

Received: October 1, 1985; accepted: December 28, 1985

CALCUL A PRIORI DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN DU ^{19}F . I. MODELE PREVISIONNEL ADAPTE AUX COMPOSES ALIPHATIQUES FLUORES LINEAIRES

Alain BATTAIS, Gérard BAUDUIN, Bernard BOUTEVIN et Yves PIETRASANTA

Laboratoire de Chimie Appliquée

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

8, rue de l'Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex, (FRANCE)

SUMMARY

A new empirical model for the a priori calculation of the chemical shifts in ^{19}F NMR spectroscopy for fluorinated linear aliphatic compounds is described. In contrast to previous models, it takes into account the influence of distant atoms (up to 5 bonds). Comparison between measured and calculated chemical shifts in linear saturated molecules containing hydrogen and halogen atoms shows a significantly increased accuracy for the present model with regard to that described previously. Perfluorinated linear saturated carboxylic acids are also studied using the model described.

RESUME

Nous proposons un modèle permettant le calcul a priori des déplacements chimiques en RMN du ^{19}F pour les composés aliphatiques fluorés linéaires. Par rapport aux modèles antérieurs, il tient compte de l'influence des atomes plus éloignés (jusqu'à 5 liaisons) du noyau considéré. La comparaison entre les déplacements chimiques mesurés et calculés dans des molécules linéaires saturées contenant des atomes d'hydrogène et d'halogènes montre que ce modèle est significativement plus représentatif. L'étude est étendue aux acides carboxyliques linéaires saturés perfluorés.

INTRODUCTION

Nous sommes souvent confrontés à la nécessité de déterminer par RMN du ^{19}F , la formule développée de nombreux composés fluorés. Il nous a donc paru intéressant d'apporter ici une contribution à la prévision des déplacements chimiques des atomes de fluor en fonction de leur environnement dans la molécule.

Le modèle empirique prévisionnel le plus performant a été proposé par STAHL-LARIVIERE [1]. Celle-ci décompose le déplacement chimique du noyau fluor en deux termes. Tout d'abord, un terme diamagnétique, proportionnel à sa charge, rend compte de l'environnement électronique propre du noyau. Ensuite, un terme paramagnétique P traduit l'influence des noyaux voisins. Pour le ^{19}F , la formule générale 1 permet de calculer le déplacement chimique δ par rapport à une référence donnée, dans des solvants de même nature :

$$\delta = 270 - 1,6 \cdot E - P \quad (1)$$

où δ est exprimé en 10^{-6} et E est la charge nette (toujours négative) de l'atome de fluor considéré, en 10^{-10} u.e.s.c.g.s., calculée par la méthode de SMITH et coll. [2]. P est la somme d'incrémentes correspondant à chacun des atomes, autres que le fluor concerné, liés au carbone portant le noyau considéré. Les incréments sont calculés à partir de molécules modèles. Si l'on a des résultats satisfaisants pour le proton, on trouve cependant des écarts assez importants entre la prévision et l'expérience pour les noyaux de fluor, même en tenant compte de leur large domaine de résonance. Pour le fluor, le terme diamagnétique est toujours relativement faible. C'est donc au niveau du calcul de P qu'il faut apporter une amélioration par rapport au modèle de STAHL-LARIVIERE.

MODELE PREVISIONNEL POUR LE CALCUL DE LA CONTRIBUTION PARAMAGNETIQUE P

Tandis que STAHL-LARIVIERE considère uniquement les incréments des atomes ou groupements situés sur le seul carbone portant le fluor étudié, en ce qui nous concerne, nous tenons compte de ceux qui sont séparés par cinq liaisons au plus. Par contre, nous proposons un modèle ne prenant pas en compte les incréments relatifs aux carbones de la chaîne principale de la molécule. Seuls pourront intervenir les incréments des substituants latéraux. Par ailleurs, nous adoptons la formule simplifiée :

$$\delta = 1,6 \cdot |E| + P \quad (11)$$

où δ et P sont exprimés en 10^{-6} .

Nous adoptons, pour caractériser les incréments paramagnétiques d'un substituant X, le symbole suivant :

$$\begin{matrix} \text{(C ou E)} \\ \text{(m, d ou t)} \end{matrix} P_x^n$$

Les lettres C ou E signifient respectivement que le carbone porteur du substituant considéré est soit dans la chaîne, soit en extrémité de chaîne ; m, d ou t sont employés selon que ce carbone est relié à un, deux ou trois atomes ou groupements autres que le fluor ou un carbone de la chaîne. n indique le nombre de liaisons qui séparent le noyau ^{19}F étudié du substituant x considéré ; ce terme peut prendre les valeurs de 2 à 5 incluses.

En ce qui concerne le substituant fluor, nous avons pu vérifier que son incrément paramagnétique ne dépend pas du carbone qui le porte. Pour lui, on adoptera donc l'écriture simplifiée :

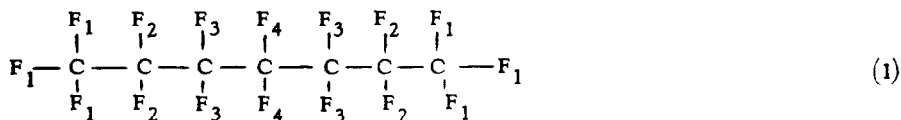
$$P_F^n$$

Ainsi, nous pouvons calculer les incréments paramagnétiques à partir de molécules modèles et des δ mesurés pour leurs atomes de fluor. Les déplacements chimiques sont pris ou ramenés à la référence interne trichlorofluorométhane. Nous adoptons la valeur moyenne de $2 \cdot 10^{-6}$ pour le terme diamagnétique (il varie expérimentalement entre 1,8 et $2,3 \cdot 10^{-6}$). Nous avons donc :

$$\delta = 2 + P \quad \text{ou} \quad P = \delta - 2 \quad (\text{III})$$

APPLICATION AUX MOLECULES LINEAIRES SATUREES COMPORTANT LES ATOMES F, H, Cl, Br et I

Considérons tout d'abord comme molécule modèle le n- perfluoroheptane 1 [3]



$$\delta (\text{en } 10^{-6}) \quad 85 \quad 129 \quad 125 \quad 124$$

Nous écrivons pour chaque atome de fluor que la somme des incréments paramagnétiques est égale au terme paramagnétique P donné par l'équation III, soit,

$$\text{pour } F_1 : 2 P_F^2 + 2 P_F^3 + 2 P_F^4 + 2 P_F^5 = 83$$

$$F_2 : P_F^2 + 5 P_F^3 + 2 P_F^4 + 2 P_F^5 = 127$$

$$F_3 : P_F^2 + 4 P_F^3 + 5 P_F^4 + 2 P_F^5 = 123$$

$$F_4 : P_F^2 + 4 P_F^3 + 4 P_F^4 + 6 P_F^5 = 122$$

La résolution de ce système de quatre équations à quatre inconnues donne les valeurs suivantes, exprimées en 10^{-6} :

$$P_F^2 = 15,4 \quad P_F^3 = 19,8 \quad P_F^4 = 5,3 \quad P_F^5 = 1,1$$

Calculons maintenant les incréments paramagnétiques du substituant H. Ceci est réalisable en utilisant les valeurs précédemment déterminées pour le fluor. Nous prenons d'abord comme molécule modèle l'hydrogène-1 n-perfluoropentane [3]

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \text{H} & & & & & & \underline{2} \\ \mathcal{J}(\text{en } 10^{-6}) & 84,5 & 128,5 & 125,5 & 131,5 & 139,5 & \end{array}$$

De la même façon que précédemment, on trouve :

$$\frac{E}{m} P_H^2 = 69,7 \quad \frac{E}{m} P_H^3 = 21,0 \quad ; \quad \frac{E}{m} P_H^4 = 2,4 \quad \text{et} \quad \frac{E}{m} P_H^5 = -0,7$$

Lorsqu'il y a deux atomes d'hydrogène en extrémité de chaîne, on peut prendre comme modèle la molécule [4]

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CF}_3 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2\text{F} & & & & & & \underline{3} \\ \mathcal{J}(\text{en } 10^{-6}) & 85 & 128 & 244,2 & & & \end{array}$$

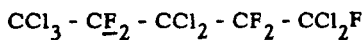
On trouve de la même façon :

$$\frac{E}{d} P_H^2 = 93,3 \quad ; \quad \frac{E}{d} P_H^3 = 15,7 \quad \text{et} \quad \frac{E}{d} P_H^4 = 3,7$$

Par extrapolation de ces valeurs et par analogie avec la variation des incréments $\frac{E}{m} P_H$, on adopte la valeur $\frac{E}{d} P_H^5 = 1,5$.

Le tableau 1 indique l'ensemble des molécules modèles que nous avons utilisées pour calculer les divers incréments paramagnétiques. Leurs valeurs sont données dans le tableau 2.

Pour comparer le modèle de STAHL-LARIVIERE et celui que nous proposons, nous avons pris les molécules dont le spectre de RMN du ^{19}F est donné dans la littérature, et nous avons évalué les déplacements chimiques par les deux méthodes de calcul. Le terme diamagnétique a toujours été pris égal à $2 \cdot 10^{-6}$. Par exemple, pour la molécule :



le déplacement chimique des atomes de fluor soulignés est donné par :

$$2 + P_F^2 + 3 \frac{E}{t} P_{\text{Cl}}^3 + 2 \frac{C}{d} P_{\text{Cl}}^3 + 2 P_F^4 + P_F^5 + 2 \frac{E}{d} P_{\text{Cl}}^5 = 98,2$$

et selon STAHL-LARIVIERE

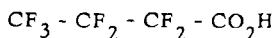
$$270 + 2 - 2 P_C - P_F = 104,2 \quad (\text{avec } P_C = 46,9 \text{ et } P_F = 74,0)$$

La valeur mesurée est de 97,2. Les tableaux 3 à 7 présentent les résultats obtenus pour l'ensemble des noyaux. Dans tous les tableaux, $\Delta \delta_1$ représente la différence $\delta_{\text{calculée}} - \delta_{\text{expérimental}}$ par la méthode que nous proposons et $\Delta \delta_2$ la différence obtenue selon STAHL-LARIVIERE. De plus, le noyau fluor souligné est celui qui est pris en considération.

Les valeurs de $\Delta \delta_1$ et $\Delta \delta_2$ sont comparées par les méthodes statistiques habituelles. La moyenne des $\Delta \delta_1$ est de 0,38 et l'écart-type est estimé à 6,11. Pour $\Delta \delta_2$, les valeurs sont respectivement de - 6,4 et 15,0. L'analyse statistique montre de plus que les moyennes sont statistiquement différentes avec une probabilité de 95 % dans les tests de DARMOIS, STUDENT-FISCHER et COCHRAN. Par ailleurs, la moyenne des écarts n'est pas statistiquement différente de 0 (avec une probabilité de 95 %) pour le modèle que nous proposons, tandis que la probabilité pour que l'autre modèle conduise à une moyenne des écarts nulle est inférieure à 5 %. Enfin, les variances des deux séries d'écarts sont statistiquement différentes (avec une probabilité de 95 %), la méthode la plus fiable correspond au modèle que nous proposons dans ce mémoire.

APPLICATION AUX ACIDES CARBOXYLIQUES LINEAIRES SATURES PERFLUORES

Le modèle que nous proposons est facilement adaptable aux acides carboxyliques linéaires saturés perfluorés, d'autant plus que, pour les molécules connues la fonction acide se trouve toujours en extrémité de chaîne. Nous considérons la fonction carboxylique comme un substituant particulier. Dans une molécule perfluorée linéaire, le carbone portant la fonction carboxylique est toujours monosubstitué. Ainsi, nous noterons les incréments paramagnétiques correspondants $P^n_{CO_2H}$ au lieu de $^E P^n_m CO_2H$. Ces incréments sont calculés à partir de la molécule modèle [21]



(en 10^{-6}) 83,5 128,4 121,3

A partir de ces données, on peut calculer 3 incréments paramagnétiques pour le substituant acide carboxylique (Tableau 8).

Pour les calculs ultérieurs, nous négligeons l'influence d'un acide carboxylique distant de plus de 4 liaisons du noyau fluor considéré. Dans les tableaux 9 et 10, nous comparons les écarts obtenus entre les déplacements chimiques expérimentaux et calculés, selon le modèle proposé ($\Delta \delta_1$) et selon le modèle de STAHL-LARIVIERE ($\Delta \delta_2$). Pour le premier la moyenne des écarts (- 0,9) n'est pas statistiquement différente de 0 avec une probabilité de 95 %. La probabilité pour que la moyenne des $\Delta \delta_2$ (- 12,2) soit nulle est inférieure à 5 %. L'écart-type estimé du modèle proposé (3,3) est significativement plus petit que celui du modèle STAHL-LARIVIERE (7,7) avec une probabilité de 95 %.

CONCLUSION

Le déplacement chimique en RMN du noyau ^{19}F est essentiellement dû à l'environnement lointain du noyau, plus encore qu'à son environnement électronique propre. De par sa très forte électronégativité, le fluor porte toujours, dans les molécules organiques, une charge négative importante qui varie relativement peu lorsqu'on passe d'une molécule à une autre. Le terme diamagnétique, qui intervient dans le calcul du déplacement chimique est donc à la fois relativement faible et pratiquement constant. Le terme paramagnétique, qui traduit l'influence des atomes voisins, est largement prépondérant. L'expérience montre que cette influence met en cause des atomes distants de 5 liaisons de l'atome de fluor concerné. Ainsi, si le modèle de STAHL-LARIVIERE est intéressant pour une approche qualitative, il est nécessaire de recourir à un modèle plus élaboré pour prévoir les déplacements chimiques du ^{19}F avec une précision suffisante.

TABLEAU 1

Molécules modèles utilisées pour calculer les incréments paramagnétiques
des atomes H, Cl, Br et I

Molécule modèle	Référence bibliographique
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$	(3)
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$	(4)
CF_3CH_3	(5)
$\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	(6)
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	(4)
$\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_3$	(7)
$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHFCH}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$	(8)
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$	(3)
$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$	(9)
$\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	(10)
$\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFCl}_2$	(11)
$\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{CFCl}_2$	(9)
$\text{CF}_3\text{CFClCCl}_2\text{CF}_3$	(12)
$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	(4)
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Br}$	(3)
$\text{CF}_2\text{BrCFBr}_2$	(13)
$\text{CF}_3\text{CFBrCF}_3$	(14)
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$	(14)
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFICF}_3$	(15)
$\text{CF}_3\text{CFICF}_3$	(14)
CF_3CHIF	(16)

TABLEAU 2

Incréments paramagnétiques pour les atomes F, H, Cl, Br et I

Incrément en 10^{-6}	n	2	3	4	5
P_F^n		15,4	19,8	5,3	1,1
E_{mH}^n		69,7	21,0	2,4	- 0,7
E_{dH}^n		93,3	15,7	3,7	1,5*
E_{tH}^n		--	10,1	4,8*	3,5*
C_{mH}^n		100,0	9,0	3,2	0,8
C_{dH}^n		--	11,3*	3,5	0,4*
E_{mCl}^n		- 3,6	7,8	- 3,8	- 5,5
E_{dCl}^n		6,8	12,8	3,1	0,2
E_{tCl}^n		--	13,9	2,7	0,5
C_{mCl}^n		24,2	12,5	4,0	ind.
C_{dCl}^n		--	13,5	3,7	- 6,0
E_{mBr}^n		- 5,0	11,2	2,3	1,4
E_{dBr}^n		5,7	10,6	0,9*	0,1*
E_{tBr}^n		--	23,4	2,5	- 5,5
C_{mBr}^n		23,1	9,7	1,6*	- 3,0*
E_{mI}^n		- 13,1	1,2	- 3,8	- 4,5
E_{dI}^n		20,1	16,6	- 0,3	- 0,8*
E_{tI}^n		--	16,5	2,6	- 5,4
C_{mI}^n		26,7	6,7	- 5,4	ind

* : valeurs estimées par extrapolation

ind. : valeurs indéterminées

TABLEAU 3

Comparaison entre les deux modèles de calcul des déplacements chimiques pour les molécules saturées à 3 atomes de carbone comportant le groupement CF_3

Molécule	Référence bibliographique	$\delta_{\text{expérimental}}$ en 10^{-6}	$\Delta \delta_1$	$\Delta \delta_2$
$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_1$	(8)	144,8	+ 9,1	- 25,1
$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_1$	(8)	66,0	- 1,9	+ 11,1
$\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{I}$	(8)	193,0	+ 5,1	+ 4,7
$\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{I}$	(8)	80,0	- 6,2	- 2,9
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	(11)	70,0	- 0,7	- 9,6
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	(11)	125,6	- 1,4	- 1,9
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	(11)	80,9	- 1,7	- 3,8
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_3$	(11)	131,5	+ 4,7	+ 11,7
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_3$	(11)	83,0	+ 5,3	- 5,9
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_2$	(18)	81,5	+ 5,3	- 4,4
$\text{CF}_3\text{-CHCl-CF}_3$	(4)	70,8	+ 2,7	+ 6,3
$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$	(4)	64,3	+ 7,0	+ 12,8
$\text{CF}_3\text{-CFI-CF}_2\text{Cl}$	(14)	63,0	- 6,8	- 2,6
$\text{CF}_3\text{-CFI-CF}_2\text{Cl}$	(14)	115,7	+ 19,8	- 23,4
$\text{CF}_3\text{-CFI-CF}_2\text{Cl}$	(14)	71,3	- 5,2	+ 5,8

TABLEAU 4

Comparaison entre les deux modèles de calcul des déplacements chimiques pour les molécules saturées à 3 atomes de carbone ne comportant pas le groupement CF_3

Molécule	Référence bibliographique	δ expérimental en 10^{-6}	$\Delta\delta_1$	$\Delta\delta_2$
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CFHBr}$	(4)	160,2	- 6,6	- 28,3
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CFHBr}$	(4)	132,0	- 7,9	- 27,8
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CFHBr}$	(4)	136,7	- 0,1	+ 14,4
$\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{F}$	(4)	239,6	- 4,6	- 14,5
$\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{F}$	(4)	122,2	- 6,2	- 18,0
$\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{F}$	(4)	70,4	- 4,3	- 10,0
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CHFCl}$	(4)	156,8	- 2,1	- 22,4
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CHFCl}$	(4)	134,0	- 7,7	- 29,8
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CHFCl}$	(4)	137,7	+ 1,1	+ 13,4
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{F}$	(4)	245,0	- 3,8	- 19,9
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{F}$	(4)	128,5	+ 0,7	- 24,3
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{F}$	(4)	139,2	- 2,4	+ 11,9
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$	(4)	139,3	+ 0,4	+ 11,8
$\text{CF}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$	(4)	135,8	+ 2,8	- 31,6
$\text{CCl}_3-\text{CF}_2-\text{CCl}_3$	(19)	98,6	+ 2,2	+ 5,6
$\text{CCl}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CFCl}_2$	(20)	66,5	- 1,1	- 22,8
$\text{CCl}_2\text{H}-\text{CF}_2-\text{CFCl}_2$	(20)	112,3	- 11,6	- 8,1

TABLEAU 5

Comparaison entre les deux modèles de calcul des déplacements chimiques pour les molécules saturées à 4 atomes de carbone

Molécule	Référence bibliographique	δ expérimental en 10^{-6}	$\Delta\delta_1$	$\Delta\delta_2$
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	(3)	119,5	- 12,5	- 15,3
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	(3)	128,5	+ 0,2	- 4,8
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	(3)	84,5	+ 6,0	- 7,4
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{I}$	(3)	110,5	- 0,9	- 6,3
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{I}$	(3)	128,5	+ 0,1	- 4,8
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{I}$	(3)	84,5	+ 0,1	- 7,4
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$	(21)	109,5	+ 5,1	- 5,3
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$	(21)	119,5	+ 5,0	+ 4,2
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$	(21)	83,5	+ 1,0	- 6,4
$\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CHF}_2$	(22)	140,0	- 1,2	+ 11,1
$\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CHF}_2$	(22)	131,5	- 0,9	- 27,3
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_3$	(23)	83,5	+ 2,8	- 6,4
$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_3$	(23)	129,1	+ 3,2	- 5,4
$\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl}_2$	(24)	66,4	- 0,5	- 22,7
$\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl}_2$	(24)	103,9	+ 1,8	+ 0,3
$\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl}_2$	(24)	74,5	- 2,6	+ 2,6
$\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$	(24)	98,3	+ 3,7	+ 5,9
$\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$	(24)	75,0	- 3,1	+ 2,1

TABLEAU 6

Comparaison entre les deux modèles de calcul des déplacements chimiques pour les molécules saturées à 5 atomes de carbone

Molécule	Référence bibliographique	δ expérimental en 10^{-6}	$\Delta\delta_1$	$\Delta\delta_2$
$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF-CH}_2\text{-CHF}$	(8)	143,0	+ 4,3	- 23,3
$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF-CH}_2\text{-CHF}$	(8)	148,5	+ 23,3	+ 29,7
$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF-CH}_2\text{-CHF}$	(8)	66,0	- 1,3	+ 11,1
$\text{CH}_2\text{F-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	(6)	219,0	0	+ 6,1
$\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl}_2$	(17)	64,1	+ 0,7	- 20,4
$\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl}_2$	(17)	103,4	- 1,5	+ 0,8
$\text{CCl}_3\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$	(19)	97,2	+ 1,0	+ 7,0
$\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$	(17)	97,7	+ 0,5	+ 6,5
$\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$	(17)	102,8	- 0,9	+ 1,4
$\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$	(17)	65,1	- 0,3	- 21,4

TABLEAU 7

Comparaison entre les deux modèles de calcul des déplacements chimiques pour les molécules saturées à plus de 6 atomes de C

Molécule	Référence Bibliographique	δ expérimental en 10^{-6}	$\Delta \delta_1$	$\Delta \delta_2$
$\text{CHF-CH}_2\text{-CHF-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$	(8)	140,5	+ 6,8	- 20,8
$\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	(10)	98,7	+ 10,1	+ 5,5
$\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	(10)	94,3	+ 17,3	+ 9,9
$\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	(10)	103,0	0	+ 1,2
$\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	(10)	66,7	- 0,5	- 6,3
$\text{CF}_3\text{-CFI-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$	(15)	139,1	+ 0,4	+ 12,0
$\text{CF}_3\text{-CFI-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$	(15)	131,3	- 0,9	- 27,1
$\text{CF}_3\text{-CFI-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$	(15)	124,8	- 2,4	- 20,6
$\text{CF}_3\text{-CFI-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$	(15)	123,5	- 2,1	- 19,3
$\text{CF}_3\text{-CFI-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$	(15)	123,1	- 10,5	- 18,9
$\text{CF}_3\text{-CFI-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$	(15)	108,7	+ 3,5	- 4,5
$\text{CF}_3\text{-CFI-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$	(15)	148,9	- 8,4	- 56,6
$\text{CF}_3\text{-CFI-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{H}$	(15)	74,7	- 2,6	+ 2,4

TABLEAU 8

Incréments paramagnétiques pour le groupement acide carboxylique

n	2	3	4
$P^n_{CO_2H} \cdot 10^6$	48,4	12,0	0,5

TABLEAU 9

Comparaison entre les deux modèles de calcul des déplacements pour les acides carboxyliques linéaires perfluorés à moins de 6 atomes de carbone

Molécule	Référence Bibliographique	$\delta_{\text{expérimental}}$ en 10^{-6}	$\Delta\delta_1$	$\Delta\delta_2$
CF_3CO_2H	(25)	78,5	+ 2,7	- 1,4
$CF_3CF_2CO_2H$	(26)	124,7	+ 0,5	- 1,0
$CF_3CF_2CO_2H$	(26)	86,0	- 1,6	- 8,9
$CF_3CF_2CF_2CO_2H$	(21)	122,4	- 1,1	- 18,2
$CF_3CF_2CF_2CO_2H$	(21)	129,9	- 1,5	- 6,2
$CF_3CF_2CF_2CO_2H$	(21)	83,5	0	- 6,4
$CF_3CF_2CF_2CF_2CO_2H$	(27)	125,2	- 5,9	- 21,0
$CF_3CF_2CF_2CF_2CO_2H$	(27)	121,5	+ 3,0	- 17,3
$CF_3CF_2CF_2CF_2CO_2H$	(27)	128,7	- 1,2	- 5,0
$CF_3CF_2CF_2CF_2CO_2H$	(27)	83,5	+ 1,7	- 6,4

TABLEAU 10

Comparaison entre les deux modèles de calcul des déplacements chimiques pour les acides carboxyliques linéaires perfluorés à plus de 5 atomes de carbone

MOLECULE	Référence Bibliographique	δ expérimental en 10 ⁻⁶	$\Delta \delta_1$	$\Delta \delta_2$
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CO ₂ H	(27)	125,2	- 7,0	- 21,0
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CO ₂ H	(27)	126,3	- 3,8	- 22,1
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CO ₂ H	(27)	121,5	+ 2,1	- 17,3
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CO ₂ H	(27)	128,7	+ 0,5	- 5,0
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CO ₂ H	(27)	83,5	+ 1,7	- 6,4
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CO ₂ H	(27)	125,2	- 7,0	- 21,0
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CO ₂ H	(27)	126,3	- 4,9	- 22,1
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CO ₂ H	(27)	124,2	- 3,1	- 20,0
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CO ₂ H	(27)	121,5	+ 3,8	- 17,3
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CO ₂ H	(27)	128,7	+ 0,5	- 5,0
CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CO ₂ H	(27)	83,5	+ 1,7	- 6,4

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.Stahl-Larivière, *Org.Magn.Res.*, 6 (3) (1974) 170.
- 2 R.P.Smith,T.Ree,J.L.Magee et H.Eyring, *J.Am.Chem.Soc.*,73 (1951) 2263.
- 3 G.V.D.Tiers, *J.Am.Chem.Soc.*, 78 (1956) 2914.
- 4 D.D.Elleman,L.C.Brown et D.Williams, *J.Mol.Spect.*, 7 (1961) 322.
- 5 J.Feeney,L.H.Sutcliffe et S.M.Walker, *Mol.Phys.*, 11 (1966) 117.
- 6 G.Filipovich et G.V.D.Tiers, *J.Phys.Chem.*, 63 (1959) 761.
- 7 S.Andreades, *J.Am.Chem.Soc.*, 86 (1964) 2003.
- 8 T.J.Dougherty, *J.Am.Chem.Soc.*, 86 (1964) 460.
- 9 W.L.G.Gent, *Quarterly reviews*, 2 (1948) 383.
- 10 A.E.Platt et B.Tittle, *J.Chem.Soc.(C)*, (1967) 1151.
- 11 H.F.White, *Anal.Chem.*, 38 (1966) 625.
- 12 T.S.Smith et E.A.Smith, *J.Phys.Chem.*, 63 (1959) 1701.
- 13 R.A.Newmark et C.H.Sederholm, *J.Chem.Phys.* 43 (1965) 602.
- 14 J.W.Emsley,J.Feeney et L.H.Sutcliffe, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 7, Pergamon Press, New York (1971).
- 15 C.G.Krespan, *J.Org.Chem.*, 27 (1962) 1813.
- 16 E.R.Bissel et D.B.Fields, *J.Org.Chem.*, 29 (1964) 249.
- 17 B.Boutevin, résultats non publiés.
- 18 G.A.Olah,R.D.Chambers et M.B.Comisarow, *J.Am.Chem.Soc.*, 89 (1967) 1268.
- 19 B.Boutevin,J.Cals et Y.Pietrasanta, *Tetrahedron Letters*, 12 (1974) 939.
- 20 A.Battais,B.Boutevin,L.Cot,W.Granier et Y.Pietrasanta, *J.Fluorine Chem.* 12 (1979) 531.
- 21 W.A.Sheppard et E.L.Muetterties, *J.Org.Chem.*, 25 (1960) 180.
- 22 J.B.Hynes,B.C.Bishop et L.A.Bigelow, *Inorg.Chem.* 6 (1967) 418.
- 23 D.D.Elleman,L.C.Brown et D.Williams, *J.Mol.Spect.*, 7 (1961) 307.
- 24 B.Boutevin,Y.Pietrasanta et A.Sideris, *European Polym.J.*, 12 (1976) 283.
- 25 N.Muller et D.T.Carr, *J.Phys.Chem.*, 67 (1963) 112.
- 26 D.P.Graham et W.B.McCormack, *J.Org.Chem.*, 31 (1966) 958.
- 27 A.Battais,B.Boutevin,Y.Pietrasanta et P.Sierra, *J.Fluorine Chem.*, 19 (1981) 35.