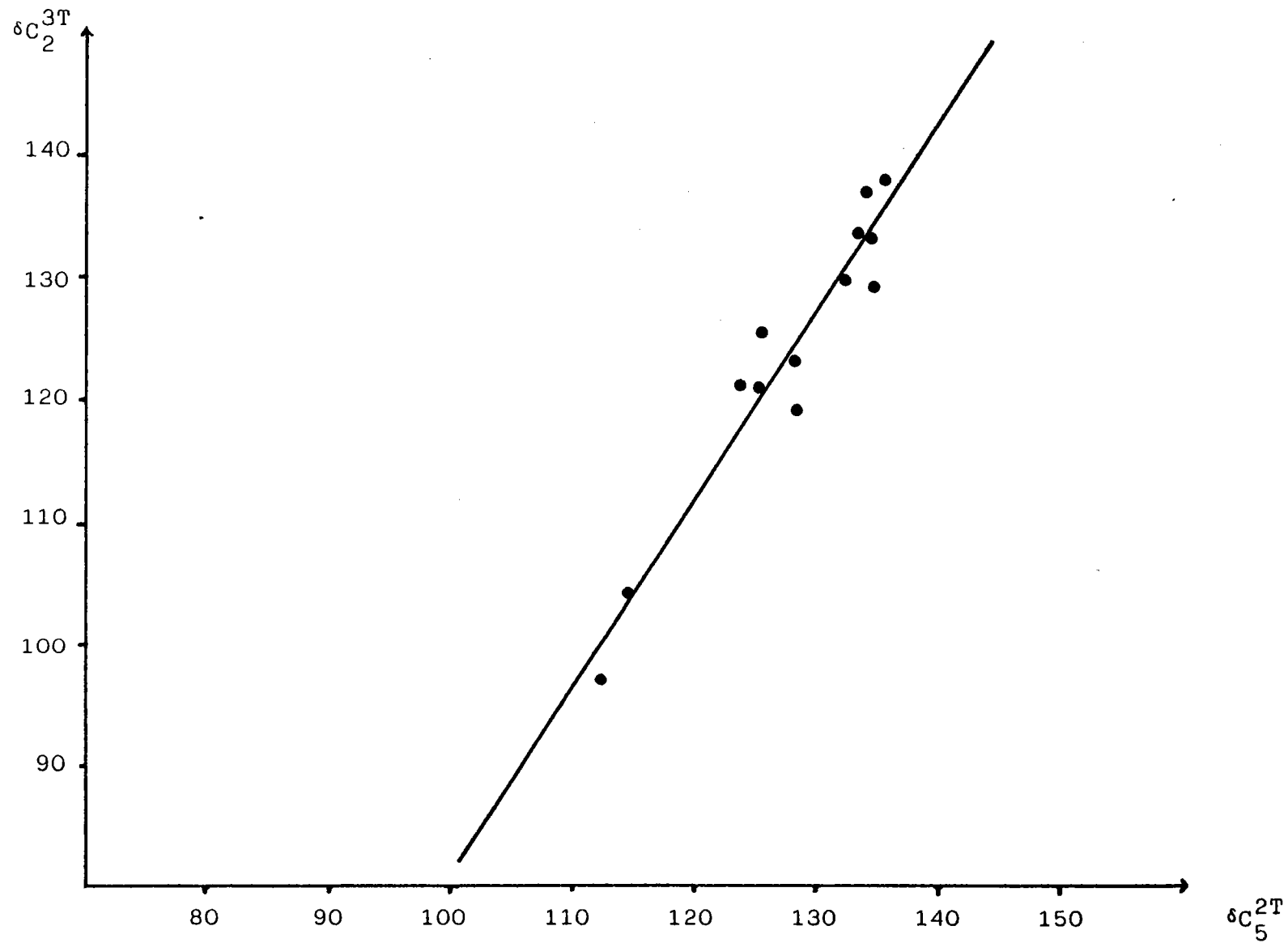


Figure III.6 : δC_2^{3T} en fonction de δC_5^{2T} et droite des moindres carrés.

Il est à noter que cet écart n'est que de 0,80 ppm en utilisant les paramètres F,R,Q optimisés calculés précédemment.

IV- CONCLUSION.

La prévision des déplacements chimiques des furannes, thiophènes et sélénophènes monosubstitués est possible. La méthode paramétrique que nous avons optimisée pour ces composés donne les résultats les plus précis. Son inconvénient principal est la nécessité de connaître 4 paramètres pour chaque carbone et 3 pour chaque substituant. Par contre une fois ces 3 derniers déterminés, ils peuvent être utilisés pour rendre compte d'autres composés éthyléniques ou aromatiques portant ce même substituant.

Les méthodes plus souples, utilisant les analogies avec des composés éthyléniques ou aromatiques, comportant le même substituant, ne permettent qu'une approximation assez grossière des déplacements chimiques. Leur intérêt reste cependant réel du fait de leur simplicité :

- les atomes à utiliser dans les corrélations étant toujours les mêmes quelque soit la nature de l'hétéro-atome;
- deux paramètres seulement sont nécessaires;

et de leur généralité :

- de nombreux substituants sont connus pour les séries vinyliques et benzéniques.

Etant donné qu'il semble illusoire de créer une méthode paramétrique réellement universelle, dont l'usage particulièrement fastidieux ferait essentiellement appel à l'informatique, les méthodes plus simples, mais souvent moins précises, continueront à être indispensables. Leur intérêt est accru par le fait que des méthodes d'estimation des déplacements chimiques existent pour ces composés de référence (24). Les méthodes développées au chapitre II peuvent également être utiles.

CHAPITRE III - ANNEXE I.

METHODES DE CALCUL UTILISEES.

La méthode mathématique utilisée habituellement pour déterminer les coefficients d'une équation linéaire est la régression linéaire multiple selon le critère des moindres carrés. Plusieurs programmes, en FORTRAN ou en BASIC, ont été décrits (87-89). Nous avons écrit des programmes spécifiques en BASIC, pour un C.B.M. 64, permettant de calculer les paramètres F,R,Q ou a,b,c,d. Ce dernier programme est donné dans l'annexe III-2.

SMITH et PROULX (78) donnant les valeurs des coefficients a,b,c,d pour une quinzaine de composés, nous avons voulu les recalculer à partir des déplacements chimiques indiqués dans les publications citées par ces auteurs.

Nos résultats sont parfois très différents de ceux publiés. Il semble que certains substituants aient été écartés du calcul sans que ceci soit indiqué de façon explicite. En effet, le domaine de variation du déplacement chimique d'un carbone selon le substituant, $\Delta\delta$, indiqué par SMITH et PROULX est parfois plus faible que celui déduit de la publication d'origine. Par contre nous retrouvons exactement tous les résultats publiés par RABARON et al. (80) pour les hydroxy-4 coumarines substituées en 3.

SMITH et PROULX ne donnant aucune précision sur la méthode de calcul utilisée, nous avons essayé un autre procédé d'optimisation.

En effet la régression linéaire multiple, selon le critère des moindres carrés, est une méthode mathématiquement exacte, calculant les meilleurs coefficients permettant de minimiser la somme des carrés des écarts entre valeurs expérimentales et valeurs calculées. Elle n'est applicable qu'à des relations linéaires.

D'autres méthodes, plus générales, itératives, existent. Le critère d'optimisation peut être défini selon le but recherché. Cependant ces méthodes présentent 4 inconvénients :

- il faut affecter des valeurs initiales aux coefficients à calculer
- la convergence n'est pas assurée
- le minimum obtenu n'est qu'un minimum local; pour être assuré de la validité des coefficients obtenus, il faut reprendre le calcul pour d'autres valeurs initiales
- les déviations standards des paramètres ne sont pas connues.

Nous avons choisi la méthode du Simplexe dont le principe est simple. Pour calculer N paramètres, il faut introduire N + 1 ensembles (appelés vertex) de N valeurs initiales, une pour chaque paramètre. A chaque itération, le vertex donnant le plus mauvais résultat, selon le critère d'optimisation choisi, est éliminé et remplacé par un nouveau vertex, symétrique de celui éliminé par rapport à l'hyperplan défini par ceux conservés. Nous avons écrit un programme BASIC, utilisant toutes les règles définies par DEMING et MORGAN (90). L'annexe III-2 contient une version de ce programme appliquée au calcul des paramètres a,b,c,d.

Les seuls déplacements chimiques indiqués dans la publication de SMITH et PROULX (78) étant ceux des carbones des toluènes substitués en ortho, pour 13 substituants, nous leur avons appliqué la méthode du Simplexe. Deux critères d'optimisation ont été essayés

- le critère des moindres carrés, identique à celui utilisé en régression linéaire multiple
- le critère des moindres écarts. La fonction à minimiser est la somme des valeurs absolues des écarts entre les déplacements chimiques expérimentaux et ceux calculés.

Le tableau III.18 compare les résultats obtenus pour le calcul des paramètres a,b,c,d par les différentes méthodes.

Les valeurs obtenues ne dépendent que du critère d'optimisation choisi. Selon le critère des moindres carrés, la régression

TABLEAU III.18 Résultats obtenus par les différentes méthodes de calcul pour les toluènes substitués en ortho.

A) carbone C₁

	R.L.M	S.M.C	S.M.E	S.P	(i)
a	- 3,10	- 3,19	- 3,32	- 4,81	
b	5,70	5,61	5,99	10,91	
c	4,20	4,21	4,04	4,25	
d	128,1	128,1	128,8	129,6	
S.R.C	20,33	20,35	21,5	/	65,20
S.R.E	10,66	10,80	9,96	/	21,39
écart moyen	0,82	0,83	0,77	0,95	1,64

B) carbone C₂

	R.L.M	S.M.C	S.M.E	S.P	(i)
a	8,41	8,37	5,61	16,16	
b	22,57	22,40	22,92	6,88	
c	-15,30	-15,32	-17,35	-16,51	
d	166,4	166,4	170,9	163,2	
S.R.C	738,6	738,6	869,4	/	1368,9
S.R.E	77,74	77,50	68,98	/	95,62
écart moyen	5,98	5,96	5,31	4,97	7,35

R.L.M : régression linéaire multiple selon le critère des moindres carrés

S.M.C : SIMPLEXE selon le critère des moindres carrés

S.M.E : SIMPLEXE selon le critère des moindres écarts

S.P : résultats publiés par SMITH et PROULX (78)

S.R.C : somme résiduelle des carrés des écarts

S.R.E : somme résiduelle des valeurs absolues des écarts

(i) : valeurs recalculées, pour les 13 substituants, à partir des paramètres a,b,c,d publiés par SMITH et PROULX.

linéaire multiple ou le Simplexe aboutissent aux mêmes résultats. En choisissant le critère du moindre écart, la méthode du Simplexe donne des valeurs légèrement différentes et conduit en effet à un écart moyen plus faible. Cependant les points éloignés sont moins bien pris en compte, la somme des carrés des écarts augmentant nettement.

Les résultats de SMITH et PROULX ne peuvent s'expliquer qu'en supposant que certaines valeurs expérimentales ont été écartées du calcul, sans que les auteurs aient cru devoir le préciser. En effet en utilisant leurs paramètres, les valeurs recalculées des écarts moyens sont nettement plus élevées que celles indiquées. De telles constatations s'appliquent à d'autres composés étudiés par ces auteurs.

En conclusion, la régression linéaire multiple est la méthode la mieux adaptée au calcul des paramètres a, b, c, d . Son usage est simple et les résultats sont mathématiquement exacts. Elle permet de déterminer facilement les déviations standards des paramètres et le coefficient de corrélation.

CHAPITRE III - ANNEXE 2.

PROGRAMMES EN BASIC.

Deux programmes permettant de calculer les paramètres a,b,c et d, selon le critère des moindres carrés, par une régression linéaire multiple ou une méthode du Simplexe sont donnés.

Ces programmes sont écrits en BASIC pour un COMMODORE 64 équipé d'une imprimante C.B.M. 4023.

REGRESSION LINEAIRE MULTIPLE

```

2 REM"CALCUL DES PARAMETRES A,B,C,D PAR REGRESSION LINEAIRE MULTIPLE"
5 PRINT"┌":OPEN#0,4:OPEN#1,4,1:OPEN#2,4,2:OPEN#4,4,4:PRINT
10 PRINT TAB(10); "D.C=A*F+B*R+C*Q+D"
15 PRINT:PRINT
20 NP=3:REM"F,R,Q"
21 NP=NP+1
25 DIM X(50,NP),Y(50),CO(50),AA(NP-1,NP-1),BB(NP-1,0),S(NP+1),T(NP+1)
26 DIM SU$(50),F(50),R(50),Q(50),NS$(50),SD(NP),A$(10)
30 A$(0)="D": A$(1)="A":A$(2)="B":A$(3)="C":A$(4)="D"
31 A$(5)="F":A$(6)="R":A$(7)="Q"
40 FOR I=1 TO 44
50 READ NS$(I):READ F(I):READ R(I):READ Q(I)
60 NEXT I
70 INPUT"NOMBRE DE SUBSTITUANTS:";ND:PRINT
80 FOR I=1 TO ND
90 PRINT"CODE DU SUBSTITUANT ";I
100 INPUT"CODE :";J:CO(I)=J
110 SU$(I)=NS$(J):X(I,1)=1:X(I,2)=F(J):X(I,3)=R(J):X(I,4)=Q(J)
120 PRINT"SUBSTITUANT :";SU$(I):PRINT
130 NEXT I
140 GOSUB5000:REM"EDITION DES PARAMETRES"
150 PRINT"┌DEPLACEMENT CHIMIQUE ETUDIE":PRINT
160 INPUT"REFERENCE";RF$:PRINT
165 S(NP+1)=0:REM"S(5)=SOMME DES Y*Y"
170 FOR I=1 TO ND
180 PRINT"SUBSTITUANT ";SU$(I)
190 INPUT"DEPLACEMENT CHIMIQUE";Y(I):PRINT
195 S(NP+1)=S(NP+1)+Y(I)*Y(I)
200 NEXT I
210 MA=Y(1):MN=MA
220 FOR I=2 TO ND
230 IF Y(I)<MN THEN MN=Y(I)
240 IF Y(I)>MA THEN MA=Y(I)
250 NEXT I:DD=INT((MA-MN)*100+0.5)/100
520 GOSUB1000:REM S.P. CALCUL
530 PRINT"┌RESULTATS":PRINT
532 PRINT#40:PRINT#40:PRINT#40,"┌RESULTATS":PRINT#40:PRINT#40
535 PRINT"REFERENCE:";RF$:PRINT
537 PRINT#40,"REFERENCE:";RF$:PRINT#40
569 SR=INT(SR*1000+0.5)/1000:SS=INT(SS*1000+0.5)/1000
570 PRINT"SOMME (Y-YC)² :";SR
571 PRINT#40,"SOMME RESIDUELLE DES CARRÉS:";SR
580 PRINT"VARIANCE DES Y(I):";SS
581 PRINT#40,"VARIANCE DES Y(I) :";SS
590 PRINT
600 PRINT"ESTIMATION DES DEVIATIONS"
610 PRINT" PARAMETRES STANDARDS "
620 PRINT
630 FOR I=1 TO NP
640 I1=I-1
650 SD=SQR(AA(I1,I1)):SD(I1)=SD
660 PRINTA$(I-1); "=";BB(I1,0);TAB(25);SD
670 NEXT I
672 PRINT:PRINT#40
674 CR=INT(SQR(P1/R1)*10000+0.5)/10000:ER=INT(SQR(ABS(Z1/L1))*1000+0.5)/1000
675 PRINT"COEFFICIENT CORRELATION:";CR
676 PRINT#40,"COEFFICIENT DE CORRELATION:";CR
680 PRINT"ERREUR STANDARD :";ER
681 PRINT#40,"ERREUR STANDARD :";ER
682 PRINT#40

```

```
683 PRINT#40,"      PARAMETRES      DEVIATIONS STANDARDS"
684 PRINT#42,"AA= SZZ.9999          ZZZ.999"
685 FOR I= 1 TO NP-1
690 PRINT#41,A$(I)CHR$(29),BB(I,0),SD(I)
694 PRINT#40
696 NEXT I
698 PRINT#41,A$(4)CHR$(29),BB(0,0),SD(0)
701 PRINT#40
705 GOSUB6000
710 PRINT:PRINT"VOULEZ-VOUS LA MATRICE DES COVARIANCES":INPUT"(O/N)";R$
715 IF R$>"0" AND R$<"N"THEN 710
720 IF R$="N" THEN 870
730 FOR I=1 TO NP
740 PRINT"MATRICE DE COVARIANCE":PRINT
750 PRINT"COLONNE ";I;": RELATIVE A :";A$(I-1)
760 I1=I-1
770 FOR J=1 TO NP
780 J1=J-1
790 PRINTAA(I1,J1)
800 NEXT J
805 PRINT
810 PRINT"PRESSER TOUCHE 1 POUR CONTINUER"
820 GET R$: IF R$ <>"1" THEN 820
830 NEXT I
835 PRINT:PRINT"IMPRESSION MATRICE DE COVARIANCE (O/N)"
840 INPUT R$: IF R$<"N" AND R$>"0" THEN 840
845 IF R$="N" THEN 870
847 PRINT#40:PRINT#40
848 PRINT#40," MATRICE DE COVARIANCE":PRINT#40
850 PRINT#40,"      D      A      B      C"
852 PRINT#42,"AA= SZZ.9999 SZZ.9999 SZZ.9999 SZZ.9999"
855 FOR I=0 TO NP-1
857 PRINT#41,A$(I)CHR$(29),AA(I,0),AA(I,1),AA(I,2),AA(I,3)
858 PRINT#40
860 NEXTI
870 PRINT" ":PRINT
871 INPUT"INTERPOLATION (O/N)";R$:PRINT
875 IF R$<"N" AND R$>"0" THEN871
880 IF R$="N" THEN 960
885 PRINT
886 PRINT#40:PRINT#40,"INTERPOLATION":PRINT#40
890 VT=BB(0,0)
900 FOR I=2 TO NP
910 PRINT A$(I+3); "=";:INPUTX
915 PRINT#40,A$(I+3); "=";X
920 VT=VT+X*BB(I-1,0)
930 NEXTI
935 VT=INT(VT*100+0.5)/100
940 PRINT:PRINT"D.C. =";VT:PRINT
945 PRINT#40,"D.C. =";VT:PRINT#40
950 GOTO871
959 PRINT#40:PRINT#40,"PAS DE SOLUTION. LE DETERMINANT EST NUL"
960 PRINT"DEPL. CHIM. POUR UN AUTRE ATOME (O/N)"
965 INPUT R$: IF R$>"0" AND R$<"N" THEN 965
970 IF R$="0" THEN PRINT" ":GOTO 150
980 PRINT:PRINT" MERCI"
990 CLOSE40:CLOSE41:CLOSE42:CLOSE44:END
999 :
1000 REM"SOUS PROGRAMME DE REGRESSION LINEAIRE MULTIPLE "
1200 :
1360 SR=0:N=NP:M=1
1370 FOR I=0 TO NP-1
1380 FOR J=0 TO NP-1
1390 AA(I,J)=0
1400 NEXT J
1410 BB(I,0)=0
```

```

1420 NEXT I
1470 FOR I=1 TO NP
1480 FOR J=1 TO NP
1490 FOR K=1 TO ND
1500 I1=I-1:J1=J-1
1510 AA(I1,J1)=AA(I1,J1)+X(K,I)*X(K,J)
1520 NEXT K
1530 AA(J1,I1)=AA(I1,J1)
1540 NEXT J
1550 NEXT I
1555 FOR I=1 TO NP-1
1560 T(I+1)=AA(0,I)
1565 NEXT I
1590 FOR I=1 TO NP
1600 I1=I-1
1610 FOR K=1 TO ND
1620 BB(I1,0)=BB(I1,0)+X(K,I)*Y(K)
1630 NEXT K
1640 NEXT I
1645 FOR I=0 TO NP-1
1650 S(I+1)=BB(I,0)
1655 NEXT I
1660 REM"APPEL S.P. DE RESOLUTION DE SYSTEME"
1670 GOSUB 2000
1730 FOR I=1 TO ND
1740 S9=0
1750 FOR J=1 TO NP
1760 J1=J-1
1770 S9=S9+X(I,J)*BB(J1,0)
1780 NEXT J
1790 X(I,0)=S9
1800 NEXT I
1840 FOR I=1 TO ND
1850 SR=SR+((Y(I)-X(I,0))2)
1860 NEXT I
1880 SS=SR/(ND-NP)
1930 FOR I=0 TO NP-1
1940 FOR J=0 TO NP-1
1950 AA(I,J)=AA(I,J)*SS
1955 NEXT J
1960 NEXT I
1965 P1=0
1966 FOR I=2 TO NP
1967 P1=P1+BB(I-1,0)*(S(I)-T(I))*S(I)/ND)
1969 NEXT I
1970 R1=S(NP+1)-S(1)2/ND
1972 Z1=R1-P1
1974 L1=ND-NP
1990 RETURN
2000 :
2010 REM"SOUS-ROUTINE DE RESOLUTION DU SYSTEME MATRICIEL AA*X=BB"
2050 N1=N-1:M1=M-1:DET=1
2060 FOR K=0 TO N1
2070 PV=AA(K,K):IK=K:JK=K:PAV=ABS(PV)
2080 FOR I=K TO N1
2081 FOR J=K TO N1
2090 IF ABS(AA(I,J))>PAV THEN PV=AA(I,J):PAV=ABS(PV):IK=I:JK=J
2100 NEXT J
2101 NEXT I
2110 PC(K)=JK:PL(K)=IK
2120 IF IK<>K THEN DET=-DET
2130 IF JK<>K THEN DET=-DET
2140 DET=DET*PV
2150 IF DET=0 THEN PRINT"LE DETERMINANT EST NUL.PAS DE SOLUTION":GOTO959
2160 IF IK=K THEN 2200
2170 FOR I=0 TO N1:TT=AA(IK,I):AA(IK,I)=AA(K,I):AA(K,I)=TT:NEXT I
2180 IF M1=-1 THEN 2200

```

```

2190 FOR I=0 TO M1:TT=BB(K,I):BB(K,I)=BB(K,I):BB(K,I)=TT:NEXT I
2200 IF JK=K THEN 2220
2210 FOR I=0 TO N1:TT=AA(I,JK):AA(I,JK)=AA(I,K):AA(I,K)=TT:NEXT I
2220 FOR I=0 TO N1:CS(I)=AA(I,K):AA(I,K)=0:NEXT I
2230 CS(K)=0:AA(K,K)=1
2240 FOR I=0 TO N1:AA(K,I)=AA(K,I)/PV:NEXT I
2250 IF M1=-1 THEN 2270
2260 FOR I=0 TO M1:BB(K,I)=BB(K,I)/PV:NEXT I
2270 FOR J=0 TO N1:IF J=K THEN 2310
2280 FOR I=0 TO N1:AA(J,I)=AA(J,I)-CS(J)*AA(K,I):NEXT I
2290 IF M1=-1 THEN 2310
2300 FOR I=0 TO M1:BB(J,I)=BB(J,I)-CS(J)*BB(K,I):NEXT I
2310 NEXT J
2320 NEXT K
2330 FOR I= N1 TO 0 STEP -1:IK=PC(I)
2340 IF IK=I THEN 2380
2350 FOR J=0 TO N1:TT=AA(I,J):AA(I,J)=AA(IK,J):AA(IK,J)=TT:NEXT J
2360 IF M1=-1 THEN 2380
2370 FOR J=0 TO M1:TT=BB(I,J):BB(I,J)=BB(IK,J):BB(IK,J)=TT:NEXT J
2380 NEXT I
2390 FOR J=N1 TO 0 STEP -1:JK=PL(J)
2400 IF JK=J THEN 2420
2410 FOR I=0 TO N1:TT=AA(I,J):AA(I,J)=AA(I,JK):AA(I,JK)=TT:NEXT I
2420 NEXT J
2430 RETURN
5000 PRINT#40,CHR$(1)"CORRELATION D.C.=A*F+B*R+C*Q+D"
5010 PRINT#40:PRINT#40
5030 PRINT#40,"NOMBRE DE SUBSTITUANTS :";ND
5050 PRINT#40:PRINT#40:PRINT#40
5060 PRINT#40,"PARAMETRES F,R,Q DES SUBSTITUANTS"
5070 PRINT#40
5080 PRINT#40,"CODE SUBSTITUANT          F          R          Q"
5085 PRINT#40
5090 PRINT#42," 99          AAAAAAAAAA          SZ.999          SZ.999          SZ.999"
5100 FOR I=1 TO ND
5110 PRINT#41,C0(I),SU$(I)CHR$(29),X(I,2),X(I,3),X(I,4)
5120 NEXT I
5130 PRINT#40
5140 RETURN
6000 PRINT#40,"N          SUBSTITUANT          D.C          D.C-D.C. CALCULE"
6010 PRINT#40
6020 PRINT#42,"99          AAAAAAAAAA          SZZZ.99          SZZZ.99"
6025 DM=0
6030 FOR I=1 TO ND
6040 D1=Y(I)-X(I,0)
6050 DM=DM+ABS(D1)
6060 PRINT#41,I,SU$(I)CHR$(29),Y(I),D1
6070 NEXT I
6080 PRINT#40:PRINT#40,"ECART EXTREME DES D.C EXPERIMENTAUX:";DD
6090 PRINT#40,"DEVIATION MOYENNE:";INT(DM/ND*100+0.5)/100
6100 RETURN
6999 REM"CODE SUBSTITUANT=NUMERO DE SA LIGNE EN DATA-7000"
7000 REM"DATA NOM,F,R,Q POUR SUBSTITUANTS 1 A 44; 999 INDIQUE DONNEE MANQUANTE"
7001 DATA"NHCOME",0.470,-0.274,999
7002 DATA"OCOME",0.679,-0.071,999
7003 DATA"COME",0.534,0.202,2.34
7004 DATA"SCOME",0.602,0.102,999
7005 DATA"NH2",0.037,-0.681,-0.67
7006 DATA"BR",0.727,-0.176,3.16
7007 DATA"O(CH2)3CH3",0.411,-0.551,999
7008 DATA"C(CH3)3",-0.104,-0.138,2.5
7009 DATA"COOH",0.552,0.140,999
7010 DATA"C00-",-0.221,0.124,999
7011 DATA"CL",0.690,-0.161,2.55
7012 DATA"CN",0.847,0.184,3.55
7013 DATA"N2+",2.760,0.360,999
7014 DATA"S(ME)3+",1.678,-0.042,999

```

7015 DATA "OC2H5", 0.363, -0.444, 999
7016 DATA "COOET", 0.552, 0.140, 999
7017 DATA "C2H5", -0.065, -0.114, 999
7018 DATA "F", 0.708, -0.336, 1.04
7019 DATA "H", 0, 0, 2.28
7020 DATA "OH", 0.487, -0.643, 0.3
7021 DATA "I", 0.672, -0.197, 3.98
7022 DATA "IO2", 1.098, 0.144, 999
7023 DATA "SH", 0.464, -0.111, 999
7024 DATA "OME", 0.413, -0.500, 0.54
7025 DATA "CH3", -0.052, -0.141, 1.77
7026 DATA "SECH3", 0.221, -0.124, 999
7027 DATA "SOCH3", 0.860, 0.007, 999
7028 DATA "SO2ME", 0.900, 0.215, 999
7029 DATA "SCH3", 0.332, -0.186, 999
7030 DATA "NO2", 1.109, 0.155, 1.80
7031 DATA "O(CH2)4ME", 0.423, -0.577, 999
7032 DATA "OC6H5", 0.747, -0.740, 999
7033 DATA "C6H5", 0.139, -0.088, 1.64
7034 DATA "PO3H-", 0.288, 0.098, 999
7035 DATA "OCH(ME)2", 0.488, -0.724, 999
7036 DATA "O(CH2)2ME", 0.369, -0.457, 999
7037 DATA "CH2SI(ME)3", -0.229, -0.081, 999
7038 DATA "SO2NH2", 0.679, 0.188, 999
7039 DATA "SO3-", 0.057, 0.058, 999
7040 DATA "CF3", 0.631, 0.186, 999
7041 DATA "NK(ME)3+", 1.460, 0, 999
7042 DATA "SI(ME)3", -0.047, -0.044, 999
7043 DATA "CH2C6H5", -0.035, -0.074, 1.56
7044 DATA "CHO", -0.759, 0.279, 2.4
READY.

SIMPLEXE

```

1 REM" M. SCHNEIDER UNIVERSITE DE METZ -JUILLET 1982"
2 REM" METHODE DU SIMPLEX SELON DEMING ET MORGAN, ANAL. CHEM 45(1973) P.278"
3 REM" OPTIMISATION SELON LES MOINDRES CARRES DE D.C=A*F+B*R+C*Q+D"
5 PRINT"┐":OPEN#0,4:OPEN#1,4,1:OPEN#2,4,2:POKE53280,2
6 PRINTTAB(10);"D.C.=A*F+B*R+C*Q+D":PRINT
7 PRINT" METHODE DU SIMPLEX-OPTIMISATION SELON":PRINT" LES MOINDRES CARRES"
10 N=4:REM" NOMBRE DE VARIABLES ICI A,B,C,D"
20 DIM P(N+1,N+1),PR(N+1),P2(N+1),SP(N),PM(N),DV(N),PO(N+1,N)
21 DIM Y(50),CO(50),X(50,N),SU$(50),NS$(50),A$(10),F(50),R(50),Q(50)
25 A$(1)="A":A$(2)="B":A$(3)="C":A$(4)="D":A$(5)="F":A$(6)="R":A$(7)="Q"
30 FOR I=1 TO 44
35 READ NS$(I):READ F(I):READ R(I):READ Q(I)
60 NEXT I
65 PRINT:PRINT
70 INPUT" NOMBRE DE SUBSTITUANTS:";ND:PRINT
80 FOR I=1 TO ND
85 PRINT" CODE DU SUBSTITUANT ";I
90 INPUT" CODE :";J:CO(I)=J
95 SU$(I)=NS$(J):X(I,1)=F(J):X(I,2)=R(J):X(I,3)=Q(J)
100 PRINT" SUBSTITUANT :";SU$(I):PRINT
110 NEXT I
120 GOSUB 5000:REM" EDITION DES PARAMETRES"
130 PRINT"┐DEPLACEMENT CHIMIQUE ETUDIE"
140 PRINT:PRINT:PRINT" REFERENCE:";INPUT RF$:PRINT
150 FOR I=1 TO ND
160 PRINT" SUBSTITUANT ";SU$(I)
170 INPUT" DEPLACEMENT CHIMIQUE :";Y(I):PRINT
180 NEXT I
190 MA=Y(1):MN=MA
195 FOR I=2 TO ND
200 IF Y(I)<MN THEN MN=Y(I)
205 IF Y(I)>MA THEN MA=Y(I)
210 NEXT I
215 DD=INT((MA-MN)*100+0.5)/100
250 PRINT:PRINT" VALEUR DES";N;" VARIABLES POUR LES"
251 PRINTN+1;" PREMIERS VERTEX":PRINT:T1=0
260 FOR I=1 TO N+1
265 PRINT"┐VERTEX ";I
270 FOR J=1 TO N
275 PRINT" VARIABLE ";A$(J):INPUT P(I,J):PO(I,J)=P(I,J)
280 SP(J)=P(I,J)
290 NEXT J
300 GOSUB 3000:REM" CALCUL FONCTION A MINIMISER"
310 P(I,N+1)=R:PRINT
380 NEXT I
390 F=0:C=1
400 IB=1:IN=1:IW=1
410 RB=P(1,N+1):RN=RB:RW=RB
420 FOR I=2 TO N+1
430 IF P(I,N+1)<RB THEN RB=P(I,N+1):IB=I:GOTO460
440 IF P(I,N+1)>RW THEN RW=P(I,N+1):IW=I:GOTO460
450 IF P(I,N+1)>RN THEN RN=P(I,N+1):IN=I
460 NEXT I
470 IF F=1 THEN IE=IN:GOTO490
480 IE=IW
490 F=0
500 FOR I=1 TO N
510 PM(I)=0
520 NEXT I

```

```
530 FOR J=1 TO N
540 FOR I=1 TO N+1
550 IF I=IE THEN570
560 PM(J)=PM(J)+P(I,J)
570 NEXT I
580 PM(J)=PM(J)/N
590 PR(J)=PM(J)*2-P(IE,J)
600 SP(J)=PR(J)
610 NEXTJ
620 GOSUB3000
630 PR(N+1)=R
640 IF R<P(IB,N+1) THEN2000
650 IF R<P(IN,N+1)THEN2800
660 BE=0.5:REM"COEFFICIENT DE CONTRACTION"
670 IF R<P(IW,N+1)THEN2900
675 FOR J =1 TO N
680 P2(J)=PM(J)-BE*(PM(J)-P(IE,J))
690 SP(J)=P2(J)
700 NEXT J
710 GOSUB 3000
715 P2(N+1)=R
720 IF R>P(IW,N+1) THEN F=1
730 GOTO 2080
2000 GA=2:REM"COEFFICIENT D'EXPANSION"
2010 FOR J=1 TO N
2020 P2(J)=PM(J)+GA*(PM(J)-P(IE,J))
2030 SP(J)=P2(J)
2040 NEXTJ
2050 GOSUB3000
2060 P2(N+1)=R
2070 IF R>P(IB,N+1)THEN2800
2080 FOR J=1 TO N
2090 DV(J)=ABS((P(IE,J)-P2(J))/P2(J))
2100 P(IE,J)=P2(J)
2110 NEXT J
2120 P(IE,N+1)=P2(N+1)
2130 F9=0
2140 FOR J=1 TO N
2150 IF DV(J)<=0.005 THEN F9=F9+1:REM"TEST SI VARIATION DE CHAQUE VARIABLE<1%"
2160 NEXTJ
2170 IF F9=N THEN 2300
2180 IF C>150 THEN T1=1:GOTO 2300
2190 C=C+1
2200 GOTO400
2300 PRINT"RESULTATS":PRINT:PRINT"REFERENCE: ";R$:PRINT
2305 IF T1=1 THEN PRINT:PRINT" PAS DE CONVERGENCE ":PRINT
2310 FOR J=1 TO N
2320 PRINT A$(J); "=";P(IE,J)
2330 NEXT J
2335 PRINT
2340 PRINT"VALEUR DE LA FONCTION A MINIMALISER:"
2350 PRINTP(IE,N+1)
2360 GOSUB 6000:REM"IMPRESSION DES RESULTATS"
2370 PRINT:PRINT"AUTRE ESSAI POUR LE MEME CARBONE AVEC"
2371 PRINT"AVEC D'AUTRES VERTEX INITIAUX (O/N)"
2380 INPUT R$:IF R$>"0" AND R$<"N" THEN2380
2390 IF R$="0" THEN 250
2400 PRINT:PRINT"UN AUTRE DEPLACEMENT CHIMIQUE AVEC"
2401 PRINT"LES MEMES SUBSTITUANTS (O/N)"
2410 INPUT R$:IF R$>"0" AND R$<"N" THEN 2410
2420 IF R$="0" THEN 130
2430 PRINT:PRINT"MERCI"
2440 CLOSE40:CLOSE41:CLOSE42:END
2800 FOR J=1 TO N
```



```

2820 P( IE ,J)=PR( J)
2830 NEXT J
2840 P( IE ,N+1)=PR(N+1)
2850 GOTO 2130
2900 FOR J=1 TO N
2910 P2(J)=PM(J)+BE*(PM(J)-P( IE ,J))
2920 SP(J)=P2(J)
2930 NEXT J
2940 GOTO 710
3000 REM"SP FONCTION A MINIMISER:LES N VARIABLES SONT TRANSMISES DANS SP(N)"
3001 REM"ICI SP(1)=A;SP(2)=B;SP(3)=C;SP(4)=D. LA REPONSE EST DANS R"
3002 REM"ICI R EST EGAL A LA SOMME (Y-Y CALCULE)2. CETTE SOMME DOIT ETRE"
3003 REM"MINIMALE. ON LA CALCULE POUR LES ND POINTS EXPERIMENTAUX "
3004 REM"ON CHERCHE LES MEILLEURES VALEURS DE A,B,C,D POUR Y.C=A*F+B*R+C*Q+D"
3010 R=0
3020 FOR Z=1 TO ND:REM"NE PAS PRENDRE J OU I POUR UN FOR DANS LE SP"
3030 S1=Y(Z)-SP(1)*X(Z,1)-SP(2)*X(Z,2)-SP(3)*X(Z,3)-SP(4)
3040 S1=S1*S1
3050 R=R+S1
3060 NEXT Z
3070 RETURN
5000 PRINT#40:PRINT#40:PRINT#40,CHR$(1)"CORRELATION D.C=A*F+B*R+C*Q+D"
5005 PRINT#40
5010 PRINT#40,"METHODE DU SIMPLEX-OPTIMISATION SELON LES MOINDRES CARRE"
5015 PRINT#40:PRINT#40
5020 PRINT#40,"NOMBRE DE SUBSTITUANTS :";ND
5030 PRINT#40:PRINT#40:PRINT#40
5040 PRINT#40,"PARAMETRES F,R,Q DES SUBSTITUANTS"
5050 PRINT#40
5060 PRINT#40,"CODE  SUBSTITUANT      F          R          Q"
5065 PRINT#40
5070 PRINT#42," 99      AAAAAAAAAA      SZ.999      SZ.999      SZ.999"
5080 FOR I=1 TO ND
5090 PRINT#41,CO(I),SU$(I)CHR$(29),X(I,1),X(I,2),X(I,3)
5100 NEXT I
5110 PRINT#40
5120 RETURN
6000 PRINT#40:PRINT#40,"RESULTATS :":PRINT#40:PRINT#40
6002 PRINT#40,"REFERENCE: "RF$:PRINT#40
6003 IF T1=1 THEN PRINT#40,CHR$(1)"PAS DE CONVERGENCE":PRINT#40
6005 PRINT#40,"VERTEX INITIAUX":PRINT#40
6007 PRINT#40,"VERTEX      A          B          C          D"
6008 PRINT#40
6009 PRINT#42," 99      SZZZ.999      SZZZ.999      SZZZ.999      SZZZ.999"
6010 FOR I=1 TO N+1
6011 PRINT#41,I,PO(I,1),PO(I,2),PO(I,3),PO(I,4)
6012 NEXT I:PRINT#40:PRINT#40
6015 FOR J=1 TO N
6020 PRINT#40,A$(J);"=";P( IE ,J)
6025 PRINT#40
6030 NEXT J
6040 PRINT#40,"SOMME RESIDUELLE DES CARRES (Y-Y.C)2:";P( IE ,N+1)
6045 PRINT#40,"NOMBRE D'ITERATIONS:";C-1
6050 PRINT#40
6060 PRINT#40,"N      SUBSTITUANT      D.C      D.C-D.C CALCULE"
6070 PRINT#40
6080 PRINT#42,"99      AAAAAAAAAA      SZZZ.99      SZZZ.99"
6085 DM=0
6090 FOR I=1 TO ND
6100 D1=Y(I)-P( IE ,1)*X(I,1)-P( IE ,2)*X(I,2)-P( IE ,3)*X(I,3)-P( IE ,4)
6110 DM=DM+ABS(D1)
6120 PRINT#41,I,SU$(I)CHR$(29),Y(I),D1
6130 NEXT I
6140 PRINT#40:PRINT#40,"ECART EXTREME DES D.C EXPERIMENTAUX:";DD
6150 PRINT#40,"DEVIATION MOYENNE:";INT(DM/ND*100+0.5)/100
6160 RETURN

```

6999 REM"CODE SUBSTITUANT= NUMERO DE SA LIGNE DE DATA - 7000"
7000 REM"DATA NOM F,R,Q POUR SUBSTITUANT1 A 44; 999 INDIQUE DONNEE MANQUANTE"
7001 DATA "NHCOME",0.47,-0.274,999
7002 DATA "OCOME",0.679,-0.071,999
7003 DATA "COME",0.534,0.202,2.34
7004 DATA "SCOME",0.602,0.102,999
7005 DATA "NH2",0.037,-0.681,-0.67
7006 DATA "BR",0.727,-0.176,3.16
7007 DATA "O(CH2)3CH3",0.411,-0.551,999
7008 DATA "C(CH3)3",-0.104,-0.138,999
7009 DATA "COOH",0.552,0.140,999
7010 DATA "COO-",-0.221,0.124,999
7011 DATA "CL",0.690,-0.161,2.55
7012 DATA "CN",0.847,0.184,3.55
7013 DATA "N2+",2.760,0.360,999
7014 DATA "S(CH3)2+",1.678,-0.042,999
7015 DATA "OC2H5",0.363,-0.444,999
7016 DATA "COOET",0.552,0.140,999
7017 DATA "C2H5",-0.065,-0.114,999
7018 DATA "F",0.708,-0.336,1.04
7019 DATA "H",0,0,2.28
7020 DATA "OH",0.487,-0.643,0.30
7021 DATA "I",0.672,-0.197,3.98
7022 DATA "IO2",1.098,0.144,999
7023 DATA "SH",0.464,-0.111,999
7024 DATA "OCH3",0.413,-0.500,0.54
7025 DATA "CH3",-0.052,-0.141,1.77
7026 DATA "SEME",0.221,-0.124,999
7027 DATA "SOME",0.860,0.007,999
7028 DATA "SO2ME",0.900,0.215,999
7029 DATA "SCH3",0.332,-0.186,999
7030 DATA "NO2",1.109,0.155,1.80
7031 DATA "O(CH2)4ME",0.423,-0.577,999
7032 DATA "OC6H5",0.747,-0.740,999
7033 DATA "C6H5",0.139,-0.088,1.64
7034 DATA "PO3H- ",0.288,0.098,999
7035 DATA "OCH(CH3)2",0.488,-0.724,999
7036 DATA "O(CH2)2ME",0.369,-0.457,999
7037 DATA "CH2SI(ME)3",-0.229,-0.081,999
7038 DATA "SO2NH2",0.679,0.188,999
7039 DATA "SO3- ",0.057,0.058,999
7040 DATA "CF3",0.631,0.186,999
7041 DATA "N(CH3)3+",1.460,0,999
7042 DATA "SI(CH3)3",-0.047,-0.044,999
7043 DATA "CH2C6H5",-0.035,-0.074,1.56
7044 DATA "CHO",-0.759,0.279,2.40
READY.

souvent inadéquates, leur précision restant limitée. Des méthodes plus complexes, faisant intervenir de nombreux paramètres (méthodes P.S., F.R.Q.) permettent d'obtenir des résultats très satisfaisants mais leur mise en oeuvre nécessite, presque obligatoirement, l'utilisation d'un matériel informatique.

Il est alors envisageable d'utiliser et de développer ces règles pour créer un "système expert" permettant d'aider à l'interprétation des spectres de RMN ^{13}C . En utilisant une approche fondamentalement différente (le calcul des densités électroniques par une méthode CNDO/2), BANGOV (91,92) a réalisé le prototype d'un tel système, mais les résultats sont encore nettement perfectibles.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- I1 M. SCHNEIDER, J.V. WEBER, P. FALLER , J. Chem. Educ. 60,
99 (1983).
- I2 M. SCHNEIDER, J.V. WEBER, J.F. TONNELIER, P. FALLER , 3^{ème}
Congrès International " Informatique et Génie Chimique ",
PARIS 19 - 21 avril 1983; Compte Rendu du Congrès, volume I
page 1.
- I3 E. PRETSCH, T. CLERC, J. SEIBL, W. SIMON , Tables of spectral
data for structure determination of organic compounds .
SPRINGER Verlag 1983.
- 1 J.L. MIELOSZYNSKI, C.G. ANDRIEU, M. SCHNEIDER, D. PAQUER ,
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas (sous presse).
- 2 D. PAQUER, M. VAZEUX , Tetrahedron Letters, 19, 2411 (1978).
- 3 D. PAQUER, M. VAZEUX, P. LERIVEREND , Recl. Trav. Chim.
Pays-Bas, 97, 121 (1978).
- 4 C.G. ANDRIEU, D. DEBRUYNE, D. PAQUER , Org. Magn. Resonance,
11, 528 (1978).
- 5 B.S. PEDERSEN, S. SCHEIBYE, N.H. NILSSON, S.O. LAWESSON,
Bull. Soc. Chim. Belg., 87, 223 (1978).
- 6 N. RAMNATH, V. RAMESH, V. RAMAMURTHY , J. Org. Chem, 48,
214 (1983).
- 7 A. OHNO, K. NARAMURA, M. NOHAMA, S. OKA, T. YAMABE, S. NAGATA,
Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 3718 (1975).
- 8 D. PAQUER, Int. J. Sulfur Chem., 7, 269 (1972).
- 9 C. FOURNIER, D. PAQUER, M. VAZEUX, Bull. Soc. Chim. Fr
p.2753 (1975).
- 10 Nous tenons à remercier P. METZNER qui a préparé les thio-
cétones 19b et 20b.
P. METZNER, J. VIALLE, Bull. Soc. Chim. Fr, p.3739 (1970).
- 11 J.W. GREIDANUS, Can. J. Chem., 48, 3530 (1970).
- 12 D. PAQUER, D. REFFET, M. VAZEUX, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas,
97, 284 (1978).

- 13 E. CAMPAIGNE, W.B. REID, J. Am. Chem. Soc., 68, 769 (1946).
- 14 L. LUNAZZI, G. MACCAGNANI, G. MAZZANTI, G. PLACUCCI, J. Chem. Soc. (B), (1971) p. 162
- 15 Ce travail; lorsque deux composés homologues (cétone et thiocétone) portent cette référence, ceci veut dire que les spectres ont été réalisés dans les mêmes conditions (solvant, dilution, température) même lorsque le spectre (de la cétone en particulier) était déjà connu.
- 16 L'instabilité et la difficulté d'obtention de la thiocétone 1b et de la cyclobutanethione 9b nous ont obligé à utiliser deux solvants spécifiques à ces produits : C_6D_6 pour 1b et CD_2Cl_2 pour 9b.
- 17 J.B. STOTHERS, Carbon-13 NMR Spectroscopy (1972), Academic Press. NEW-YORK.
- 18 H.O. KALINOWSKI, H. KESSLER, Angw. Chem. 86, 43 (1974)
- 19 P.V. DEMARCO, D. DODDRELL, E. WENKERT, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1969) p.1418.
- 20 D. PAQUER, Bull. Soc. Chim. Fr., p.1439 (1975).
- 21 D. PAQUER, M. VAZEUX, J. Organometallic Chem., 140, 257 (1977).
- 22 C.G. ANDRIEU, P. METZNER, D. DEBRUYNE, D.M. BERTIN, H. LUMBROSO, J. Mol. Struct., 39, 263 (1977).
- 23 F.W. WEHRLI, P. WIRTHLIN, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra.(1976) HEYDEN Ed.
- 24 E. PRETSCH, T.CLERC, J. SEIBL, W. SIMON, Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds. (1983) SPRINGER Verlag.(référence I3 également)
- 25 C.W. FONG, Aust. J. Chem., 33, 1291 (1980).
- 26 C.W. FONG, H.G. GRANT, Aust. J. Chem., 34, 957 (1981).
- 27 M.J. JANSSEN, J.SANDSTROM, Tetrahedron, 20, 2339 (1964).
- 28a S.D. BARKER, D. MIRARCHI, R.K. NORRIS, L. PHILLIPS, G.L.D. RITCHIE, J. Mol. Struct., 75, 265 (1981).
- 28b Les thioaldéhydes, composés très simples également, existent uniquement en série aliphatique sous la forme enethiol (8).
- 29 C.H. HALL, J. WEMPLE, J. Org. Chem., 42, 2118 (1977).
- 30 N. PLAVAC, I.W.J. STILL, M.S. CHAUHAN, D.M. Mc KINNON, Can. J. Chem., 53, 836 (1975).
- 31 I.W.J. STILL, N. PLAVAC, D.M. Mc KINNON, M.S. CHAUHAN, Can. J. Chem., 54, 280 (1976).

- 32 H.O. KALINOWSKI, H. KESSLER, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 13, 90 (1974).
- 33 P. GOSSELIN, S. MASSON, A. THUILLIER, *Tetrahedron Letters*, 19, 2715 (1978).
- 34 G.C. LEVY, G.L. NELSON, *Carbon-13 NMR for Organic Chemists*, (1972), J. WILEY and sons, NEW-YORK.
- 35 L.P. LINDEMAN, J.Q. ADAMS, *Anal. Chem.*, 43, 1245 (1971).
- 36 G. MIYAJIMA, K. TAKAHASHI, K. NISHIMOTO, *Org. Magn. Resonance*, 6, 413 (1974).
- 37 G.A. KALABIN, B.A. TROFIMOV, V.M. BZHEROVSKII, D.K. KUKNAREV, S.V. AMOSDVA, N.K. GUSAROVA, M.L. AL'PERT, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim.*, 3, 576 (1975).
- 38 D. TOURWE, G. Van BINST, S.A.G. De GRAAF, U.K. PANDIT, *Org. Magn. Resonance*, 7, 433 (1975).
- 39 G. BARBARELLA, P. DEMBECH, A. GARBESI, A. FAVA, *Org. Magn. Resonance*, 8, 108 (1976).
- 40 Md.G. AHMED, P.W. HICKMOTT, *J. Chem. Soc. PERKIN II*, 838 (1977).
- 41 E. TASKINEN, *TETRAHEDRON*, 34, 425 (1978).
- 42 R. STRADI, P. TRIMARCO, A. VIGEVANI, *J. Chem. Soc. PERKIN I*, 1 (1978).
- 43 G. DAUPHIN, A. CUER, *Org. Magn. Resonance*, 12, 557 (1979).
- 44 D.E. DORMAN, M. JAUTELAT, J.D. ROBERTS, *J. Org. Chem.*, 36, 2757 (1971).
- 45 J.W. De HAAN, L.J.M. Van De VEN, *Org. Magn. Resonance*, 5, 147 (1973).
- 46 P.A. COUPERUS, A.D.H. CLAGUE, J.P.C.M. Van DONGEN, *Org. Magn. Resonance*, 8, 426 (1976).
- 47 T. PEHK, H. KOOSKORA, E. LIPPMAA, V.I. LYSENKOV, I.I. BARDYSKEV, *Vestsi. Akad. Navak. B S.S.S.R. Ser. Khim. Navak.*, 2, 27 (1976).
- 48 Une partie des résultats exposés dans ce chapitre II avait été publiée par d'autres chercheurs du laboratoire avant notre propre intervention. La distinction est faite page 44. Cependant pour X = OCH₃, SCH₃, morpholine nous avons repris les calculs pour déterminer les déviations standards des incréments.
- 49 D. BARILLIER, M.P. STROBEL, L. MORIN, D. PAQUER, *Tetrahedron*, 39, 767 (1983).

- 50 M.P. STROBEL, C.G. ANDRIEU, D. PAQUER, M. VAZEUX, C.C. PHAM, *Nouv. J. Chim.*, 4, 101 (1980).
- 51 M.P. STROBEL, L. MORIN, D. PAQUER, C.C. PHAM, *Nouv. J. Chim.*, 5, 27 (1981).
- 52 M.E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS, W. SIMON, S. STERNHELL, *Tetrahedron*, 25, 691 (1969).
- 53 S.W. TOBEY, *J. Org. Chem.*, 34, 1281 (1969).
- 54 Les relations pour passer de nos paramètres z ou y aux anciens Z' ou Y' sont :
- $$z = a + b + c + e + f + g + Z'$$
- $$y = a + b + c + d + e + f + g + h + Y'$$
- 55 J.L. RIPOLL, *Nouv. J. Chim.*, 3, 195 (1979).
- 56 A.C. ROJAS, J.K. CRANDALL, *J. Org. Chem.*, 40, 2225 (1975).
- 57 Le nombre d'équations réellement utilisées a été recalculé à partir des données originales.
- 58 L. MORIN-ALLORY, Thèse 1981. CAEN.
- 59 G. KIRSCH, J.L. MIELOSZINSKI, D. PAQUER, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 102, 489 (1983).
- 60 J.L. RIPOLL, H. LEBRUN, A. THUILLIER, *Tetrahedron*, 36, 2497 (1980).
- 61 S.A. SOJKA, C.F. PORANSKI, W.B. MONIZ, *J. Magn. Resonance*, 23, 417 (1976).
- 62 S. SAITO, *Chem. Phys. Lett.*, 42, 399 (1976).
- 63 S. SAMDAL, H.M. SEIP, *J. Mol. Struct.*, 28, 193 (1975).
- 64 F. BERNARDI, A. MANGINI, N.D. EPIOTIS, J.R. LARSON, S. SHAIK, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7465 (1977).
- 65 J.R. LARSON, N.D. EPIOTIS, F. BERNARDI, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5713 (1978).
- 66 W.J. BOUMA, L. RADOM, *J. Mol. Struct.*, 43, 267 (1978).
- 67 Nous voudrions signaler les erreurs importantes concernant des systèmes $\text{CH}_2=\text{CH-SR}$ publiés par T. OKUYAMA, M. NAKADA, T. FUENO, *Tetrahedron*, 32, 2249 (1976). Ces auteurs proposent les valeurs suivantes (mesurées à partir du TMS.):

	C_{α}	C_{β}
R = CH ₃	164,3	138,9
R = Et	163,8	141,0
R = iPr	163,2	143,1
R = tBu	161,5	146,9

Ces mesures sont en contradiction avec nos mesures et avec celles publiées. Une erreur typographique semble être exclue.

- 68 S. GRONOWITZ, I. JOHNSON, A.B. HORNFELDT, *Chemica Scripta*, 7, 211 (1975).
- 69 S. GRONOWITZ, I. JOHNSON, A.B. HORNFELDT, *Chemica Scripta*, 7, 76 (1975).
- 70 S. GRONOWITZ, I. JOHNSON, A.B. HORNFELDT, *Chemica Scripta*, 7, 111 (1975).
- 71 S. GRONOWITZ, I. JOHNSON, A.B. HORNFELDT, *Chemica Scripta*, 8, 8 (1975).
- 71b Nous étendons actuellement notre étude à des systèmes non hétérocycliques mais comportant toujours les atomes O, S ou Se et ce en collaboration avec J.V. WEBER. Il s'agit en particulier de systèmes permettant de compléter les données du tableau I.7.
- 72 S. EHRENSON, R.T.C. BROWNLEE, R.W. TAFT, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 10, 1 (1973).
- 73 W.F. REYNOLDS, A.GOMES, A. MARON, D.W. Mc INTYRE, R.G. MAUNDER, A. TANIN, H.E. WONG, G.K.HAMER, I.R. PEAT, *Can. J. Chem.*, 61, 2367 (1983).
- 74 W.F. REYNOLDS, A. GOMES, A. MARON, D.W. Mc INTYRE, A. TANIN, G.K. HAMER, I.R. PEAT, *Can. J. Chem.*, 61, 2376 (1983).
- 75 B. ELIASSON, U. EDLUNG, J.C.S. PERKIN II, 403 (1981).
- 76 J. BROMILOW, R.T.C. BROWNLEE, V.O. LOPEZ, R.W. TAFT, *J. Org. Chem.*, 44, 4766 (1979).
- 77 C.G. SWAIN, E.C. LUPTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4318 (1968).
- 78 W.B. SMITH, T.W PROULX, *Org. Magn. Resonance*, 8, 567 (1976).
- 79 F.H. RUSKA, H.M. HUTTON, T. SCHAEFFER, *Can. J. Chem.*, 43, 2392 (1965).
- 80 A. RABARON, J.D. DIDRY, B.S. KIRKIACHARIAN, M.M. PLAT, *Org. Magn. Resonance*, 12, 284 (1979).

- 81 G. MIYAJIMA, H. AKIYAMA, K. NISHIMOTO, *Org. Magn. Resonance*, 4, 811 (1972).
- 82 H.L. RETCOFSKY, R.A. FRIEDEL, *J. Phys. Chem.*, 72, 2619 (1968).
- 83 K.B. WIBERG, W.E. PRATT, W.F. BAILEY, *J. Org. Chem.*, 45, 4936 (1980).
- 84 W.F. BAILEY, E.A. CIOFFI, K.B. WIBERG, *J. Org. Chem.*, 46, 4219 (1981).
- 85 G.E. MACIEL, *J. Phys. Chem.*, 69, 1947 (1965).
- 86 G.W. BUCHANAN, C. REYES-ZAMORA, D.E. CLARKE, *Can. J. Chem.*, 52, 3895 (1974).
- 86b Pour un composé benzénique monosubstitué, le carbone en méta du substituant est très souvent celui qui subit la plus petite modification de son déplacement chimique. (Voir le tableau I.7).
- 87 P. PELLETIER, *Techniques numériques appliquées au calcul scientifique*, MASSON (1971).
- 88 K.J. JOHNSON, *Numerical Methods in Chemistry*, Marcel DEKKER (1980).
- 89 H. HAUT, *Mathématiques et Statistiques*, P.S.I. (1981)
- 90 S.N. DEMING, S.L. MORGAN, *Anal. Chem.*, 45, 278 A (1973).
- 91 I.P. BANGOV, *Org. Magn. Resonance*, 16, 296 (1981)
- 92 I.P. BANGOV, R. RADEGLIA, *Org. Magn. Resonance*, 21, 443 (1983).